



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101682085 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

(21) 申请号 200880009193. X

(22) 申请日 2008. 03. 20

(30) 优先权数据

2007901466 2007. 03. 20 AU

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/AU2008/000405 2008. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/113133 EN 2008. 09. 25

(73) 专利权人 科学和工业研究组织协会

地址 澳大利亚坎贝尔

专利权人 古河电池有限公司

(72) 发明人 兰·特鲁·莱姆 古河竣 高田俊道

门也大介 加内彻哉

(74) 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公

司 11234

代理人 万学堂

(51) Int. Cl.

H01M 10/06(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

B60C 11/18(2006. 01)

H01M 4/14(2006. 01)

H01M 10/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1848494 A, 2006. 10. 18, 全文.

US 2006/0269801 A1, 2006. 11. 30, 全文.

审查员 刘颖

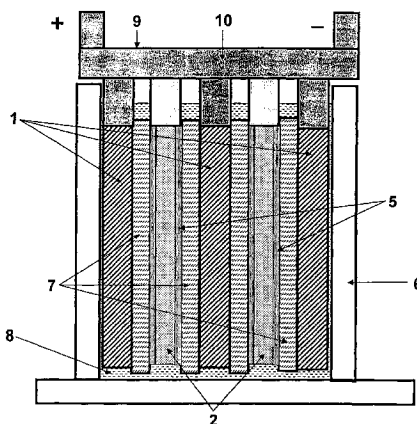
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

优选的能量储存装置

(57) 摘要

一种铅-酸电池组,包括:-至少一个负电极,其包括铅基电池组电极材料,和至少一个覆盖所述铅基电池组电极材料的电容器材料的区域,每个电极电连接到该电池组的一外接线端,和-至少一个正二氧化铅基的电池组电极,每个正电极电连接到该电池组的一第二外接线端,-隔开相对电极的隔板-注满至少电极与隔板的间隔的电解液,其中覆盖铅基电池组电极材料的电容器材料包含重量为20-65%的高电导率含碳材料,30-70%的高特殊表面区域含碳材料,至少0.1%的铅以及粘合剂。



CN 101682085 B

1. 一种铅-酸电池组,包括:

- 至少一个负电极,其包括铅基电池组电极材料,和至少一个电容器材料的区域,该区域覆盖所述铅基电池组电极材料,每个电极电连接到该电池组的一外接线端,和

- 至少一个正电极,该正电极为二氧化铅基的电池组电极,每个正电极电连接到该电池组的一第二外接线端,

- 隔开相对电极的隔板

- 注满至少电极与隔板的间隔的电解液

其中覆盖铅基电池组电极材料的电容器材料包含重量为 20-65% 的高电导率含碳材料,其中所述高电导率含碳材料选自由碳黑、石墨、碳纳米管、汽相生成的纤维或晶须、石墨纤维,及其混合物所组成的组;30-70% 的高比表面积含碳材料,其中所述高比表面积含碳材料选自由活性炭、碳纳米颗粒、包括碳纳米管的纳米碳、中孔碳及其混合物组成的组,所述高比表面积为 $1000-3000\text{m}^2/\text{g}$;至少 0.1% 的铅,以及粘合剂,其中每个负电极的所述电容器材料构成所述铅基电池组电极材料的重量的 1% -15%。

2. 根据权利要求 1 所述的铅-酸电池组,其中所述粘合剂的重量为 1 与 30% 之间。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中所述电容器材料进一步包括纤维加强材料,其重量 $\leq 10\%$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中所述电容器材料包括 21-65% 的高电导率含碳材料,35-65% 的高比表面积含碳材料,3-40% 的铅,5-20% 的粘合剂以及 2-10% 的纤维加强材料。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中一层电容器材料覆盖面对一正电极的铅基电池组电极材料的所有表面区域。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中每个所述负电极各自包括一集电器,其两面均用铅基电池组电极材料涂覆,以及一层电容器材料,其覆盖与一正电极相对的铅基电池组电极材料的每个表面。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中覆盖所述铅基电池组电极材料的电容器材料具有 50-90% 之间的孔隙率。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中所述电解液由包含 0.01-0.3mol/L 的铝离子或 5-50g/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的硫酸水溶液组成。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其中所述正电极包括一正集电器,其由包含 0.005-0.015% 重量的钡、0.03-0.08% 重量的钙、0.4-2.2% 重量的锡,以及铅的铅合金形成。

10. 根据权利要求 9 所述的铅-酸电池组,其中铅构成该合金材料的剩余成分。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其为一阀调节的铅-酸电池组。

12. 根据权利要求 11 所述的铅-酸电池组,在相邻电极之间进一步包括吸收性玻璃微纤维或缓冲玻璃垫隔板。

13. 根据权利要求 11 所述的铅-酸电池组,其中所述电池组在所述电极上具有 20 至 100kPa 之间的压力。

14. 根据权利要求 11 所述的铅-酸电池组,其可在 95-50% SoC 之间工作。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的铅-酸电池组,其为一注满电解液型铅-酸电池组。

16. 根据权利要求 15 所述的铅-酸电池组,其中该电池组在所述电极上具有 5 至 45kPa 之间的压力。

17. 根据权利要求 15 所述的铅-酸电池组,其中隔开相对电极的隔板为多孔聚合物隔板。

18. 根据权利要求 17 所述的铅-酸电池组,其中所述多孔聚合物隔板进一步包括非编织的纤维性材料加固物。

19. 根据权利要求 15 所述的铅-酸电池组,其可在 98-80% SoC 之间工作。

20. 一种汽车,其包括权利要求 15 所述的铅-酸电池组、一内燃机引擎以及一交流发电机。

优选的能量储存装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能量储存装置,包括例如铅-酸电池组的电池组。

背景技术

[0002] 对几乎完全不依赖化石燃料的车辆的开发和使用的要求正在增加,以防止城市环境的空气污染,并减少化石燃料有限供应的全球消耗。这样的车辆分为三类:燃料-电池组车辆(FCVs)、电动车辆(EVs)以及混合电动车辆(HEVs)。存在几种类型的混合电动车辆,即微混合、轻混合、中混合以及全混合。混合电动车辆的电池组电压增加的顺序是:微混合 12V,轻混合 36V,中混合 144V 和全混合超过 200V。另一方面,电池组容量减少的顺序是:微混合 50-60Ah,轻混合 15-20Ah,中混合 6-8Ah 和全混合 6Ah。

[0003] 电动车辆和混合电动车辆可使用多种不同的电池组类型,包括铅-酸电池组。微混合与轻混合电动车辆可由于低成本而主要使用铅-酸电池组。混合电动车辆依靠内燃机和供能电池组的结合。混合电动车辆在现有的内燃机引擎汽车的基础上提供一些优点,包括更多使用电产生的能量,达到更低的排放和更少的燃料消耗。

[0004] 在用于至少部分依赖电能的车辆的新型电池组和能量网络的开发已取得很大进展的同时,在这些车辆中所使用的电池组仍然存在一些问题。

[0005] 在所有这些电池组中,根据在车辆工作过程中,不同阶段电流从电池组抽取和向电池组充入,而对电池组有不同的要求。在车辆应用的情况下,作为一个例子,需要从电池组的更高的放电率,以使电动车辆能够加速,或者混合电动车辆引擎起动的加速。更高的电池组充电率与再生制动相关。在这样的高速应用中(以及在电池组的高充电应用中),电池组优选需要能够在 一分钟或更多的时间内提供高放电率。

[0006] 在铅-酸电池组使用的场合,特别是在混合电动车辆中,电池组的高充放电速度造成在负极板表面上硫酸铅层的形成,以及在负极板和正极板上产生氢/氧。这主要由于电池组上需要高电流而产生。这些电池组通常工作的局部充电状态条件(PSoC)是:电动车辆 20-100%,中混合电动车辆和全混合电动车辆 40-70%,微混合电动车辆和轻混合电动车辆 70-90%。这是个高速局部充电状态(HRPSoC)。在模拟的HRPSoC负载下,例如混合电动车辆运行情况下,铅-酸电池组过早失效,主要由于在负极板表面上硫酸铅的持续积聚。这由于硫酸铅在从再生制动或从引擎充电的过程中不能有效转回为海绵铅而发生。最终,这层硫酸铅所发展的程度使得极板的有效表面区域显著减小,极板无法再传递汽车所需的更高的电流。这严重降低了电池组的潜在寿命。

[0007] 在其他技术领域,提供选择性的电池组类型是有利的,所述电池组类型具有更高的寿命和性能,同时适合电池组的不同能量要求。

[0008] 因此,存在改进电池组的需要,例如铅-酸电池组,其对比目前的电池组具有改进的寿命和/或改进的总体性能。也存在根据容量和寿命的平衡,识别可修改以改进性能的电池组部件的需要。

发明内容

[0009] 根据一个方面,提供一种铅-酸电池组,包括:

[0010] - 至少一个负电极,其包括铅基电池组电极材料和至少一个覆盖在所述铅基电池组电极材料上面的电容器材料区域,每个电极与一电池组的外部接线端电连接,

[0011] - 至少一个基于电池组电极的阳性二氧化铅,每个正电极与电池组的第二外部接线端电连接,

[0012] - 分隔面对应的电极的隔板,以及

[0013] - 填充至少电极与隔板的空间的电解液,

[0014] 其中,覆盖铅基电池组电极材料的电容器材料包括重量为 20-65% 的高电传导性碳质材料、30-70% 的高特殊表面区域碳质材料、铅以及粘合剂。

[0015] 优选电容器材料中的铅含量至少为重量的 0.1%。

[0016] 优选粘合剂的量为重量的 1-30% 之间,优选为重量的 5 至 20% 之间。

[0017] 电容器材料可进一步包括纤维加强材料,其量为重量的 0 至 10%。

[0018] 根据一个实施例,电容器材料包含 21-65% 的高电传导性碳质材料、35-65% 的高特殊表面区域碳质材料、3-40% 的铅、5-20% 的粘合剂以及 2-10% 的纤维加强材料。

[0019] 已经发现层状结构提供电池组最佳的工作状态,特别是采用上述的电容器材料中的碳质材料的量。而且,已经发现每个负电极的电容器材料应该由重量为 1-15% 的负电池组电极材料组成。低于 1% 对于该装置的最小性能要求是不足的。已经发现,高于 10% 即达到饱和,使得重量的进一步增加不能增加性能。然而,除了成本和重量的考虑,电容器材料的质量的高于 10% 的增加直到大约 15% 的水平是可接受的。

[0020] 已经发现,层状结构提供通过与铅电池组材料和碳质电容器材料的反应形成的电容器材料与电池组材料之间的粘着界面的实质区域,导致电极的机械强度增强以及电阻减小。连同这些有益的效果,在电容器材料中的更大的铅含量在工作过程中从直接接触电容器材料的电池组材料传递,其控制潜在足以抑制电液泡的电极。

[0021] 已经发现,对于大多数有效操作,一层电容器材料覆盖面对一正电极的负电极的全部有效区域。通常,铅-酸电池组中的负电极包括一集电器(其可以栅的形式),其两面均涂以铅基电池组电极材料。尽管仅负电极的部分或单面可被电容器材料覆盖,但优选负电极包括涂以铅-酸电池组材料,以及一层覆盖铅-酸电池组材料的与正电极相对的每一面的电容器材料的集电器。

[0022] 注意到在生产过程中,在电容器材料应用到用负电池组电极材料涂覆的负电极上之前,此电极可形成或未形成。

[0023] 优选地,覆盖铅基电池组电极材料的电容器材料具有 50-90% 的孔隙率。

[0024] 根据一个实施例,通常正电极包括一正集电器(其可以栅的形式),其由铅合金形成。优选铅合金包含重量为 0.005-0.015% 的钡、重量为 0.03-0.08% 的钙、重量为 0.4-2.2% 的锡,以及铅。优选铅构成合金材料的剩余。此合金材料最合适,因其对于所要求类型的电池组具有高的抗腐蚀性。

[0025] 该电池组可以是阀控制铅-酸电池组。优选在此电池组类型中,电池组在相邻电极之间包含吸收性玻璃微纤维或缓冲玻璃垫(AGM)隔板。而且,此阀控制铅-酸电池组优选在电极上具有 20 至 100kPa 的压力。

[0026] 当为阀控制铅酸型电池组时,这优选在 95-60%之间的充电状态 (SoC) 工作,但其可在 95-30% SoC 之间。

[0027] 该电池组可以是注满电解液型。在此情况下,优选电极上的压力在 5 至 45kPa 之间。在此实施例中,优选例如多孔聚乙烯膜隔板的多孔聚合物隔板设置在相邻的正、负电极之间。该多孔聚乙烯隔板可任选进一步包括拆开的纤维材料加强。

[0028] 当为注满电解液型电池组时,优选工作在 98-80% SoC 之间。在汽车应用中,车辆优选包含注满电解液电池组、内燃机引擎和交流发电机,并将电提供给车辆用于怠速、停车以及起动操作。

[0029] 优选地,该铅-酸电池组包含一正、负电极的转换系列。

附图说明

[0030] 图 1 为根据本发明一实施例的铅-酸电池组的示意性侧视图。

[0031] 图 2 为图 1 所示铅-酸电池组的示意性俯视图。

具体实施方式

[0032] 现将参照优选实施例对本发明进行进一步详细的描述。

[0033] 为避免任何疑问,除了上下文要求,否则由于表达语言或必要的暗示的缘故,单词“包含”或其变形用于包括的含义,即说明所述特征的存在,但不排除本发明的不同实施例中其他特征的存在或增加。

[0034] 普通特征

[0035] 术语“铅-酸电池组”用作其最宽的意思,以包含任何包括一个或多个铅-酸电池组的单位。

[0036] 所述的铅-酸电池组包含至少一个负电极,该负电极包括一铅基电池组电极材料涂层和至少一个电容器材料的覆盖区域,以及至少一个二氧化铅基的正电极。

[0037] 电极结构

[0038] 电极通常包含一集电器(或称栅或极板),带有活性电池组电极材料用于其上。该活性电池组电极材料最通常以糊的形式应用在集电器上,在本说明书中,术语糊应用于所有这样的包含以任何方式应用到集电器上的混合物的活性材料。应用于上下文中电极的术语“基于”是指活性电极材料。此术语的使用是为了避免暗示电极完全由活性材料形成,而实际情况不是这样。该术语还意在表明,给定电极的活性材料可包含不同于所明确提到的活性材料的添加剂或材料。

[0039] 电极

[0040] 负电极和正电极(早于电容器材料的应用)可以是任何适合用于铅-酸电池组的布置或类型。通常,这样的电极是以集电器或金属栅(通常由铅或铅合金制成)的形式,其支撑粘到栅上的电化学活性材料(铅或二氧化铅)。用糊粘帖的操作在本领域是已知的。应注意到的是,电池组形成之前,活性材料不能为活性形式(即其不能以金属或其氧化物的形式)。因此,所述术语包括那些在电池组形成时转化成铅金属或二氧化铅的那些其他形式。

[0041] 集电器(栅)合金

[0042] 该装置的寿命主要由正电极控制,其基层可暴露于潜在腐蚀。腐蚀导致内阻增加,栅的增大或蠕变,其导致电池组缺陷或该装置失去完整性,并最终破坏电极的结构。

[0043] 为了避免这些问题,已经发现,最好使用以下合金用于正电极集电器或栅:0.05-0.08%的钙,1-2%的锡,钡任选,其余为铅(以重量计)。

[0044] 负电极集电器或栅优选包括:重量为0.06-0.12%的钙,重量为0-1%的锡,其余为铅,或1-2%的锡,其余为铅,或只有铅。

[0045] 电容器材料

[0046] 电容器材料应用于负电极的至少一个区域,覆盖负电池组电极材料。电容器电极材料通常用作糊,其包括液体(水或有机的)中的电容器材料成分。

[0047] 电容器材料包括一高的比表面积(SSA)含碳材料,其重量为30-70%。这些高的比表面积含碳电容器材料包括活性碳、碳纳米颗粒、包括碳纳米管(CNT)的纳米碳、中孔碳及其混合物。比表面积在1000-3000m²/g之间,优选1000-2500m²/g。通常,由于成本原因,通常不是导体的活性碳,是个方便的来源。

[0048] 存在于电容器材料中的该高电传导性的含碳材料,其重量在20-65%之间,其包括炭黑、石墨、碳纳米管(CNT)、汽相生成的纤维或晶须、石墨纤维,及其混合物。炭黑是粉末形式的碳元素,并通过一系列的工艺制成,任何这样的炭黑均可使用。不同碳黑的例子包括乙炔黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法碳黑,其表面区域小于1000m²/g,远小于活性碳的。

[0049] 然而,一些如CNT的毫微碳在大约1000m²/g的相当大的表面区域都是有传导性的,在此情况下,这样的碳可作为上述两种类型的含碳材料的一体来工作。

[0050] 电容器碳材料总体上在化学上是碳,包括杂质和外来元素和基用于有意的修改。典型的例子是在活性碳表面的功能基和在碳黑颗粒中的硼,它们可能是有用的。

[0051] 碳黑的典型颗粒尺寸是10-400nm,尽管它们倾向于形成大约100-800nm尺寸的聚集体。

[0052] 电容器材料典型地进一步包括粘合剂。任何现有技术中已知的粘合剂都能用,例如苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、氯丁二烯橡胶、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二乙烯的氟化物(PVDF)、氯丁(二烯)橡胶和羧甲基纤维素(CMC),或者其混合物。该粘合剂适合用于重量为1-30%的电容器混合物,优选重量为5-20%。

[0053] 电容器材料还可包括一纤维加强材料(FRM)。优选纤维加强材料的纵横比为20-500。适合的材料包括塑料纤维,例如聚酯纤维(PE)、聚乙烯 terephthalate(PET)、聚丙烯、聚丙烯腈,也包括碳或石墨纤维和汽生成晶须。这些纤维直径可在1-30 μm之间,长度在0.05-2mm之间。他们适合构成重量为0-10%的电容器材料。

[0054] 电容器材料进一步包括铅,优选至少0.1%的含量,优选3-40%能控制负电压。通过电极的电压变化,铅成分或者在金属状态,或者作为化合物在氧化状态,带有补偿离子例如硫酸盐,以微粒形式和/或吸收在碳表面上。

[0055] 电容器材料的应用

[0056] 电容器材料适于作为层应用到负电池组电极材料上。一个由电容器材料和水或溶剂组成的粘性混合物可被以各种方法涂覆,所述方法例如刮刀、辊涂机、浸涂机等。另一个应用技术是通过使用电容器材料预成型片的粘附或层叠。从制造的观点看,推荐的预成型片包括涂在多孔薄片上的电容器材料,例如纸片、非编织的塑料片或玻璃纤维等。

[0057] 在准备该混合物之前,至少电容器材料的成分的一部分通过磨、磨耗、分散、混合或类似方式而混合。这最适宜地保持了高的电池组和电容器功能,具有紧密性和高的能量密度。而且,由此得到的电池组和电容器材料层之间的界面使得负电极的最佳结构和特性能够通过铅和碳的反应实现。

[0058] 电容器材料的厚度(作为总的负材料质量—电池组和电容器的重量百分数)优选在1%至15%之间。低于1%,则电容器层太薄不足以提供混合性能的优点。混合性能在(负材料质量的)重量为10%时变得饱和。超过这个水平,增加的电容器材料质量不能持续改善性能,但能容忍直到重量的15%。

[0059] 离子传输要求电容器材料的多孔性,这对于电容器层和下面的电池组负电极材料也是不可少的。这在电容器材料覆盖90%或更多的负电极材料表面区域时被尤其要求。孔隙率优选为50-90%。

[0060] 电容器材料用作液体中的糊,液体在糊应用之后蒸发掉。各成分在例如水或有机溶剂的液体中混合和分散。其他添加剂可添加到糊合成物中,特别是粘合剂,例如CMC、MC、PVA和聚丙烯酸酯。对于有机糊,NMP可用作溶剂。

[0061] 物理结构

[0062] 电极可以是任何适合的形状,因此对于棱柱的或螺旋形缠绕的电池形式来说可以是平板形式或螺旋缠绕板的形式。为了设计简单,优选平板形式。集电器优选栅的形式。

[0063] 电解液

[0064] 在铅-酸电池组的情况下,可使用任何适合的酸电解液。该电解液可例如以液体或凝胶体的形式。优选硫酸电解液。

[0065] 电解液可包含添加剂,例如碱性的或碱土硫酸盐用于预防不足或腐蚀。铝含量对于保持电池组的寿命是有效的。铝的含量优选Al³⁺离子为0.01-0.3mol/L,或Al₂(SO₄)₃·18H₂O为5-50g/L。

[0066] 母线或导线

[0067] 铅-酸电池组的母线可以是任何适合的结构,并可由任何现有技术中已知的适合的导体材料制成。在用于母线的上下文中的术语“连接到”指电连接,尽管优选直接的物理接触。在电池组不是带有母线的典型铅-酸电池组结构的情况下,任何不合有电池组外部电路的导体均可使用。

[0068] 其他电池组特征

[0069] 通常,电池组的组成成分将包含在一电池组壳体内,其带有更多适于所使用电池组类型的特征。这包括用于电连接到电池组上的外接线柱(正和负)。铅-酸电池组可以是注满电解液型设计,或阀调节型设计。如果铅-酸电池组是阀调节铅-酸电池组,则该电池组可以是任何适合的设计,可以例如包括凝胶体电解液。电池组单元适合这样设计的特别特征在本发明的技术领域是众所周知的。

[0070] 可应用于铅酸板组的压力对于注满型电解液设计可在5-45kPa的范围内,而对于阀调节型铅-酸电池组设计则在20-100kPa的范围内。该压力必须在极板的所有面上,优选平均地,以机械地保护多孔性电极,因此,固体片或弹性体的隔离片可插在容器壁与组之间。

[0071] 隔板

[0072] 通常,每个正和负电极被多孔性隔板与相邻的电极分隔开。隔板在压力横向作用于电极上时尤其重要。

[0073] 隔板在相邻电极之间维持一合适的分离距离,并保持组压。位于相邻电极之间的隔板可由任何通常用于本领域的适合的多孔材料制成,例如包括聚乙烯的多孔的聚合体材料、非编织的纤维材料和吸收性的玻璃微纤维(“AGM”)。对于阀调节型铅-酸电池组,优选 AGM 隔板。对于注满电解液型电池组,隔板优选选自聚合体膜,例如聚乙烯(PE)膜,其可选择用非编织的纤维材料加固。聚乙烯隔板适于在 1 到 1.5 毫米之间厚,而 AGM 隔板可在 0.8 到 2.5 毫米之间厚。

[0074] 铅-酸电池组的形成

[0075] 铅-酸电池组的电极需要“形成”。这可发生在散装状态电池组组装前的类似电极(“罐形成”)或发生在组装后的电池组中。这种形成操作在本领域中是已知的。可以理解,所提到的“铅基”和“二氧化铅基”材料用于指铅或二氧化铅本身、转化成铅或二氧化铅的包含金属/金属二氧化物的材料,如在给定的电极中的情况那样。

[0076] 如上述语言所表示的那样,铅-酸电池组包含每种电极类型中的至少一种。在电池组中单个电池(由负极板和正极板构成)的数量取决于每个电池组所需要的电压。对于适合用作轻混合动力车辆电池组的 36 伏电池组(其可充至 42 伏),这将使用 18 个电池。

[0077] 功能和特征

[0078] 本应用的装置在部分充电状态(PSOC)条件下工作得非常好,而一些特征如充、放电性能比普通铅酸电池组好。在 PSOC 条件下,硫酸盐化作用或硬硫酸铅晶体的生长被抑制,使得在 PSOC 条件下的操作可以一较大的通过量循环,并在 PSOC 的长的剩余周期中保持该装置可使用。充电接受和深放电性能充分提高,其在与硫酸铅特性相同的过程上。而且,电容器区域的存在增强了电池组反应的反应性,导致容量提高。PSOC 实际上分为两个范围,80-98% SOC 和 50-80%。前面的浅的 PSOC 用于放电性能,后面的深的 PSOC 用于充电或再生性能。

[0079] VRLA 与注满的类型可用于二次电池组应用的广泛的种类,包括汽车和工业的(静止的和牵引)应用。

[0080] 当注满型铅-酸电池组在当今用作汽车 SLI(传统起动闪光点火)电池组时,在此描述的在 PSOC 中的注满类型现在可用于这些应用中,并提供进一步的优点,例如空停、再生制动和起动帮助,这些均被要求用于汽车车辆的好的燃油经济性。这样的使用注满电解液型的电池组的混合动力车辆(HEV)叫作微型-HEV。尽管 VRLA 类型的电池工作也不错,但注满电解液类型具有两个优点:低成本和大的热容量。汽车电池通常安装在发动机舱的下罩中,在那里,电池组暴露于很多来自引擎和电路的热流中。更小热容量的 VRLA 电池组倾向于热排放并加速水分流失。因此 VRLA 类型的电池组应安装在箱/罩空间区域中。在此应用中 PSOC 浅如 80-98%,优选 90-98%。

[0081] 这种用于汽车应用的 VRLA 类型的电池组具有深的 PSOC,因此其对于再生制动来说工作良好,以恢复制动能,这改善燃料经济性。这适合用于 HEV 类型,指轻 HEV。

[0082] 例子

[0083] 本发明的一个实施的铅-酸电池组图示于图 1 和 2 中。注意到为了便于举例,所示的电池组比包含在通常商业形式的电池组中的电池数量具有更少的电池。

[0084] 该电池组包含三个二氧化铅正极板电极 1 和两个负电极 2。该负电极包括一集电器或栅 3, 带有含铅的电池组电极糊合成物应用到它 4 上, 以及电容器材料糊应用到铅负材料 5 的表面上。这包括与正电极相对的电极表面。

[0085] 电极的形成以本领域已知的方式进行。在此实施例的一易于制造的变体中, 一铅基负电极优选带有通过传统技术粘贴的到铅糊材料中的主体部分的铅, 在其固化和干燥后, 电容器材料粘贴 (例如通过浸) 到此铅基负电极的表面上。形成可在该电容器电极材料应用前或后发生。正电极 1 和负电极 2 定位于一电池组容器 6 的替换结构中。

[0086] 图 1 中所示的该实施例中的正二氧化铅电极 1 和负电极 2 为 76 毫米宽、76 毫米高、0.8-1.7 毫米厚。负电极的电容器材料区域 5 占据负电极厚度的 0.5 毫米, 或负电池组电极材料重量的 10%。

[0087] 隔板 7 位于相邻电极之间。1.1 毫米厚的吸收性玻璃微纤维 (AGM) 隔板位于正电极 1 与负电极 2 之间。

[0088] 电池组容器 6 充满硫酸溶液 8。该正电极连接到一正母线 9 上, 负电极连接到一负母线 10 上。

[0089] 例 1-E1:

[0090] 在一 VRLA 结构中的 6 电池的整体电池组 (87mm 宽 × 150mm 长 × 110mm 高) 由下列部件、过程和条件制成:

[0091] 负电极: 76mm 宽 × 76mm 高 × 1.4mm 厚的栅 (带有 0.1% 钙的铅), 5 极板 / 电池

[0092] 氧化铅的含水混合物 (密度 4.0)、膨胀器、聚酯纤维以及硫酸应用到栅, 固化、干燥, 于是根据传统方法制成的容器。

[0093] 电容器混合物由以下构成

[0094] 碳黑 (炉黑) 43 质量份

[0095] 活性碳 (SSA 2300m²/g) 38

[0096] 聚脂纤维 (直径 20 μ m) 5

[0097] 纵横比 150)

[0098] Chloroplane 橡胶 10

[0099] CMC 4

[0100] 水 280 基于 100% 固体内容的 100 质量份

[0101] 该混合物通过刮刀的方法应用到所有形成的极板的两侧, 并干燥。电容器质量是全部带有 75% 孔隙率的负活性质量 (干基) 的 5%。

[0102] 正电极: 76mm 宽 × 76mm 高 × 1.7mm 厚的栅 (带有 0.035% 钙、0.007% 钡、1.8% 锡的铅), 4 极板 / 电池

[0103] 氧化铅的含水混合物 (密度 4.2)、硫酸以及聚酯纤维应用到栅, 固化、干燥, 以及根据传统方法制成的容器。

[0104] 隔板: AGM 1.1mm 厚

[0105] 6 组用 AGM 隔开的两电极连在一 cast-on-strap (COS) 机器中并插入到带有 60kPa 组压的 6 个电池中, 密封, 随后灌入电解液。

[0106] 电解液: 硫酸水溶液, 比重 1.30, 包含 30g/L 的 Al₂(SO₄)₂ · 18H₂O。

[0107] 活化作用如下进行:

- [0108] 持续充电 1A, 15 小时 ;
- [0109] 持续放电 2A, 直到电压降至 10.5V ;
- [0110] 持续充电电流 1A, 15 小时 ;
- [0111] 5 小时 - 比率的容量测得为 10.2Ah。
- [0112] 在活化后, 用于研究的一电池组被拆除, 电容器层被化学分析, 电极部分由 EPMA 检查。铅含量为 1.9%, 其分配方式使得铅在电池与电容器物质的界面附近浓缩。
- [0113] 电池组的放电能力以 5 小时比率被测量。
- [0114] 参考例 1-R1:
- [0115] 代替例 1 中的负电极, 该负电极准备具有一种如下类型的参考结构 :
- [0116] 一半面积的负电极被电池组混合物粘贴, 另一半用电容器混合物粘贴。所述两半为左手侧和右手侧, 其在两面上分别涂有电池组材料或电容器材料。
- [0117] 参考例 2-R2:
- [0118] 代替例 1 中使用的容器, 使用一新的更大的 (87mm 宽 × 220mm 长 × 110mm 高) 以插入以下极板组中, 所述极板组包括电池组与保持相同 60kPa 组压的电容器部分。电池组部分与上述 E1 相同, 电容器部分包括 5 电容器负电极与 4 正电极, 串联交替布置, 用 0.5mm 厚的 AGM 隔开。两个电极由 0.6mm 厚的铅板基层制成, 该铅板基层带有通过分别涂电容器与正电池组混合物的 45% 的穿孔, 负、正电极的干厚度大约分别为 0.9 和 0.7mm 厚。该基层与 E-1 中的合金相同。电容器材料的质量为电池组材料重量的 5%。正电极在堆叠与组装之前形成容器。
- [0119] 所有的负电极和正电极都焊接 (COS) 以便以并联方式电连接, 并插入 6 个电池中并密封。随后电解液灌入。活性过程相似进行。
- [0120] 测量容量, 结果如下 :
- | [0121] | 容量 @5 小时 - 比率 | 能量密度 |
|--------|---------------|--------|
| [0122] | | (相对) |
| [0123] | E-1 10.2Ah | 100% |
| [0124] | R-1 5.2 | 51% |
| [0125] | R-2 10.1 | 68% |
- [0126] 将电容器层涂到铅酸电池组极板上的好处是, 铅 - 酸电池组提供能量, 而电容器电极输出电能。带有层结构的 E-1 与另两个配置对比清楚地显示出最高数值。
- [0127] 例 2-E2:
- [0128] 重复上述例 1, 但有如下改变 :
- [0129] 电容器混合物的组成
- | | | |
|--------|---------------------------------|--------|
| [0130] | 乙炔黑取代炉黑 | 25 质量% |
| [0131] | 活性炭 (SSA 1900m ² /g) | 62% |
| [0132] | 汽 - 生成碳须 | 3% |
| [0133] | SBR | 7% |
| [0134] | 羧甲基纤维素 | 3% |
| [0135] | 水 | 300% |
- [0136] 电容器层的质量是总的负质量的 10%, 孔隙率是 65%。

- [0137] 容量和循环寿命的结果见表 1
- [0138] 例 3-E3：
- [0139] 重复上述例 1,但有如下改变：
- [0140] 电容器混合物的组成
- | | | |
|--------|---------------------------------|--------|
| [0141] | 炉黑 | 30 质量% |
| [0142] | 膨胀的石墨 | 15 质量% |
| [0143] | 活性炭 (SSA 1900m ² /g) | 44% |
| [0144] | 聚脂纤维 (直径 20 μ m | 3% |
| [0145] | 纵横比 150) | |
| [0146] | SBR 取代 Chloroplane | 6% |
| [0147] | 羧甲基纤维素 (CMC) | 3% |
| [0148] | 水 | 300% |
- [0149] 电容器层的质量是 8%,孔隙率是 65%。
- [0150] 结果见表 1。
- [0151] 例 4-E4：
- [0152] 重复上述例 1,但有如下改变：
- [0153] 电容器混合物的组成
- | | | |
|--------|---------------------------------|--------|
| [0154] | 乙炔黑 | 23 质量% |
| [0155] | 汽 - 生成碳须 | 11 |
| [0156] | (纤维) | |
| [0157] | 活性炭 (SSA 2300m ² /g) | 15 |
| [0158] | 活性炭 (SSA 1200m ² /g) | 37 |
| [0159] | 聚脂直径 20 μ m 纵横比 150 | 4 |
| [0160] | SBR | 7 |
| [0161] | CMC | 3 |
- [0162] 电容器层的质量是 10%,孔隙率是 65%。
- [0163] 结果见表 1。
- [0164] 例 5-E5：
- [0165] 重复上述例 1,但有如下改变：
- [0166] 电容器层的质量是 2%,孔隙率是 65%。
- [0167] 例 6-E6：
- [0168] 重复上述例 1,但有如下改变：
- [0169] 电容器涂层仅应用到所述极板的一侧。质量为总的负质量的 5%。
- [0170] 例 7-E7：
- [0171] 重复上述例 1,但有如下改变：
- | | | |
|--------|---------------------------------|--------|
| [0172] | 碳黑 (炉黑) | 22 质量% |
| [0173] | 活性炭 (SSA 2300m ² /g) | 69% |
| [0174] | 碳须 (与 E-2 相同) | 3% |
| [0175] | Chloroplane 橡胶 | 4% |

- [0176] CMC 1%
- [0177] 例 8-E8:
- [0178] 重复上述例 1,但有如下改变:
- [0179] 碳黑(炉黑) 65 质量%
- [0180] 活性碳(SSA 2300m²/g) 30%
- [0181] 聚酯纤维(与 E-4 相同) 1%
- [0182] Chloroplane 橡胶 3%
- [0183] CMC 1%
- [0184] 例 9-E9:
- [0185] 取代 E-1 中的正栅合金,使用一种不带钡的合金。电解液不包含 Al 添加剂。
- [0186] 合金元素:锡 1.5 质量% 钙 0.06% 铝 0.002%
- [0187] 参考例 3-R3:
- [0188] 重复上述例 1,但有如下改变:
- [0189] 不应用电容器材料涂层。
- [0190] 参考例 4-R4:
- [0191] 重复上述例 1,但有如下改变:
- [0192] 碳黑(炉黑) 65 质量%
- [0193] 活性碳(SSA 2300m²/g) 20%
- [0194] 聚酯纤维(与 E-4 相同) 5%
- [0195] Chloroplane 橡胶 7%
- [0196] CMC 3%
- [0197] 参考例 5-R5:
- [0198] 重复上述例 1,但有如下改变:
- [0199] 碳黑 17 质量%
- [0200] 活性碳(SSA 1900m²/g) 72%
- [0201] 聚酯纤维(与 E-4 相同) 4%
- [0202] Chloroplane 橡胶 5%
- [0203] CMC 2%
- [0204] 参考例 6-R6:
- [0205] 取代 E-1 中的分层的涂层,5%的干的和粉碎的电容器混合物添加到负电池组混合物中。
- [0206] 关于上述电池组,用于混合电动车辆应用(HEV)的电池组性能测试如下:
- [0207] 周期式样:电池组以 2A 放电 1 小时,达到 80% SOC,随后 500 组 50A、1 秒的放电以及 20A、1 秒的充电被应用,然后 510 组 30A、1 秒的充电,和 1 秒的静止。
- [0208] 上述组连续计算作为一个周期,当电池组电压达到 0V 时,周期寿命被确定。
- [0209] 在 E1 的测试之后,通过电容器层部分的铅含量和它的分配被核查。确定的是,铅平均渗入至重量的 30.2%。此后,电容器质量中的铅含量作为数值前、后的平均来计算。
- [0210] 其结果显示于表 1 中。
- [0211] 表 1

[0212]	例	容量	周期寿命	铅含量
[0213]	E-1	10.2Ah	820 周期	16.1%
[0214]	E-2	9.9	830	17.7
[0215]	E-3	10.1	750	14.9
[0216]	E-4	10.4	850	17.0
[0217]	E-5	9.7	620	13.0
[0218]	E-6	9.6	500	10.9
[0219]	E-7	10.0	520	9.9
[0220]	E-8	9.9	510	11.1
[0221]	E-9	10.2	640	12.7
[0222]	R-1	5.2	190	0.9
[0223]	R-2	10.1	580	6.8
[0224]	R-3	9.3	180	□
[0225]	R-4	9.7	340	8.8
[0226]	R-5	9.7	310	7.6
[0227]	R-6	9.9	410	-

[0228] 本发明的所有例子在 PSOC 操作下具有更长的周期寿命。使用传统的钒自由合金的 E-9 具有更短的寿命, 归因于正栅腐蚀和所导致的增加的电阻。关于参考例, 不带有电容器材料的传统电池组 (控制) 的 R-3 显示最差的结果。等级要求之外的带有电容器材料的 R-4 和 R-5 表现较差。

[0229] 带有电极构造的 R-1 和 R-2 不同于所要求结构之外, 其如前所述能量密度较差, 显示更短的寿命。假定这和电池组与电容器材料之间的界面不存在相关。包含电池组与电容器材料的混合物的 R-6 在 PSOC 周期寿命方面也较差。

[0230] 例 11-E11:

[0231] 一注满型结构中的 6 电池 (JIS B24 尺寸) 的整体电池组 (126mm 宽 × 236mm 长 × 200mm 高) 由下列部件、过程和条件制成:

[0232] 负电极: 102mm 宽 × 108.5mm 高 × 1.5mm 厚的栅 (带有 0.1% 钙的铅), 7 极板 / 电池

[0233] 氧化铅的含水混合物 (密度 4.0)、膨胀器、聚酯纤维以及硫酸应用到栅, 根据传统方法进行固化、干燥。

[0234] 电容器混合物由以下构成:

[0235] 碳黑 (炉黑) 43 质量%

[0236] 活性炭 (SSA 2300m²/g) 38%

[0237] 聚脂纤维 (直径 15 μ m) 5%

[0238] 纵横比 100)

[0239] Chloroplane 橡胶 10%

[0240] CMC 4%

[0241] 水 280%

[0242] 电容器混合物通过刮刀的方法应用到所有极板的两侧, 并干燥。电容器质量是全

部带有 75% 孔隙率的负活性质量（干基）的 5%。

[0243] 正电极：102mm 宽 × 108.5mm 高 × 1.7mm 厚的栅（带有 0.035% 钙、0.007% 钡、1.8% 锡的铅），6 极板 / 电池

[0244] 氧化铅的含水混合物（密度 4.2）、硫酸以及聚酯纤维应用到栅，根据传统方法固化并干燥。

[0245] 隔板：覆盖有非编织玻璃纤维层的多孔聚乙烯（PE）板，1.0mm 厚

[0246] 电解液：硫酸水溶液，比重 1.24。

[0247] 在将正极板用隔板片封装之后，6 组的两个极板连接到一 COS 机器上，随后插入组压为 20kPa 的整体容器的 6 个电池中。焊接一盖板，随后电解液注入。随后容器形成在应用全部电（76Ah）的 35°C 的水浴中，其为理论值的 180%，其周期为 10 小时。

[0248] 电池组容量测得为在 5 小时 - 比率 42.0Ah。

[0249] 汽车空停周期的电池组性能测试如下：

[0250] 放电 45A, 59 秒；以及 300A, 1 秒

[0251] 充电 在 14.0V 100A, 60 秒

[0252] 以上放电 - 充电重复 3600 个周期，随后静止 48 小时。该过程在 25°C 环境持续，直到电池组电压降至 7.2V - 这是周期寿命的断开电压。

[0253] 结果显示于表 2 中。

[0254] 例 12-E12：

[0255] 重复上述例 11，但有如下变化：

[0256] 组压设为 40kPa，电解液用 15g/L 的 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 添加。

[0257] 例 13-E13：

[0258] 重复上述例 11，但有如下变化：

[0259] 组压变为 8kPa。

[0260] 例 14-E14：

[0261] 重复上述例 11，但有如下变化：

[0262] 电容器混合物由以下构成：

[0263] 碳黑（炉黑） 50%

[0264] 活性碳 (SSA 2300m²/g) 35%

[0265] 聚脂纤维 3%

[0266] Chloroplane 橡胶 8%

[0267] CMC 4%

[0268] 水 280%

[0269] 隔板变为多孔 PE 板，不带有非编织的玻璃纤维层，组压变为 15kPa。

[0270] 参考例 11-R11：

[0271] 重复上述例 11，但有如下变化：

[0272] 不应用电容器涂层。

[0273] 参考例 12-R12：

[0274] 重复上述例 11，但有如下变化：

[0275] 组压为 55kPa。

[0276] 参考例 13-R13:

[0277] 重复上述例 11,但有如下变化:

[0278] 组压为 3kPa。

[0279] 表 2

[0280] 例 容量 周期寿命 铅含量

[0281] (Ah) (%)

[0282] E-11 42.0 75,000 12.0

[0283] E-12 38.3 80,000 14.1

[0284] E-13 43.4 65,000 11.2

[0285] E-14 44.5 55,000 9.9

[0286] R-11 40.1 25,000 6.9

[0287] R-12 32.1 80,000 7.9

[0288] R-13 44.0 11,000 4.8

[0289] 在 R-12 的情况,Ah 容量减少,而周期寿命是高的。在 R-13 的情况,短的寿命归因于电容器层的拆离。

[0290] 上述实施例和例子可进行许多修改,而不背离本发明的精神和范围。

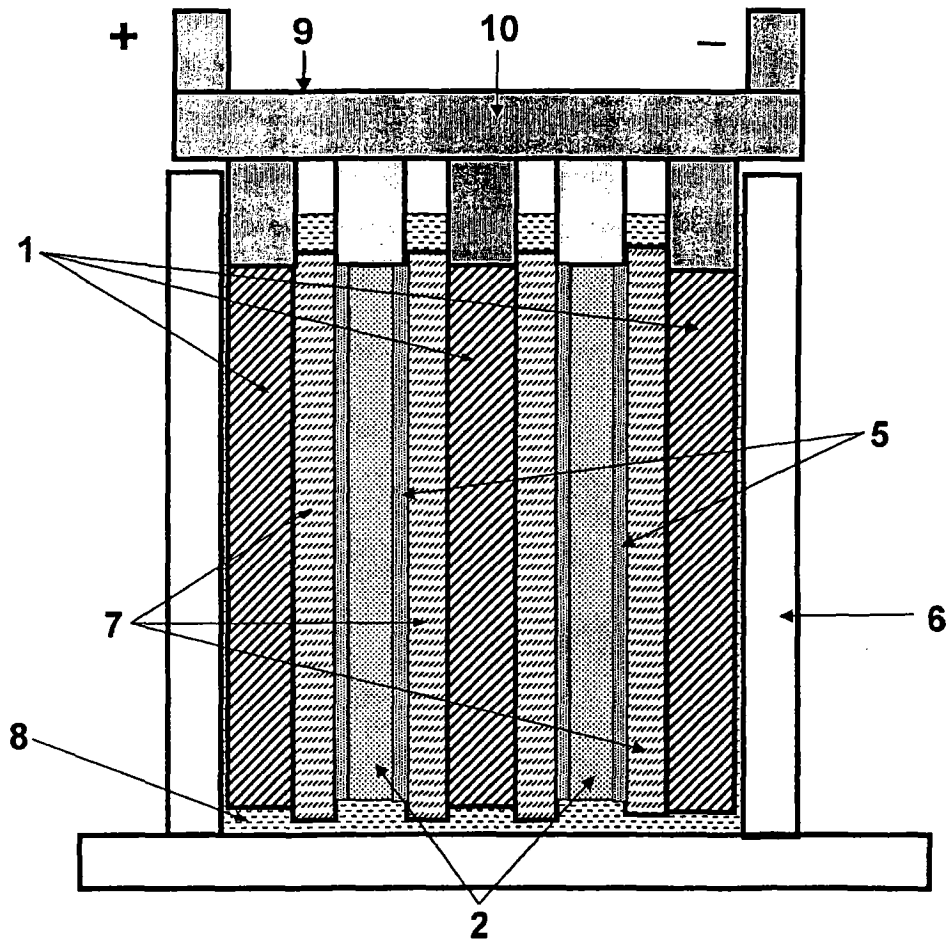


图 1

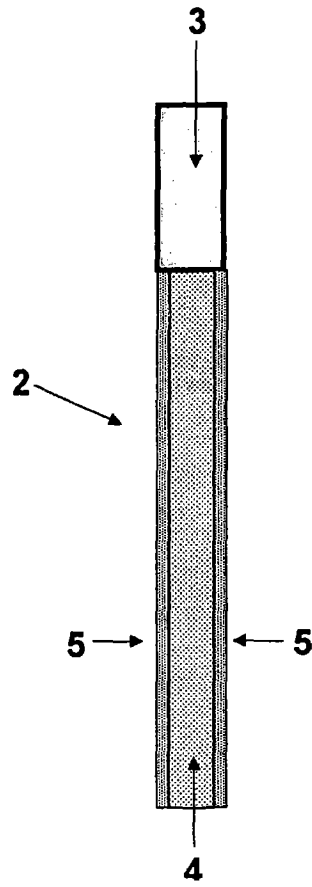


图 2