



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112088460 A

(43) 申请公布日 2020.12.15

(21) 申请号 201980030628.7

(22) 申请日 2019.03.08

(30) 优先权数据

62/640,767 2018.03.09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/021259 2019.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/173661 EN 2019.09.12

(71) 申请人 达拉米克有限责任公司

地址 美国北卡罗莱纳州

(72) 发明人 J·凯文·威尔

(74) 专利代理机构 北京王景林知识产权代理事

务所(普通合伙) 11320

代理人 王景林 任秀英

(51) Int.Cl.

H01M 10/12 (2006.01)

H01M 2/18 (2006.01)

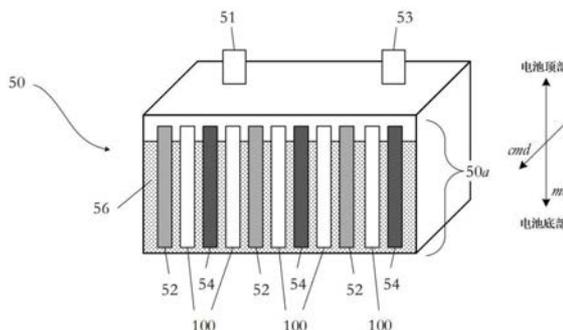
权利要求书5页 说明书47页 附图16页

(54) 发明名称

铅酸电池隔板及相关方法

(57) 摘要

本文公开的是用于铅酸电池的改进的隔板、含有该改进的隔板的改进的铅酸电池以及含有它们的车辆、装置或系统的示例性的实施方式。铅酸电池隔板设有多孔膜，该多孔膜具有从其表面延伸的多个肋。多个肋优选地包括具有相似高度的正极肋和负极肋。肋上设置有多个不连续的峰，其布置成为多孔膜提供弹性支撑，以便抵抗由活性材料溶胀而施加的力，从而减轻与这种溶胀相关的酸缺乏的影响，并提高电极处的酸可及性。还提供包含所提供的隔板的铅酸电池。这种铅酸电池可以是富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、AGM电池，并且可以设置为在部分充电状态下工作。还提供包含这种铅酸电池的系统，比如车辆或任何其他能量存储系统，如太阳能或风能收集系统。提供其他示例性实施方式，以具有以下任何一种或多种：提高或改善的酸可及性、减少或减轻的酸缺乏以及其他改进。



1. 一种铅酸电池隔板,其包含:
具有背网的多孔膜,该背网具有第一表面、第二表面、和被定义为所述第一表面和所述第二表面之间距离的背网厚度;
从所述第一表面延伸的第一组肋,和从所述第二表面延伸的第二组肋;
所述第一组肋具有第一高度,所述第二组肋具有第二高度;
其中,所述第一高度不大于所述第二高度的约300%。
2. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一高度不大于所述第二高度的约200%。
3. 如权利要求2所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一高度不大于所述第二高度的约100%。
4. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,进一步包括:
总厚度,其等于背网厚度、第一肋高度、和第二肋高度之和;
其中,所述总厚度不超过约1.5mm。
5. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一组肋和所述第二组肋中的任一个、或所述第一组肋和所述第二组肋两者均具有不大于约500 μm 的顶部肋宽度。
6. 如权利要求5所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一组肋和所述第二组肋中的任一个、或所述第一组肋和所述第二组肋两者均具有不大于约400 μm 的顶部肋宽度。
7. 如权利要求6所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一组肋和所述第二组肋中的任一个、或所述第一组肋和所述第二组肋两者均具有不大于约300 μm 的顶部肋宽度。
8. 如权利要求7所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一组肋和所述第二组肋中的任一个、或所述第一组肋和所述第二组肋两者均具有不大于约200 μm 的顶部肋宽度。
9. 如权利要求8所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一组肋和所述第二组肋中的任一个、或所述第一组肋和所述第二组肋两者均具有不大于约100 μm 的顶部肋宽度。
10. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度为至少约10 μm 。
11. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度为至少约50 μm 。
12. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度为至少约100 μm 。
13. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度为至少约150 μm 。
14. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度为至少约200 μm 。
15. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度为至少约250 μm 。
16. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度大于或等于约250 μm 。
17. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述背网厚度小于或等于约250 μm 。
18. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其进一步包含成核添加剂。
19. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述成核添加剂是导电的。
20. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述成核添加剂是碳和硫酸钡(BaSO_4)中的至少一种。
21. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述导电成分选自:碳、导电碳、石墨、人造石墨、活性炭、碳纸、乙炔黑、炭黑、高表面积炭黑、石墨烯、高表面积石墨烯、keitjen黑、碳纤维、碳丝、碳纳米管、开孔碳泡沫、碳垫、碳毡、碳巴克敏斯特富勒烯(巴基球)、水性碳悬浮液、片状石墨、氧化碳、以及它们的组合。

22. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述导电成分具有至少约 $1,250\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1,750\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

23. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述导电成分具有至少约 $1,750\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

24. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述导电成分或成核添加剂在所述多孔膜内。

25. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述导电成分或成核添加剂在所述多孔膜的表面上。

26. 如权利要求18所述的铅酸电池隔板,其中,所述导电成分或成核添加剂被施加到所述多孔膜、基布和/或垫的所述表面上,施加方法选自:辊涂、化学气相沉积、共挤出、使所述表面受控燃烧至炭化、通过等离子曝光使所述表面受控燃烧至炭化、通过紫外线曝光使所述表面受控燃烧至炭化、碳粉印刷、喷墨印刷、柔性版印刷、平版印刷、浆料涂布、喷涂水性碳悬浮液、浸渍、以及它们的组合。

27. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述第一组肋选自:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、呈角度的肋、线性肋、基本上沿多孔膜的加工方向延伸的纵向肋、基本上沿多孔膜的横跨加工方向延伸的横向肋、基本上沿多孔膜的横跨加工方向延伸的横切肋、基本上沿多孔膜的横跨加工方向延伸的交叉肋、离散的齿或齿状的肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦形的肋、以不间断的或间断的之字形方式布置的、凹槽、通道、纹理区域、突起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋、以及它们的组合。

28. 如权利要求1所述的铅酸电池隔板,其中,所述第二组肋选自:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性肋、基本上在多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横切肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的交叉肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦形的肋、以不间断的或间断的之字形方式布置的、凹槽、通道、纹理区域、突起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋以及它们的组合。

29. 一种铅酸电池,其包括:

第一电极和第二电极;

隔板,其中,所述隔板的至少一部分设置在所述第一电极和所述第二电极之间;

所述隔板包括多孔膜背网,其中,所述背网包括第一表面,第一表面具有从其延伸的第一组肋,其中,所述第一表面面对所述第一电极;和

其中,所述第一组肋包括至少20个与所述第一电极接触的肋;其中,所述至少20个肋中的每一个具有不大于约 $500\mu\text{m}$ 的第一肋顶部宽度。

30. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述隔板具有至少约120mm的宽度。

31. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述隔板具有至少约160mm的宽度。

32. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一组肋包括至少30个与所述第一电极接触的肋。

33. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一组肋包括至少40个与所述第一电极

接触的肋。

34. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一组肋包括至少50个与所述第一电极接触的肋。

35. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一肋顶部宽度不大于约400 μm 。

36. 如权利要求30所述的铅酸电池,其中,所述第一肋顶部宽度不大于约300 μm 。

37. 如权利要求36所述的铅酸电池,其中,所述第一肋顶部宽度不大于约200 μm 。

38. 如权利要求29所述的铅酸电池,进一步包括成核添加剂。

39. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述成核添加剂是导电的。

40. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述成核添加剂是碳和硫酸钡(BaSO_4)中的至少一种。

41. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述导电成分选自:碳、导电碳、石墨、人造石墨、活性炭、碳纸、乙炔黑、炭黑、高表面积炭黑、石墨烯、高表面积石墨烯、keitjen黑、碳纤维、碳丝、碳纳米管、开孔碳泡沫、碳垫、碳毡、碳巴克敏斯特富勒烯(巴基球)、水性碳悬浮液、片状石墨、氧化碳、以及它们的组合。

42. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述导电成分具有至少约1,250 m^2/g 至约1,750 m^2/g 的比表面积。

43. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述导电成分具有至少约1,750 m^2/g 的比表面积。

44. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述导电成分或成核添加剂在所述多孔膜内。

45. 如权利要求38所述的铅酸电池,其中,所述导电成分或成核添加剂在所述多孔膜的表面上。

46. 如权利要求38的铅酸电池,其中,所述导电成分或成核添加剂被施加到所述多孔膜、基布和/或垫的所述表面上,施加方法选自:辊涂、化学气相沉积、共挤出、使所述表面受控燃烧至炭化、通过等离子曝光使所述表面受控燃烧至炭化、通过紫外线曝光使所述表面受控燃烧至炭化、碳粉印刷、喷墨印刷、柔性版印刷、平版印刷、浆料涂布、喷涂水性碳悬浮液、浸渍、以及它们的组合。

47. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一组肋中的每一个包括一系列不连续的峰;每个不连续峰与所述第一电极完全接触,从而形成所述第一电极的不连续支撑区域,该区域包括所述第一电极的多个支撑部分和所述第一电极的非支撑区域;其中,所述第一电极的所述多个支撑部分中的相邻支撑部分之间的距离不大于约6.0mm。

48. 如权利要求47所述的铅酸电池,其中,所述第一电极的所述多个支撑部分中的相邻支撑部分之间的所述距离不大于约5.0mm。

49. 如权利要求48所述的铅酸电池,其中,所述第一电极的所述多个支撑部分中的相邻支撑部分之间的所述距离不大于约4.0mm。

50. 如权利要求49所述的铅酸电池,其中,所述第一电极的所述多个支撑部分中的相邻支撑部分之间的所述距离不大于约3.0mm。

51. 如权利要求50所述的铅酸电池,其中,所述第一电极的所述多个支撑部分中的相邻支撑部分之间的所述距离不大于约2.0mm。

52. 如权利要求51所述的铅酸电池,其中,所述第一电极的所述多个支撑部分中的相邻支撑部分之间的所述距离不大于约1.0mm。

53. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一电极是正极。

54. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一电极是负极。

55. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述多孔膜背网包括面对所述第二电极的第二表面,该第二表面具有从其延伸的第二组肋。

56. 如权利要求53所述的铅酸电池,其中,所述第二电极是负极。

57. 如权利要求54所述的铅酸电池,其中,所述第二电极是正极。

58. 如权利要求53所述的铅酸电池,其中,所述第一组肋具有第一高度,所述第二组肋具有第二高度;

其中,所述第一高度小于所述第二高度的约300%。

59. 如权利要求58所述的铅酸电池,其中,所述第一高度小于所述第二高度的约200%。

60. 如权利要求59所述的铅酸电池,其中,所述第一高度小于所述第二高度的约100%。

61. 如权利要求53所述的铅酸电池,其中,所述背网具有背网厚度,其被定义为所述第一表面和所述第二表面之间的距离;

所述第一组肋具有第一高度,所述第二组肋具有第二高度;

所述隔板具有总厚度,其等于所述背网厚度、所述第一肋高度、和所述第二肋高度之和;

其中,所述总厚度小于约1.5mm。

62. 如权利要求53所述的铅酸电池隔板,其中,所述第二组肋具有不大于约500 μm 的第二肋顶部宽度。

63. 如权利要求62所述的铅酸电池隔板,其中,所述第二组肋具有不大于约400 μm 的第二肋顶部宽度。

64. 如权利要求63所述的铅酸电池隔板,其中,所述第二组肋具有不大于约300 μm 的第二肋顶部宽度。

65. 如权利要求64所述的铅酸电池隔板,其中,所述第二组肋具有不大于约200 μm 的第二肋顶部宽度。

66. 如权利要求65所述的铅酸电池隔板,其中,所述第二组肋具有不大于大约100 μm 的第二肋顶部宽度。

67. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第一组肋选自:不间断的肋、离散间断的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性肋、基本上在多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横切肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的交叉肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦形的肋、以不间断的或间断的之字形方式布置的、凹槽、通道、纹理区域、突起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋、以及它们的组合。

68. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述第二组肋选自:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性肋、基本上在多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上

延伸的横切肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的交叉肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦形的肋、以不间断的或间断的之字形方式布置的、凹槽、通道、纹理区域、突起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋、以及它们的组合。

69. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述电池选自:平板电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池(EFB)、阀控铅酸(VRLA)电池、深循环电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫(AGM)电池、管式电池、逆变器电池、车辆电池、启动照明点火(SLI)车辆电池、怠速起停(ISS)车辆电池、汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆(HEV)电池、电动车辆电池、电动人力车电池、储能系统电池、蓄电池、和电动自行车电池。

70. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述铅酸电池是下列中的一种:平板电池、管式电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫电池、深循环电池、易于发生NAM和/或PAM溶胀的电池、以及在部分充电状态下工作的电池。

71. 如权利要求29所述的铅酸电池,其中,所述铅酸电池是静止的电池和运动中的电池中的一种。

72. 一种铅酸电池、原电池或系统,其包括如权利要求1至28中任一项是的隔板。

73. 一种车辆、装置或系统,其包括如权利要求29至72中任一项所述的铅酸电池。

74. 如权利要求72所述的车辆,其中,所述车辆选自下列中的一种:汽车、卡车、摩托车、全地形车、怠速起停(ISS)车辆、叉车、高尔夫球车、混合动力电动车辆(HEV)、电动车辆、轻型电动车辆、电动人力车、电动三轮车、和电动自行车。

75. 新的或改进的用于铅酸电池的隔板、含有该改进的隔板的铅酸电池、和/或含有该改进的隔板或电池的车辆、装置或系统,如本文所示、所描述或所要求保护的。

76. 一种保护铅酸电池中的电极的方法,包括使用如权利要求1至75中任一项所述的隔板、电池、原电池、车辆、装置或系统。

铅酸电池隔板及相关方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2018年3月9日提交的美国临时专利申请No.62/640,767的优先权和权益。

[0003] 领域

[0004] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板,其用于铅酸电池(比如富液式铅酸电池,特别是增强型富液式铅酸电池(EFB))以及各种其他铅酸电池(比如VRLA电池、凝胶电池和吸收式玻璃垫(AGM)电池)。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、EFB隔板、隔板膜、电池、原电池、系统、涉及它们的方法、使用它们的车辆或装置、制造它们的方法、它们的应用以及上述的组合。此外,本文公开的是通过减少电池电极的酸缺乏来提高电池寿命和减少电池故障的方法、系统和电池隔板。

[0005] 根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、富液式铅酸电池隔板、增强型富液式铅酸电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板和/或之类的,以及它们的组合。

[0006] 根据至少特定的实施方式,并且除了上面讨论的示例性隔板之外,这种隔板可用于或有益于各种应用。这样的示例性的应用可包括:深循环和/或部分充电状态(PSoC)应用;电动机械应用,比如叉车和高尔夫球车(有时被称为高尔夫车)、电动人力车、电动自行车、电动三轮车和/或之类的;汽车应用,比如起动照明点火(SLI)电池,例如那些用于内燃机车辆的电池;怠速-起动-停止(ISS)车辆应用;混合动力车辆应用;混合动力电动车辆应用;具有高电力要求的电池,比如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA)电池和/或具有高CCA要求的电池;逆变器以及能量存储系统,比如见于诸如太阳能和风能收集系统的可再生和/或可替代能源系统中的那些;任何运动中的电池;任何静止的电池;和/或之类的;以及它们的组合。

[0007] 根据至少特定的实施方式,并且除了上面讨论的示例性隔板和应用外,这些隔板和应用可用于或有益于实现各种功能。这样的示例性的功能可包括:增加、提高或改善电池寿命,增加、提高或改善正极和负极两者的酸可及性,减少或减轻酸缺乏,减少或减轻酸分层,增加、提高或改善充电接受能力,减少或减轻氧化的影响,减少或减轻水耗,提高、增加或改善润湿性,改善、增强或改善酸扩散,减少或减轻枝晶生长,具有降低的电阻,提高、增强或改善冷启动电流和/或之类,以及它们的组合。

[0008] 根据至少特定的实施方式,并且除了上面讨论的示例性的隔板、应用和功能之外,这些隔板、应用和功能可以用于或有益于各种方法和/或系统。这样的方法和/或系统可以包括:提高、增强或改善电池寿命,提高、增强或改善正极和负极两者的酸可及性,减少或减轻酸缺乏,减少或减轻酸分层,提高、增强或改善充电接受能力,减少或减轻氧化的影响,减少或减轻水耗,提高、增强或改善润湿性,改善、增强或改善酸扩散,减少或减轻枝晶生长,具有降低的电阻,提高、增强或改善冷启动电流和/或之类的,以及它们的组合。

[0009] 根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于改进的电池隔板,该隔板可包括

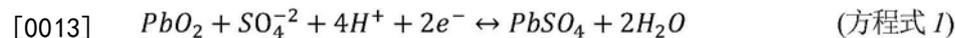
改进的和新的肋设计和改进的隔板弹性。根据至少特别的实施方式，本公开或发明致力于用于增强型富液式铅酸电池的改进的隔板，其中隔板包括性能增强添加剂或涂层、碳添加剂、成核添加剂、增加的抗氧化性、优化的孔隙率、增加的空隙体积、无定形二氧化硅、较高吸油率的二氧化硅、较高硅醇基的二氧化硅、OH与Si之比为21:100至35:100、具有串晶(shish-kebab)结构或形态、含有颗粒状填料(其用量占膜和聚合物(如超高分子量聚乙烯(UHMWPE)重量的40%或以上)的聚烯烃微孔膜、具有shish-kebab构型(其具有伸展的链结晶(shish构型)和折叠的链结晶(kebab构型)，且kebab构型的平均重复周期从1nm至150nm、减小的片厚度、优化的弯曲度、减小的厚度、降低的含油量、增加的润湿性、提高的酸扩散和/或之类的，以及它们的组合。

背景技术

[0010] 示例性的铅酸电池具有正极端子和负极端子。电池内部是一个正极和负极交替的阵列，每个电极之间设置有隔板。正极与正极端子电连通，负极与负极端子接触。正极有二氧化铅(PbO₂)栅格，其通常掺有正极活性材料(PAM)。负电极有铅(Pb)栅格，其通常掺有负活性材料(NAM)。PAM和NAM都有助于提高电极的功能。正极和负极栅格可设置为合金，其具有锑、钙、锡、硒和/或之类的中的至少一种以及它们的组合。

[0011] 正极、负极和隔板基本上被浸没在水性电解质溶液中。电解质可以是例如硫酸(H₂SO₄)和水(H₂O)的溶液。电解质溶液可具有在约1.215至1.300范围内(例如约1.28)的比重。

[0012] 在二氧化铅(PbO₂)正(+)极上的反应(正极半反应)提供电子并留下正电。在二氧化铅(PbO₂)正(+)极放电期间，此正极半反应产生硫酸铅(PbSO₄)和水(H₂O)，并在下面的方程式1中示出：

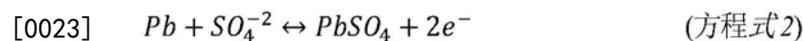


[0014] 其中：

- [0015] • PbO₂是固体二氧化铅正(+)极；
- [0016] • SO₄²⁻是水性的；
- [0017] • 4H⁺是水性的；
- [0018] • 2e⁻在固体二氧化铅(PbO₂)正(+)极中；
- [0019] • PbSO₄是在水性电解液内的固体沉淀物；和
- [0020] • H₂O是液体。

[0021] 在对电池充电时，正极半反应是可逆的。

[0022] 在铅(Pb)负(-)极处的负极半反应(负极半反应)提供正离子并留下负电。放电期间，负极半反应产生硫酸铅(PbSO₄)和负离子(e⁻)，并在下面的方程式2中示出：

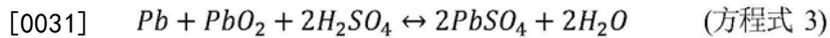


[0024] 其中：

- [0025] • Pb是固体铅负(-)极；
- [0026] • SO₄²⁻是水性的；
- [0027] • PbSO₄是在水性电解液内的固体沉淀物；和
- [0028] • 2e⁻在铅(Pb)负(-)极中；

[0029] 在对电池充电时,负极半反应是可逆的。

[0030] 这些半反应一起给出铅酸电池的整体化学反应,如下面的方程式3中所示:



[0032] 其中:

[0033] • Pb是固体负(-)极;

[0034] • PbO₂是固体正(+)极;

[0035] • H₂SO₄是在水性电解液内的液体;

[0036] • PbSO₄是在水性电解液内的固体沉淀物;和

[0037] • H₂O是在水性电解液内的液体。

[0038] 在对电池充电时,整体化学反应是可逆的。对于上述每个反应,放电时从左向右进行,而充电时从右向左进行。应注意的是,为了提高上述反应的效率,可以将其他元素比如锑(Sb)或碳(C)添加到电极极板或粘贴的材料(PAM或NAM)中。

[0039] 如从整体反应所能看到的,酸(H₂SO₄)是电化学反应所必需的,同时也为离子在电极之间流动提供介质。因此使电极始终与酸接触是必须的,否则电极将经历酸缺乏,而电池将在容量、性能和寿命方面受到影响。

[0040] 如在式2中所能看到的,放电反应将一部分可能也存在于NAM中的铅(Pb)和酸(H₂SO₄)转化为较大分子的硫酸铅(PbSO₄)。由于硫酸铅是比铅更大的分子,所以它占有更大的体积,并且,如下文将要讨论的,据信这是NAM溶胀的原因之一。由于硫酸铅是在放电期间形成的,所以在部分充电状态(即至少部分放电)下工作的电池更容易受到NAM溶胀的影响。

[0041] 当铅酸电池放电时,负极中的铅(Pb)转化为体积较大的分子硫酸铅(PbSO₄)。在再次充电时,附着在栅格上并与栅格有电子传导路径的硫酸铅颗粒减少并变成铅。在频繁放电的电池中,这种铅到硫酸铅再到铅的转化过程重复成千上万次。如果硫酸铅颗粒失去与栅格的接触,它将不会被还原,而会在电化学储能电位方面变为惰性。这些保持惰性或未转化的硫酸铅晶体不会继续简单地保持休眠状态,而是会由于奥斯特瓦尔德成熟(Ostwald Ripening)而继续生长,由此,小晶体溶解并重新沉积到大晶体上。因此,本发明的一个目标是使硫酸铅颗粒与电子传导路径直接接触,以便它们可以被还原回铅。

[0042] 在诸如增强型富液式电池(EFB)的汽车电池中,极板间距非常窄(例如,约0.60mm至约1.00mm),硫酸铅晶体的这些溶胀的惰性颗粒将会生长,并且实际上可以填充电极之间的空隙。这种硫酸铅晶体的生长可以阻止酸到达与栅格仍有适当接触的活性铅颗粒。因此,本发明的另一个目标是通过保持NAM和/或PAM的充分支撑以保持其与栅格接触,以防止或减轻硫酸铅晶体与栅格失去接触的可能性或机会,从而延长循环电池的寿命。

[0043] VRLA电池,如使用AGM隔板的那些,其活性材料具有均匀的压缩性,这在部分充电状态的应用中产生了长寿命。活性材料唯一的支撑距离基本上就是孔的宽度,其可以是约5 μm至约25 μm。由于孔是曲折的,而不是简单的直通道,因此活性材料将通过下一层纤维,即隔板表面以下的一到两层找到支撑。在这种情况下,带有AGM隔板的电池能够在浅层放电中循环很长时间。

[0044] 相比之下,富液式铅酸电池可能只能循环AGM电池的约50%至约85%。因此,本发明的一个特别目标是改变用于在PSOC下操作的电池(比如汽车应用)的铅酸电池隔板,以便为活性材料提供尽可能多的支持,使其能以类似AGM电池的方式循环,并保持活性材料与栅

格接触。

[0045] 已证明,酸缺乏在NAM溶胀甚至PAM溶胀存在的情况下会发生。当NAM溶胀时,它压向隔板的负极面,并将正极面推向正极。如果足够严重,这种溶胀可能会迫使隔板部分偏转并接触正极和/或PAM。这继而会将电解液或酸推挤或挤压出其通常占据的在隔板和正极之间的空间。如本文将更详细地讨论的,本发明解决了酸缺乏的问题。

[0046] 在酸分层的情形下也会发生酸缺乏,当密度大于水的酸沉积到电池箱的底部而电解液中的水上升到箱的顶部时,就会发生酸分层。如本文将更详细地讨论的,本发明解决了酸分层的问题。

[0047] 深循环电池(比如那些在高尔夫球车(也被称为高尔夫车)、叉车、电动人力车、电动自行车、电动车辆、混合动力车辆、怠速启停(ISS)车辆等等和固定式应用(比如那些在太阳能或风能收集)中使用的)几乎是在部分充电状态中不断地工作。这种电池,可能除了ISS电池外,在其充电之前要放电8-12小时或更长时间。此外,那些电池的操作人员在将电池送回维修之前可能不会对电池过度充电。ISS电池经历放电周期和短暂的间歇性充电周期,并且通常很少达到完全充电或过度充电。由于它们的持续使用和放电,这些电池能够在使用期间发挥其最大性能是必要的。如果电极缺乏酸,这是不可能的。

[0048] 在一些情况下,使用阀控铅酸(VRLA)技术可以至少部分地避免酸缺乏。在这一技术中,酸被凝胶电解质和/或吸收式玻璃垫(AGM)电池隔板系统固定。与富液式铅酸电池中自由流动的液体电解质相比,在VRLA和/或AGM电池中,电解质被吸附在纤维或纤维材料上,比如纤维玻璃垫、聚合物纤维垫、凝胶电解质等等。但是,制造VRLA和/或AGM电池系统的成本比制造富液式电池系统的成本高很多。VRLA电池和/或AGM技术在某些情况下可能对过度充电更敏感,可能在高温下会变干,可能经历容量的逐渐下降,以及可能有较低的比能量。

[0049] 类似地,在某些情况下,凝胶VRLA技术可能具有更高的内部电阻并且可能具有降低的充电接受能力。

[0050] 考虑到电动车辆、混合动力电动车辆、ISS车辆以及可再生能源和可替代能源的收集正变得越来越多地被用于防治CO₂和其他污染物的排放,增强型富液式铅酸电池有望变得越来越普遍。因此,非常需要对抗酸缺乏的电池和隔板。

[0051] 对于至少特定的应用或电池,仍然需要改进的隔板,以提供改善的循环寿命、减少的故障、在部分充电状态下提高的性能和/或减少的酸缺乏。更特别地,仍然需要改进的隔板和改进的电池(比如那些在部分充电状态下工作的使用改进的隔板的电池),其提供在铅酸电池中延长电池寿命,减少电池故障,提高氧化稳定性,改善、维持和/或降低浮充电流,改善充电终止(EOC)电流,降低为深循环电池充电和/或完全充电所需的电流和/或电压,最大限度地减小内部电阻增加,降低电阻,减少镉中毒,减少酸分层,减少酸缺乏,提高酸扩散和/或改善均匀性。

[0052] 概述

[0053] 在下文的描述中阐明了一种或多种实施方式的细节。根据说明书、附图和权利要求书,其他特征、目的和优点将显而易见。根据至少选定的实施方式,本公开或发明可以解决上述问题、困难或需求。根据至少特定的实施方式、方面或目的,本公开或发明可提供克服上述问题的改进的隔板和/或利用所述隔板的电池。例如,通过提供电池,其提高、增强或改善电池寿命,提高、增强或改善正极和负极两者的酸可及性,减少或减轻酸缺乏,减少或

减轻酸分层,提高、增强或改善充电接受能力,减少或减轻氧化的影响,减少或减轻水耗,提高、增强或改善润湿性,提高、增强或改善酸扩散,减少或减轻枝晶生长,具有降低的电阻,提高、增强或改善冷启动电流和/或之类的,以及它们的组合。

[0054] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明可以解决上述问题或需求和/或可以提供新的或改进的隔板和/或增强型富液式电池。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、电池、原电池和/或制造和/或使用这种隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、原电池和/或电池的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于用于汽车应用、用于怠速启停(ISS)电池、用于有高电力要求的电池(比如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA))和/或用于具有高CCA要求的电池的新的或改进的电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、富液式铅酸电池隔板或增强型富液式铅酸电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、隔板,和/或制造和/或使用这种改进的隔板、原电池、电池、系统和/或之类的改进的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于用于增强型富液式电池、VRLA电池、凝胶电池、AGM电池的改进的隔板,和/或使用这种具有此类改进的隔板的电池的改进的方法。另外,本文公开的是在至少增强型富液式电池中用于提高电池性能和寿命、减少酸分层、降低内部电阻、增加冷启动电流和/或改善均匀性的方法、系统和电池隔板。根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于用于增强型富液式电池、VRLA电池、凝胶电池和/或AGM电池的改进的隔板,其中隔板包括降低的电阻、性能增强添加剂或涂层、改进的填料、增加的孔隙率、优化的弯曲度、减小的厚度、减少的油含量、增加的润湿性、提高的酸扩散和/或之类的。

[0055] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板,其用于铅酸电池,比如富液式铅酸电池且特别是增强型富液式铅酸电池(EFB)以及诸如VRLA电池、凝胶电池和吸收式玻璃垫(AGM)电池的各种其他铅酸电池。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、EFB隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、电池、原电池、系统、关于它们的方法、使用它们的车辆、制造它们的方法、它们的应用以及上述组合。另外,本文公开的是通过减少电池电极的酸缺乏来延长电池寿命并减少电池故障的方法、系统和电池隔板。

[0056] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、电池、原电池和/或制造和/或使用这种隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、使用其的原电池、电池、系统、方法和/或车辆的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板、富液式铅酸电池隔板、增强型富液式铅酸电池隔板、凝胶电池隔板或AGM电池隔板,比如那些对深循环和/或部分充电状态(PSoC)应用有用的隔板。这类应用可包括这样的非限制性示例,如:电动机械应用,比如叉车和高尔夫球车(有时被称为高尔夫车)、电动人力车、电动自行车、电动三轮车和/或之类的;汽车应用,比如启动照明点火(SLI)电池,比如那些被用于内燃机车辆的;怠速启停(ISS)车辆电池;混合动力车辆应用、混合动力电动车辆应用;具有高电力要求的电池,比如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA)电池和/或用于具有高CCA要求的电池;逆变器和诸如那些见于可再生和/或可替代能源系统(比如太阳能和风能收集系统)中的能量存储系统。

[0057] 根据特定的选定实施方式的至少第一方面,铅酸电池隔板设置有具有聚合物和填料的多孔膜。多孔膜设置有至少第一表面,其具有从第一表面延伸的至少第一多个肋。第一多个肋设置有第一多个齿或不连续的峰或突起,其中第一多个齿或不连续的峰或突起中的每一个彼此邻近,以便为隔板提供弹性。这种弹性可以指的是隔板在因NAM溶胀甚至PAM溶胀导致的压力下抗偏转的能力。这种邻近可以从一个齿、峰或突起到另一个齿、峰或突起至少约1.5mm。隔板可进一步设置有连续的底部,第一多个齿或不连续的峰或突起从该底部延伸而出。

[0058] 在特定的实施方式中,隔板可设置有连续的底部,其具有从底部延伸而出的第一多个齿或不连续的峰或突起。底部可以比齿或不连续的峰或突起的宽度宽。另外,底部可以在每个齿或不连续的峰或突起之间连续地延伸。

[0059] 在特定的选定实施方式中,铅酸电池隔板设置有具有背网的多孔膜,背网具有第一表面、第二表面,并且背网的厚度被定义为第一表面和第二表面之间的距离。可设置从第一表面延伸的第一组肋,并且可以设置从第二表面延伸的第二组肋。第一组肋具有第一高度,第二组肋具有第二高度;其中,第一高度不超过第二高度的约300%、不超过第二高度的约200%和/或不超过第二高度的约100%和/或类似比例。进一步地在特定方面,总的隔板厚度不超过约1.5mm。

[0060] 在本发明的特定方面,铅酸电池隔板可以设置第一组肋和第二组肋中的任意一个或第一组肋和第二组肋两者,肋的顶部肋宽度不大于约500 μm 、不大于约400 μm 、不大于约300 μm 、不大于约200 μm 和/或不大于约100 μm 和/或类似大小。

[0061] 在本发明特定的选定方面,第一组肋和第二组肋中的任意一个或两个选自不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性的肋、基本上在多孔膜的加工方向延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横切肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的交叉肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋、以连续的或间断的之字形方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋、交叉微型肋、以及它们的组合。

[0062] 根据本发明的至少选定的实施方式,提供一种铅酸电池,其具有第一电极和第二电极。隔板的至少一部分位于第一电极和第二电极之间。隔板设有多孔膜背网,其中背网设有第一表面,并具有从其延伸的第一组肋,其中第一表面面向第一电极。隔板可设置有至少20个与第一电极接触的肋,其中,20个肋中的每一个都具有不大于约500 μm 、不大于约400 μm 、不大于约300 μm 、不大于约200 μm 和/或不大于约100 μm 和/或类似大小的第一肋顶部宽度。在特定方面,第一组肋可以是在约120mm、约160mm和/或之类的隔板宽度上设置至少约20个肋、至少约30个肋、至少约40个肋和/或更多的肋和/或类似数量。第一电极可以是正极或负极。

[0063] 在选定的可能优选的实施方式、目标或方面中,第一组肋可以具有一系列不连续的峰,每个不连续的峰与第一电极完全接触,从而形成第一电极的不连续的支撑区域,该支撑区域包含第一电极的多个支撑部分和第一电极的非支撑部分;其中,第一电极的多个支撑部分的相邻支撑部分之间的距离不超过约6.0mm、不超过约5.0mm、不超过约4.0mm、不超过约3.0mm、不超过约2.0mm和/或不超过约1.0mm、和/或类似大小。

[0064] 在选定的可能优选的实施方式、目标或方面中，铅酸电池具有第二表面，其面向第二电极，并具有从其延伸的第二组肋。第一组肋具有第二组肋高度约300%或200%或100%和/或更小的高度。其中，第一组肋为正极肋，第二组肋为负极肋。此外，总的隔板厚度可不超过约1.5mm。

[0065] 在特定的可能优选的实施方式、目标或方面中，第二组肋具有第二肋顶部宽度，其不大于约500 μm 、不大于约400 μm 、不大于约300 μm 、不大于约200 μm 、不大于约100 μm 。

[0066] 在特定的选定的示例性的可能优选的实施方式、目标或方面中，所发明的隔板可以设有成核添加剂。该成核添加剂可以是导电的，并且是碳或硫酸钡(BaSO_4)中的一种。示例性的碳添加剂可以是碳、导电碳、石墨、人造石墨、活性碳、碳纸、乙炔黑、炭黑、高表面积炭黑、石墨烯、高表面积石墨烯、keitjen黑、碳纤维、碳丝、碳纳米管、开孔碳泡沫、碳垫、碳毡、碳巴克敏斯特富勒烯(Buckminsterfullerene, 巴基球)、水性碳悬浮液、片状石墨、氧化碳以及它们的组合。导电成分或成核添加剂可具有至少约1,250 m^2/g 至约1,750 m^2/g 或更高的比表面积。成核添加剂或导电成分可以是隔板内的添加剂，或是隔板表面上的添加剂。导电成分或成核添加剂可以通过选自下列的方法被施加到隔板、薄片和/或垫的表面上：辊涂、化学气相沉积、共挤出、使所述表面受控燃烧至炭化、通过等离子体曝光使所述表面受控燃烧至炭化、通过UV曝光使所述表面受控燃烧至炭化、碳粉印刷、喷墨印刷、柔性版印刷、平版印刷、浆涂、喷洒水性碳悬浮液、浸渍以及它们的组合。

[0067] 在选定的实施方式中，铅酸电池可设置有隔板，其具有正极肋和/或负极肋，肋可以是不间断的肋、离散间断的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性的肋、基本上在多孔膜的加工方向延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横切肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的交叉肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦型的肋、以连续的或间断的之字形方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋、以及它们的组合。

[0068] 在选定的实施方式中，提供一种铅酸电池，并且可以是下列中的一种：平板电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池(EFB)、阀控铅酸(VRLA)电池、深循环电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫(AGM)电池、管式电池、逆变器电池、车辆电池、启动照明点火(SLI)车辆电池、怠速启停(ISS)车辆电池、汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆(HEV)电池、电动车辆电池、电动人力车电池、能量存储系统电池、蓄电池和电动自行车电池。

[0069] 在本发明的特定的选定实施方式中，提供一种车辆电池，作为下列中的一种：汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车辆电池、启动照明点火(SLI)车辆电池、怠速起停(ISS)车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆(HEV)电池、电动车辆电池、电动人力车电池和电动自行车电池。

[0070] 在本发明的特定的选定实施方式中，提供一种车辆，作为下列中的一种：汽车、卡车、摩托车、全地形车、怠速起停(ISS)车辆、叉车、高尔夫球车、混合动力电动车辆(HEV)、电动车辆、轻型电动车辆、电动人力车、电动摩托车、电动三轮车和电动自行车。

[0071] 根据至少特定的选定实施方式，隔板可设有下列中的一种或多种肋：不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、不连续的峰、不连续的突起、成角度的肋、线性的肋、

基本上在多孔膜的加工方向延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横向肋、基本上在隔板的横跨加工方向延伸的横切肋、齿、带齿的肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋、以连续的之字形锯齿状方式设置的、以间断的不连续的之字形锯齿状方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、柱、微型柱、多孔的、无孔的、微型肋、交叉微型肋、以及它们的组合。

[0072] 第一多个肋的至少一部分可以由相对于隔板的边缘既不平行也不正交的角度限定。进一步地，角度可以被定义为相对于多孔膜的加工方向的角度，并且该角度可以是下列之一：在大于零度(0°)和小于180度(180°)以及大于180度(180°)和小于360度(360°)之间。在公开的实施方式的特定方面，角度可以在整个多个肋中变化。

[0073] 在本发明特定的选定方面，第一多个肋可以具有约1.5mm至约10mm的横跨加工方向的间距，并且多个齿或不连续的峰或突起可以具有约1.5mm至约10mm的加工方向的间距。

[0074] 在特定的选定实施方式中，隔板可设置有从多孔膜的第二表面延伸的第二多个肋。第二多个肋可以是下列中的一种或多种：不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、不连续的峰、不连续的突起、成角度的肋、线性的肋、基本上在多孔膜的加工方向延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横向肋、基本上在隔板的横跨加工方向延伸的横切肋、齿、有齿的肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋、以连续的之字形锯齿状方式设置的、以间断不连续的之字形锯齿状方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、柱、微型柱、多孔的、无孔的、微型肋、交叉微型肋、以及它们的组合。

[0075] 第二多个肋的至少一部分可以由相对于隔板的边缘既不平行也不正交的角度限定。进一步地，角度可以被定义为相对于多孔膜的加工方向的角度，并且该角度可以是下列中的一种：在大于零度(0°)和小于180度(180°)以及大于180度(180°)和小于360度(360°)之间。在公开的实施方式的特定方面，角度可以在整个多个肋中变化。

[0076] 第二多个肋具有约1.5mm至约10mm的横跨加工方向或加工方向的间距。

[0077] 第一表面可设置有一个或多个肋，其高度与被布置在与铅酸电池隔板边缘相邻的第一多个肋的高度不同。同样地，第二表面可以设置有一个或多个肋，其高度与被布置在与铅酸电池隔板边缘相邻的第二多个肋的高度不同。

[0078] 在选定的实施方式中，聚合物可以是下列中的一种：聚合物、聚烯烃、聚乙烯、聚丙烯、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、酚醛树脂、聚氯乙烯(PVC)、橡胶、合成木浆(SWP)、木质素、玻璃纤维、合成纤维、纤维素纤维和它们的组合。

[0079] 可以设置纤维垫。垫可以是下列中的一种或多种：玻璃纤维、合成纤维、二氧化硅、至少一种性能增强添加剂、胶乳、天然橡胶、合成橡胶以及它们的组合，并且垫可以是非织造的、织造的、带网眼的、绒布、网、以及它们的组合。

[0080] 另外，隔板可以是切片、叶、袋、套筒、包裹、封套和混合封套。

[0081] 根据至少特定的选定示例性实施方式，隔板可设置有弹性装置，用以减轻隔板偏转。

[0082] 根据至少特定的选定实施方式，铅酸电池设置有具有正极活性材料或PAM的正极和具有负极活性材料或NAM的负极。电池可能容易发生NAM和/或PAM溶胀。设置有隔板，隔板的至少一部分被设置在正极和负极之间。设置有电解液，其基本上浸没正极的至少一部分、负极的至少一部分和隔板的至少一部分。在至少特定的选定实施方式中，隔板可具有由至

少一种聚合物和一种填料制成的多孔膜。第一多个肋可以从多孔膜的表面延伸。肋可以被布置成在NAM和/或PAM溶胀的情况下防止酸缺乏。铅酸电池可以在下列任何一种或多种条件下工作：运动中、静止中、备用电源应用中、循环应用中、部分充电状态或PSoC下、以及它们的任意组合。

[0083] 肋可以设置有多个齿或不连续的峰或突起。每个齿或不连续的峰或突起可以与多个不连续的峰中的另一个至少相距约1.5mm。可以设置连续的基底部分，多个齿或不连续的峰或突起从其延伸而出。

[0084] 可进一步将第一多个肋设置成增强电池中的酸混合，特别是在电池运动期间。隔板可以设置成与电池的启动和停止运动相平行。隔板可以设置有与正极、负极或隔板相邻的垫。垫可以至少部分地由玻璃纤维、合成纤维、二氧化硅、至少一种性能增强添加剂、乳胶、天然橡胶、合成橡胶以及它们的任意组合制成。垫可以是非织造的、织造的、带网眼的、绒布、网、以及它们的组合。

[0085] 在本发明的至少特定的选定实施方式中，铅酸电池可以是平板电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池 (EFB)、阀控铅酸 (VRLA) 电池、深循环电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫 (AGM) 电池、管式电池、逆变器电池、车辆电池、启动照明点火 (SLI) 车辆电池、怠速启停 (ISS) 车辆电池、汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆电池、电动车辆电池、电动人力车电池或电动自行车电池、或它们的任意组合。

[0086] 在特定的实施方式中，电池可以在约1%和约99%之间的放电深度下工作。

[0087] 根据至少一种实施方式，提供具有优化的弯曲度的微孔隔板。弯曲度指的是孔在其长度上的弯曲/转折程度。因此，具有优化的弯曲度的微孔隔板将为离子提供通过隔板的更短的路径，从而降低电阻，而不会导致电短路。根据这种实施方式的微孔隔板可以具有减小的厚度、增加的孔径、更多相互连接的孔、和/或更多的开放孔。

[0088] 根据至少特定的选定实施方式，提供具有增加的孔隙率的微孔隔板，或具有不同孔结构而其孔隙率与已知的隔板没有明显不同的和/或减小厚度的隔板。离子将更快速地通过具有优化的孔隙率、增加的空隙体积、优化的弯曲度和/或减小的厚度的微孔隔板，从而降低电阻。这种减小的厚度可以使电池隔板的总重量下降，这继而减小其中使用这种隔板的增强型富液式电池的重量，继而降低其中使用这种增强型富液式电池的车辆的整体重量。这种减小的厚度还可使得其中使用这种隔板的增强型富液式电池中正极活性材料 (PAM) 或负极活性材料 (NAM) 的空间增加。

[0089] 根据至少特定的选定实施方式，提供具有增加的润湿性 (在水或酸中) 的微孔隔板。具有增加的润湿性的隔板将更易于电解液离子物质接近，从而促进它们穿过隔板并降低电阻。

[0090] 根据至少一种实施方式，提供具有降低的最终油含量的微孔隔板。这种微孔隔板也将有利于降低增强型富液式电池或系统中的ER (电阻)。

[0091] 隔板可以包含改进的填料，其具有增加的易碎性，并且这可增加隔板的孔隙率、孔径、内部孔表面积、润湿性和/或表面积。在一些实施方式中，改进的填料与先前已知的填料相比具有高结构形态和/或减小的粒径和/或不同数量的硅烷醇基和/或与先前已知的填料相比羟基化程度更高。改进的填料可以吸收更多的油和/或可以允许在隔板形成期间结合

更多的加工油,而在挤出后去除油时不会同时发生收缩或紧缩。填料可进一步减少所谓的电解液离子水合球,增强其跨膜传输,从而再次降低电池(比如增强型富液式电池)或系统的整体电阻或ER。

[0092] 一种或多种填料可以含有各种物质(比如诸如金属的极性物质),这些物质增加离子扩散,并促进电解液和离子流过隔板。当在诸如增强型富液式电池的富液式电池中使用这种隔板时,这也使得整体电阻下降。

[0093] 微孔隔板进一步具有新的和改进的孔形态和/或新的和改进的纤维形态,这使得当这种隔板被用在此类富液式铅酸电池中时,该隔板有助于显著降低富液式铅酸电池中的电阻。这种改进的孔形态和/或纤维形态可以产生一种隔板,它的孔和/或纤维近似于shish-kebab(或shishi kabob)类型的形态。另一种描述该新的和改进的孔形状和结构的方法是有纹理的纤维形态,其中二氧化硅结或二氧化硅的结节存在于电池隔板内聚合物纤维(纤维有时被称为“shish”)上的kebab构型处。

[0094] 此外,在特定的实施方式中,根据本发明的隔板的二氧化硅结构和孔结构可被描述为骨架结构(skeletal structure)或椎柱结构(vertebral structure)或脊柱结构(spinal structure),其中,沿聚合物纤维的在聚合物的kebabs上的二氧化硅结节看起来像椎柱或圆盘(kebabs),并且有时基本上垂直于近似脊柱状(shish)的细长中央脊骨或纤维(伸展的链状聚合物结晶)。

[0095] 在一些情况下,包含具有改进的孔形态和/或纤维形态的改进的隔板的改进的电池可表现出降低20%、在一些情况下降低25%、在一些情况下降低30%的电阻,且在一些情况下,电阻(ER)的下降甚至超过30%(这可降低电池内阻),而这种隔板同时保留并保持了铅酸电池隔板其他关键的、期望的机械特性的平衡。此外,在特定的实施方式中,本文所描述的隔板具有新的和/或改进的孔形状,这使得与已知的隔板相比,更多的电解液流过或填充孔和/或空隙。

[0096] 另外,本公开提供改进的增强型富液式铅酸电池,其包含一种或多种用于增强型富液式电池的改进的电池隔板,该隔板为电池结合了下列期望的特性:减少的酸分层、降低的电压降(或提高的电压降耐久性)和增加的CCA,在一些情况下大于8%或大于9%,或者在一些实施方式中CCA的增加大于10%或大于15%。这种改进的隔板可产生增强型富液式电池,其性能与AGM电池的性能相匹配甚至超越其性能。还可以对这种低电阻隔板进行处理,以便产生具有水耗减少的增强型富液式铅酸电池。

[0097] 隔板可包含一种或多种性能增强添加剂,比如表面活性剂,以及其他添加剂或试剂、残余油和填料。这种性能增强添加剂可以减少隔板的氧化和/或甚至进一步促进离子的跨膜传输,从而有助于降低本文所描述的增强型富液式电池的整体电阻。

[0098] 本文所描述的用于铅酸电池的隔板可具有聚烯烃微孔膜,其中聚烯烃微孔膜具有:诸如聚乙烯(比如超高分子量聚乙烯)的聚合物、颗粒状填料和加工增塑剂(可选地具有一种或多种额外的添加剂或试剂)。聚烯烃微孔膜可具有膜重量40%或更多的颗粒状填料。超高分子量聚乙烯可具有以shishi-kebab构型存在的聚合物,其具有多个伸展链结晶(shish构型)和多个折叠链结晶(kebab构型),其中kebab构型的平均重复或周期为1nm至150nm,优选10nm至120nm,且更优选20nm至100nm(在隔板肋侧的至少部分上)。

[0099] kebab构型的平均重复或周期是根据下列定义计算的:

[0100] • 在经过金属气相沉积之后,使用扫描电子显微镜(SEM)观察聚烯烃微孔膜的表面,然后在例如1.0kV的加速电压下以30,000或50,000倍的放大倍率拍摄表面的图像。

[0101] • 在SEM图像的同视区中,指定至少三个区域,其中shishi-kebab构型以至少0.5 μm 或更长的长度连续延伸。然后,计算每个指定区域的kebab周期。

[0102] • kebab的周期是由浓度分布图(对比度图)的傅里叶变换来确定的,该浓度分布图是通过在垂直方向投影至每个指定区域中shish-kebab构型的shishi构型处而获得,以计算重复周期的平均值。

[0103] • 使用常规分析工具[例如,MATLAB(R2013a)]分析图像。

[0104] • 在傅立叶变换后得到的光谱图像中,在短波区域中检测到的光谱被认为是噪音。这种噪音主要是由对比度图的变形而引起的。所获得的根据本发明的隔板的对比度图似乎产生方形波(而不是正弦波)。此外,当对比度图是方形波时,傅立叶变换之后的图像变成正弦函数,并且因此除了表明真实的kebab周期的主峰外,还在短波区域中产生多个峰。这些短波区域中的峰可被检测为噪音。

[0105] 在一些实施方式中,本文所描述的用于铅酸电池的隔板具有选自下列中的填料:二氧化硅、沉淀二氧化硅、气相法二氧化硅和沉淀无定形二氧化硅;其中通过 ^{29}Si -NMR测量的所述填料内的OH与Si基团的分子比在21:100至35:100、在一些实施方式中在23:100至31:100、在一些实施方式中在25:100至29:100且在特定的优选实施方式中在27:100或更高的范围内。

[0106] 由于Si-O的相对较硬的共价键网络已部分消失,硅烷醇基团将二氧化硅结构从晶体结构转变为无定形结构。诸如 $\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_2(-\text{OH})_2$ 和 $\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_3(-\text{OH})$ 的无定形二氧化硅有很多变形,其可充当各种吸油点。因此,当二氧化硅的硅烷醇基(Si-OH)的数量增加时,吸油性变高。另外,当本文所描述的隔板包含比与已知的铅酸电池隔板一起使用的二氧化硅含有更高数量的硅烷醇基和/或羟基的二氧化硅时,其可表现出增加的亲水性和/或可具有更高的空隙体积和/或可具有某些被大空隙环绕着的聚集体。

[0107] 微孔隔板进一步包含新的和改进的孔形态和/或新的和改进的纤维形态,这使得当在此类富液式铅酸电池中使用这种隔板时,该隔板有助于显著地降低富液式铅酸电池中的电阻。这种改进的孔形态和/或纤维形态可产生这样的隔板,它的孔和/或纤维近似于shish-kebab(或shish kabob)类型的形态。另一种描述该新的和改进的孔形状和结构的方法是有纹理的纤维形态,其中二氧化硅节或二氧化硅的结节存在于电池隔板内聚合物纤维(该纤维有时被称为“shishes”)上的kebab形构型处。

[0108] 另外,在特定的实施方式中,根据本发明的隔板的二氧化硅结构和孔结构可以被描述为骨架结构或椎柱结构或脊柱结构,其中,沿聚合物的纤维的在聚合物的kebabs上的二氧化硅结节看起来像椎柱或圆盘(kebabs),并且有时基本上垂直于近似脊柱状(shish)的细长中央脊骨或纤维(伸展的链状聚合物结晶)。

[0109] 在特定的选定实施方式中,车辆可以配备有如本文所一般描述的铅酸电池。电池可进一步设置有如本文所描述的隔板。车辆可以是汽车、卡车、摩托车、全地形车辆、叉车、高尔夫球车、混合动力车辆、混合动力电动车辆电池、电动车辆、怠速启停(ISS)车辆、电动人力车、电动自行车、电动自行车电池、以及它们的组合。

[0110] 在特定的优选实施方式中,本公开或发明提供一种弹性电池隔板,其组件和物理

属性以及特征协同地结合起来,以意想不到的方式解决了深循环电池行业先前未被满足的需求,其具有改进的电池隔板(一种隔板,其具有诸如聚乙烯的聚合物和特定量的性能增强添加剂和肋的多孔膜),这满足或在特定的实施方式中超越了目前在许多深循环电池应用中被使用的先前已知的弹性性能。特别地,本文所描述的本发明的隔板比传统上与深循环电池一起使用的隔板更坚固、更不易碎、更不易脆、随时间推移更稳定(更不易降解)。本发明的弹性的、含性能增强添加剂且具有肋的隔板将所期望的聚乙烯基隔板的坚固的物理和机械特性与常规隔板的功能结合在一起,同时也提高了使用这种隔板的电池系统的性能。

[0111] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明可以解决以上问题或需求。根据至少特定的目标,本公开或发明可以提供克服上述问题的改进的隔板和/或电池,例如,通过提供增强型富液式电池,其具有减少的酸缺乏、减轻的酸分层、减缓的枝晶生长、降低的内部电阻和增加的冷启动电流。

[0112] 对附图的简要说明

[0113] 图1示出了一种典型的铅酸电池,它具有一组交替的正极和负极,以及穿插在其间的隔板。

[0114] 图2描绘了示例性的具有肋的隔板的两个表面,左图是肋在加工方向纵向设置,右图是肋在横跨加工方向横向设置。

[0115] 图3A至3C示出了示例性的电池隔板,显示了从物理上定义本发明的特定示例性隔板的多种变量和尺寸。图3A是示例性肋的详图。图3B是沿隔板的加工方向观察的示例性隔板的俯视图。图3C是沿隔板的横跨加工方向观察的示例性隔板的侧视图。

[0116] 图4A至4D描述了可见于典型的铅酸电池中的位于正极和负极之间的示例性电池隔板。图4A示出了典型电池隔板的充电状态。图4B示出了典型电池隔板的放电状态。图4C和4D示出了本发明电池隔板的选定实施方式的放电状态。

[0117] 图5A至5H示出了本发明的选定示例性实施方式。

[0118] 图6A至6E示出了本发明的示例性实施方式的肋外形的示例性的实施方式。

[0119] 图7A和7B示意性地描述了本发明的示例性隔板实施方式的具有支撑/接触区域和无支撑区域的电极面。

[0120] 图8和9是用于模拟NAM溶胀以评估隔板弹性的测试装置的图示。

[0121] 图10是隔板弹性的影像评估。

[0122] 图11是隔板酸混合的影像评估。

[0123] 发明详述

[0124] 根据至少选定的实施方式、目标或方面,本公开或发明可以解决上述问题、困难或需求。根据至少特定的目标、方面或实施方式,本公开或发明可提供克服上述问题的改进的隔板和/或电池,例如通过提供具有减少酸缺乏和/或减轻酸缺乏影响的隔板的电池。

[0125] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、原电池、电池、系统和/或制造和/或使用这种新的隔板、原电池和/或电池的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板(其用于平板电池、管式电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池(EFB)、深循环电池、VRLA电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫(AGM)电池、逆变器电池、太阳能、风能或其他可再生能源或一般储能电池、车辆电池、启动照明点火(SLI)车辆电池、怠速启停(ISS)车辆电池、汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地

形车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆电池、电动车辆电池、电动人力车电池、电动自行车电池)和/或制造和/或使用这种改进的隔板、原电池、电池、系统和/或之类的改进的方法。另外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其用于在铅酸电池中提高、增强或改善电池性能和寿命,提高、增强或改善正极和负极处的酸可及性,减少或减轻电池故障,减少或减轻酸分层,减少或减轻枝晶形成,提高、增强或改善氧化稳定性,改善、维持和/或降低浮充电流,改善充电终止电流,降低深循环电池充电和/或完全充电所需的电流和/或电压,降低内部电阻,减少镉中毒,增加润湿性,改善酸扩散,改善均匀性和/或提高循环性能。根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于改进的隔板,其中新的隔板包括新的和/或改进的肋设计、性能增强添加剂或涂层、改进的填料、负极交叉肋和/或之类的。

[0126] 如在方程式2中所看到的,放电反应将一部分铅(Pb)(其可能也存在于NAM中)和酸(H_2SO_4)转化为较大分子的硫酸铅($PbSO_4$)。由于硫酸铅是比铅大的分子,所以它占据更大的体积,并且,正如下文将讨论的,其被认为有助于NAM溶胀。由于硫酸铅是在放电期间形成的,所以在部分充电(即至少部分放电)状态下工作的电池更容易发生NAM溶胀。这类电池包括在下列应用中运行的电池:混合动力车辆;混合动力电动车辆;怠速启停(ISS)车辆;电动车辆,比如叉车、高尔夫球车、电动人力车、电动三轮车和电动自行车;逆变器和可再生和/或可替代能源系统,比如太阳能发电系统和风能系统。这些应用中的电池可能是深循环电池,和/或会在部分充电状态下运行,并且可能在电极处经历负极活性材料溶胀和酸缺乏。

[0127] 电池

[0128] 现参考图1,示例性的铅酸电池50具有电极/隔板阵列50a,阵列50a具有交替的正极52和负极54,以及位于并穿插在每个正极52和负极54之间的隔板100。电极/隔板阵列50a被显示为具有叶状隔板100,然而它们可以被替换地形成正极封套、负极封套、混合封套、袋、套筒、包裹和/或之类的。

[0129] 电极52、54和隔板100基本上被浸没在硫酸(H_2SO_4)电解液56中。正极52与正极端子51电联通,负极54与负极端子53电联通。

[0130] 电池50进一步设有与正极52电联通的正极端子51和与负极54电联通的负极端子53。端子51、53位于电池的顶部。图1中标示了电池的顶部和底部。图1中还标示了加工方向md箭头和横跨加工方向cmd箭头,它们对应于隔板100的加工方向和横跨加工方向。加工方向md从电池50的顶部到底部,而横跨加工方向cmd基本上与加工方向md正交,并且基本上与隔板100平行。

[0131] 隔板

[0132] 现在参考图2至6E,示例性的隔板100可设有多孔膜背网102,其是具有两个主要相对面102p、102n的平坦的网(图2中未示出)。示例性的多孔膜可以是具有小于约 $5\mu m$ 、优选小于约 $1\mu m$ 的孔的微孔膜、中孔膜或具有大于约 $1\mu m$ 的孔的大孔膜。多孔膜可优选具有亚微米直至 $100\mu m$ (在特定的实施方式中,在约 $0.1\mu m$ 至约 $10\mu m$ 之间)的孔大小。在特定的实施方式中,本文所描述的多孔膜的孔隙率可大于约50%至约60%,甚至可以达到约65%。在特定的选定实施方式中,多孔膜可以是平坦的或拥有从其一个或多个表面102p、102n延伸的肋。

[0133] 现在参考图2,左侧描绘了一种示例性隔板100,显示为具有多孔膜背网102和肋组104,肋组104从多孔膜背网102延伸,并基本在纵向对齐,该纵向基本与隔板100的加工方向(示为垂直箭头线md)对齐。在图2的右侧,示出了示例性隔板100,其具有多孔膜背网102和

肋组106,肋组106从多孔膜背网102延伸,并在基本上横向的方向上横向对齐,该横向的方向基本与隔板100的横跨加工方向(示为水平箭头线cmd)对齐。参照图1,加工方向md基本上从电池50的顶部到底部对齐,并且基本上平行于隔板100的主表面,而横跨加工方向cmd基本上与加工方向水平正交对齐,并且基本上平行于隔板100的主表面。如图1所示,加工方向显示为标有md的箭头线,而横跨加工方向显示为标有cmd的箭头线。现在参考图3A至3C,其示出了限定非限制性示例性隔板100的物理特征的几个维度。典型的市售电池隔板100,比如达拉米克(Daramic[®])制造和销售的一些隔板,可设有多孔膜背网102,其具有正极表面102p和负极表面102n。当安装在典型的铅酸电池中时,正极表面102p通常面对正极;而当安装在典型的铅酸电池中时,负极表面102n通常面对负极。一系列、一个阵列或一组正极肋104可从正极表面102p延伸,而一系列、一个阵列或一组负极肋106可从负极表面102n延伸。正极肋104有时被称为主肋,因为它们通常比负极肋106大,后者有时被称为辅助肋。

[0134] 图3A描绘了典型隔板100的小截面图,该隔板具有多孔膜背网102和从背网102延伸的主肋。图3A是沿单个肋的纵向观察的图示,并详细说明了特定的示例性肋的尺寸以及其与多孔膜背网102的关系。因此图3A仅示出了具有从其仅一个表面延伸的单肋的多孔膜102,而不是为了作为限制性的例子。如图所示,隔板100设有多孔膜背网,其具有背网厚度(Backweb)。从其延伸的肋具有高度(Height,测量的是背网表面--肋从其延伸--到肋的顶部的距离)、底部宽度(BaseW,测量的是与肋的长度基本正交的肋底部的宽度)、顶部宽度(TopW,测量的是与肋的长度基本正交的肋顶部的宽度)以及偏角(draft angle) (α ,测量的是肋侧面从垂直基准的角度偏移)。

[0135] 现在参考图3B,其示出了隔板100的一种示例性实施方式,沿隔板100的加工方向观察。隔板100设有多孔膜背网102,其具有面向正极的表面102p(其上有从其延伸且设置成基本上平行于隔板100的加工方向的正极肋104)和面向负极的表面102n(其上有从其延伸且设置成基本上平行于隔板100的横跨加工方向的不间断的负极肋106)。有四个基本上在加工方向上延伸的正极肋104,这个数量只是示例性的,而不是限制性的。实际上,示例性的隔板可能会有多得多的正极肋104,然而为了图的清晰,只示出了很少的正极肋。例如,在横跨加工方向的宽度上,隔板可具有约20、30、40或更多的肋。作为一个例子,这种横跨加工方向的宽度在特定的电池中可以是约120mm,而在其他特定的电池中可以是约160mm。图3B进一步示出了典型隔板的各种尺寸。

[0136] 正极肋104可以由正极肋底部宽度 $BaseW_{Pos}$ (沿横跨加工方向且基本上与肋的长度正交而测量)、正极肋顶部宽度 $TopW_{Pos}$ (沿横跨加工方向且基本上与肋的长度正交而测量)以及正极肋高度 $Height_{Pos}$ (从面向正极的表面102p到正极肋104的顶部而测量)限定。正极肋104以正极肋间距 $Spacing_{Pos}$ 在横跨加工方向上设置在隔板的宽度上。如图3B提供的视图所示,负极肋106也由负极肋高度 $Height_{Neg}$ (从面向负极的表面102n到负极肋106的顶部而测量)限定。隔板100由背网厚度Backweb(测量的是面向正极的表面102p和面向负极的表面102n之间的距离)和总厚度Overall(为正极肋高度 $Height_{Pos}$ 、背网厚度Backweb和负极肋高度 $Height_{Neg}$ 之和)限定。

[0137] 图3C示出了隔板100的一种示例性实施方式,该隔板基本与图3B中所示的相同,不过是沿隔板100的横跨加工方向观察的。可以看出,正极肋104是间断的锯齿104s。然而,如下文所述,正极肋可以是不间断的、间断的、有角度的或以任何方式弯曲的。每个正极肋锯

齿104s都具有正极肋底部长度 $BaseL_{Pos}$ (测量的是基本上沿隔板的加工方向且基本上沿肋104的长度的底部长度) 和正极肋顶部长度 $TopL_{Pos}$ (测量的是基本上沿隔板的加工方向且基本上沿肋104的长度的顶部长度)。此外, 正极肋锯齿104s以正极肋齿间距 $Pitch_{Pos}$ 基本上沿肋104的长度和基本上沿隔板100的加工方向间隔开。如图所示, 正极肋锯齿104s与相邻肋104的锯齿偏移, 然而锯齿104s也可以与相邻锯齿104s同步对齐。与正极肋104类似, 负极肋106也具有负极肋底部宽度 $BaseW_{Neg}$ (基本上沿隔板100的加工方向且基本上与负极肋106的长度正交而测量)、负极肋顶部宽度 $TopW_{Neg}$ (基本上沿隔板100的加工方向且基本上与负极肋106的长度正交而测量), 并进一步由负极肋间距 $Spacing_{Neg}$ (基本上沿隔板100的加工方向, 且基本上与负极肋106的长度正交) 限定。尽管在图3A至3C中未示出, 负极肋106可以是间断的负极肋锯齿106s (在图5D-5G中示出), 并以负极肋齿间距 $Pitch_{Neg}$ 间隔 (在图5D-5G中示出)。

[0138] 现在参照图4A和4B, 其示出了典型的市售隔板100, 如同会在典型的富液式铅酸电池中被设置的那样, 隔板100被设置在两个典型的电极52、54之间。此外, 这两个图都是从电池和/或组件的顶部沿隔板的加工方向观察的。图4A显示了处于充电状态的组件, 图4B显示了处于放电状态的组件。图4A和4B示意性地描述了正极52和负极54, 典型的市售隔板100位于其间, 硫酸(H_2SO_4) 电解液56浸没了整个组件。需要理解的是, 电极是具有活性材料的典型的铅酸电池电极, 正极具有PAM, 负极具有NAM。隔板100设有微孔背网102, 其上具有面向正极的表面102p和面向负极的表面102n。设有从面向正极的表面102p延伸的正极肋104。虽然一些 (尽管不是全部) 市售隔板设有负极肋, 但为了清楚起见, 图4A或4B中没有示出负极肋。图4A描述了充电状态, 正极52、负极54和隔板100都被显示为大致平坦, 所有的表面基本上都是平面的。

[0139] 图4B描述了PAM和NAM处于溶胀状态的放电状态。不希望受任何特定理论的束缚, 据信PAM和/或NAM溶胀可达到对隔板的背网施加压力的程度。从而使正极、负极52、54都缺乏电解液56 (即酸缺乏)。可以看出, 正极52和PAM向面向正极的表面102p延伸, 而负极54和NAM延伸至多孔膜背网102中, 并使其向正极52偏转。这种PAM和NAM溶胀和膜偏转有效地将电解液从电极上挤开, 并阻碍电池的电化学反应。这对电池的性能和寿命产生负面影响。虽然显示出背网与正极接触, 但并不是背网一定要与正极接触才会对电池的性能产生负面影响。

[0140] 如本文中讨论的, 目前市场上销售、出售和在富液式铅酸电池 (特别是在部分充电状态下工作或打算在部分充电状态下工作的富液式铅酸电池) 中使用的隔板, 表现出以上所描述的酸的挤出和置换, 这最终导致电池无法使用。因此, 存在对用于富液式铅酸电池 (特别是在部分充电状态下工作的富液式铅酸电池 (例如, 在起/停车辆、机动车辆、混合动力车辆、电力收集逆变器和/或之类中使用的那些)) 的改进的隔板的需求, 其在部分充电状态下在电极处具有改善的酸可及性。

[0141] 现在参考图4C和4D, 在正极52和负极54之间示意性地描述了本发明的选定实施方式, 如同它们将在典型的富液式铅酸电池内被设置的那样, 每个电极均有活性材料 (例如, PAM和NAM)。此外, 这两个图都是对放电状态的描述, 并且从电池和/或组件的顶部沿隔板100的加工方向观察。参照图4C, 隔板100设有微孔背网102, 其上设有面向正极的表面102p和面向负极的表面102n。设有从面向正极的表面102p延伸的正极肋104。虽然一些 (尽管不

是全部)市售隔板设有负极肋,但为了清楚起见,图4C中没有示出负极肋。与图4A和4B的正极肋100相比,图4C和4D的正极肋100具有较近的正极肋间距 $Spacing_{Pos}$ 和较窄的正极肋顶部宽度 $TopW_{Pos}$ (如本文和图3A至3C中所定义的)。如图4C所示,正极52的PAM还是溶胀和隆起,并向面向正极的表面102p延伸,而负极54的NAM也还溶胀和隆起,从而使多孔膜背网102偏转。然而,活性材料被更紧密间隔的肋更好地支撑,并且不能溶胀到足以挤出如图4B所示的那么多电解液56。

[0142] 现在参考图4D,本发明的一种示例性实施方式提供了进一步的改进,与典型的电池隔板相比,其提供了具有与正极肋104更紧密对应的高度的负极肋104。可以看出,PAM在放电状态下仍像以前一样溶胀,但是由于紧密间隔的正极肋104,防止了其与背网102接触。此外,由于负极肋104的高度和间距,防止了NAM偏转背网102。为了做到这一点而不牺牲电极之间的空间和使隔板具有不合理的总厚度,正极肋104的高度被放大为负极肋106的高度的约100%至300%,这样,与典型的隔板相比,总厚度不会增加。

[0143] 要理解的是,图4A至图4D并不是按比例绘制的,也不应认为它们可以相互缩放。还需理解的是,负极肋106可以设置在横跨加工方向cmd上,为了清楚起见,仅在加工方向上示出。

[0144] 图5A至5H中描绘了本发明的隔板的各种选定示例性实施方式。图5A至5C描述了加工方向观察的示例性隔板100,显示出正极肋104和负极肋106,其均沿加工方向基本对齐,并具有不同的负极肋高度 $Height_{Neg}$ 和不同的正极肋高度与负极肋高度之比。图5A和5B描述了示例性的隔板100,其具有正极肋104和负极肋106,并具有基本相同的正极肋间距 $Spacing_{Pos}$ 、负极肋间距 $Spacing_{Neg}$ 。图5C描述了具有负极肋106的示例性隔板100,负极肋106具有比正极肋间距 $Spacing_{Pos}$ 更密的负极肋间距 $Spacing_{Neg}$ 。图5D至5F描述了沿横跨加工方向观察的示例性隔板100,其具有不同的负极肋高度 $Height_{Neg}$,以及不同的正极肋高度与负极肋高度之比。图5D和5E描绘了具有正极肋锯齿104s和负极肋锯齿106s的示例性隔板100,正极肋锯齿104s和负极肋锯齿106s以基本相似的正极齿间距 $Pitch_{Pos}$ 、负极齿间距 $Pitch_{Neg}$ 布置。图5F描绘了具有负极肋锯齿106s的示例性隔板100,负极肋锯齿106s的负极齿间距 $Pitch_{Neg}$ 比正极肋的正极齿间距 $Pitch_{Pos}$ 更密。图5G和5H描绘了在加工方向md上基本对齐设置的正极肋104和在横跨加工方向cmd上基本对齐设置的负极肋106。图5G是沿隔板100的加工方向观察的。图5H描述了与图5G的隔板基本相似的隔板100,不过是沿横跨加工方向观察的。如图所示,正极肋和负极肋104、106均是间断的锯齿104s、106s。

[0145] 现在参考图6A至6E,选定的示例性隔板100设有正极肋104,其具有从多孔膜背网102的面向正极的表面102p延伸的正极肋底部104a,以及从其延伸的多个正极肋齿104b。如图6A所示,隔板100具有隔板高度 $Height_{Sep}$ 和隔板宽度 $Width_{Sep}$ 。典型的汽车铅酸电池配有宽度约为160mm的电极和隔板。图6B和6C描述了根据本发明的特定实施方式的带有肋的示例性隔板100。肋设有从多孔膜背网延伸的齿状肋,该背网具有从其延伸的齿状肋。肋具有从多孔膜背网延伸的肋底部和从肋底部延伸的齿。如本文以上所公开的,隔板具有总厚度 $Overall$,其为背网厚度 $Backweb$ 和肋高度 $Height_{Rib}$ 之和。肋高度 $Height_{Rib}$ 等于齿高度 $Height_{Tooth}$ 和肋底部高度 $Height_{RibBase}$ 之和。肋具有肋底部宽度 $Width_{RibBase}$ 、齿底部宽度 $BaseW_{Tooth}$ 、齿顶部宽度 $TopW_{Tooth}$ 和偏角 α 。肋还进一步具有跨越横跨加工方向cmd的肋间距(在图6A和6D中显示为正极肋间距 $Spacing_{Pos}$ 和负极肋间距 $Spacing_{Neg}$)。示例性的隔板还进一步具有在加工方向md

上的齿间距 $Pitch_{Tooth}$ 、齿底部长度 $BaseL_{Tooth}$ 和齿顶部长度 $TopL_{Tooth}$ 。图6D和6E进一步详细说明了具有在加工方向 md 上基本对齐的正极肋104和负极肋106的示例性隔板。负极肋106进一步显示为不间断的线性肋,然而与正极肋104相似,负极肋106也可以是锯齿状或带齿的。

[0146] 在汽车应用中使用的典型铅酸电池隔板可具有 $900\mu m$ 的示例性的总厚度,并且可具有约11至18个或更少的肋,这些肋与正极和负极均接触。不希望受理论束缚,发明人已发现,接触面积越大(通过接触面积与电极总面积相比的百分比来衡量),活性材料得到的支撑就越大,其从栅格上脱离的可能性就越小。因此,接触面积可以等同于支撑面积,见表1。

[0147] 除了增加支撑面积外,发明人还确定,适当地分配该支撑面积也是有益的。因此,本发明的一个特别目标是改善电极的接触/支撑面积,同时使相邻支撑面积之间的距离最小。

[0148] 为了实现这一目标,示例性的隔板可具有约20个至约40个或更多的肋,其与示例性的160cm宽的电极接触。例如,隔板可具有约25个或更多的肋、约30个或更多的肋、约35个或更多的肋、约40个或更多的肋,等等。这比任何典型的汽车铅酸电池隔板多得多。

[0149] 然而,增加肋的数量也增加了隔板的质量,并且必然将酸性电解液从电极之间移出,这将限制储能反应的程度,并降低离子传导的潜力。为了补偿这种增加的质量,示例性的隔板可具有比铅酸电池隔板中典型的肋薄得多的肋(较小的顶部宽度和底部宽度)。

[0150] 汽车铅酸电池中使用的典型聚乙烯隔板被制造成具有通常是梯形的肋,其是在压延辊中形成的。这种梯形首先被限定为具有大约 $530\mu m$ 的肋顶部宽度。为了加工这种肋片并使其从压延辊中脱出,有一个大约 7° 的偏角(图3A和6B中的 α)。因此,传统的隔板在制造时通常采用这样的理念,即,肋越高,肋底部越宽。为了利于从压延辊上顺利脱模,角部通常是圆形的。

[0151] 为了减少因增加肋数量而带来的额外质量,示例性的隔板可设有这样的肋,其具有大约 $450\mu m$ 或更少、大约 $400\mu m$ 或更少、大约 $350\mu m$ 或更少、大约 $300\mu m$ 或更少或大约 $250\mu m$ 或更少的顶部宽度,并且仍然以大约 7° 的偏角进行加工。因此,本发明的示例性隔板可以具有两倍于传统隔板的肋,并保持与传统隔板相同的质量。这样,质量与以前的隔板相同,也减少了无支撑区域之间的距离。这就使富液式铅酸电池在PSoC条件下更接近于AGM电池的性能。

[0152] 减少质量的另一种改进是将肋分段或间断成锯齿或齿,如图3A至6E及其相关文本中通常所显示和描述的那样。因将肋断开而额外减少的质量,可以随后通过更多的肋加回来,从而使支撑部分离得更近。与具有少得多的不间断的肋的隔板相比,这将有效地减少或保持相同的质量。

[0153] 现在参考图7A和7B,其示出了一个电极表面,该表面具有未支撑的表面区域或部分,和不连续的支撑表面区域或部分(交叉划线部分)。图7B中描绘了图7A的更详细的部分。点A被示为支撑部分的边缘的中点上的点,而点B被示为支撑部分的末端上的点。它们各自的包围圈限定了从一个支撑部分到相邻的支撑部分的未支撑距离。需要理解的是,图7A和7B未按比例绘制。

[0154] 就160cm的标准电极宽度而言,通常可以有11至18个沿隔板的横跨加工方向均匀分布的肋,这就产生了分别为约13mm至8mm的相邻支撑部分之间的典型无支撑距离。在保持

与具有不间断肋的典型隔板相同的肋质量的同时,通过使肋变窄并将其分段,在160cm宽的电极上的肋数量可被增加到大约20个至大约40个或更多的肋。这使得肋之间的无支撑距离为大约3mm至大约4mm或更小。例如,根据锯齿或齿间距以及肋间距,无支撑的距离可以接近到大约1.5mm。

[0155] 下表1详细说明了三种隔板的肋和隔板尺寸。对照#1有11个肋,对照#2有19个肋,而示例性的实施方式有39个肋。然而,由于肋顶部宽度小于对照隔板的一半,因此它可以具有比对照#2的肋多一倍的肋,并保持相同的支撑面积,同时具有最低的无支撑距离。

隔板	肋数量	肋顶部宽度(μm)	肋底部宽度(μm)	肋高度(μm)	单个肋面积(mm ²)	肋间距(mm)	无支撑距离(mm)	支撑面积(%)
对照#1	11	510	760	640	0.4032	11.55	11.04	3.74
对照#2	19	510	760	640	0.4032	6.68	6.18	6.46
实施方式	39	250	380	640	0.2016	3.34	3.09	6.46

[0156] 表1

[0157] 典型的汽车电池隔板通常主要是为了提供高爆发力来启动发动机然后在完全充电状态下工作而进行优化。就这点而言,隔板具有最小数量的肋,以保持极板间距,同时使任何额外数量的肋最小化,因为这些肋会增加离子电阻并剥夺电池的功率。在完全充电或过充状态下,汽车电池将在正极产生氧化性物质,在负极产生还原性物质。如果隔板的多孔膜背网与这些氧化性物质接触,随着时间的推移,隔板因氧化而受损的几率就会增加。在业内,这通常被称为隔板开裂或裂开,从而隔板不再起到分隔正负电极之间物理接触的作用。为了使隔板开裂和裂开的机会最小,背网与负极相邻,肋面对正极。

[0158] 在特定的电池设计中,总的极板间距或隔板总厚度超过1.2mm,并且可能通常需要在面向负极肋的表面上也设置小肋。正极肋高度与负极肋高度之比通常为约3至约5或更多。换言之,正极肋比负极肋高约300%至约500%或更高。当传送电力时,电极中的铅与硫酸之间的反应时间只有约30秒或更短。据信,由于电极是多孔的,在这些反应中消耗的酸已经在孔中存在。当电池必须提供更多的能量时,比如在PSoC条件下,电极表面则必须有更多的酸,否则其可能成为限制因素。由于目前可用的典型的汽车隔板通常没有或只有非常小的面向负极的肋,发明人推测,在负极极板上的酸的可及性将成为电力传送方面的限制因素。

[0159] 因此,本发明的示例性实施方式提供了更均衡的硫酸电解液到正极和负极的平衡。这可以通过在多孔膜的面向正极的表面上和多孔膜的面向负极的表面上放置相等的肋来实现。此外,这可以在要求总厚度低于约1.0mm的隔板上完成。为了实现这一目标,示例性的实施方式可设有正极肋,其具有负极肋高度约100%、约200%甚至高达约300%的肋高度。换句话说,正极肋的高度与负极肋的高度之比可高达约1至约3。如本文图中所示和文本中所述的,负极肋可在加工方向或横跨加工方向上基本对齐。

[0160] 一个潜在的问题是,随着正极肋高度的降低,隔板背网的厚度更接近正极。可以想象这样的情形,即正极将产生氧化性物质。因此,为了防止隔板背网由于活性材料溶胀而发生偏转并实际上接触到正极,我们认为本文所描述的额外数量的肋是一种有用的隔板配置。

[0161] 还有一点值得注意的是,所谓的通用型和面板型之间的区别。为了改善具有典型

隔板的电池极板的封装性,业界已开发了密封区域,其中的肋比面向正极极板的肋小。而面向正极的主肋可具有约450 μm 至约1200 μm 的高度,密封区域的肋通常只有250 μm 或更小,以确保良好的机械密封。

[0163] 通过降低正极肋高度和增加负极肋高度,示例性的隔板可设置为通用型,而不是明显的面板型。根据定义,通用型具有横跨整个隔板/电极宽度的均匀肋阵列。在这种情况下,肋可以给电极的最末端提供支撑。这将有二个明显的优势。首先,在电极边缘增加的肋将支撑活性材料,并使其在循环应用中不脱落。其次,这些增加的肋可以防止正极接触隔板背网和基板。

[0164] 随着诸如冲压工艺等的新的栅格制作方法的出现,典型的栅格厚度已从约1.0mm降至约0.8mm或0.6mm。由于栅格更薄,在循环应用中,栅格更倾向于弯曲或卷曲。当弯曲时,栅格会有更大的机会接触到背网的隔板基体。具有紧密肋间距的通用型可以提供额外的保护,防止氧化短路。

[0165] 下表2详细说明了如本文所讨论的各种隔板尺寸,比较了两种对照隔板(其是典型的市售隔板)和本发明的10种实施方式。

隔板	总厚度 (μm)	背网厚度 (μm)	负极肋高度 (μm)	正极肋高度 (μm)	正极/负极肋高度比
对照 #1	1270	250	250	760	3.00
对照 #2	890	180	80	640	8.33
实施方式 #1	890	250	150	480	3.17
实施方式 #2	890	250	200	430	2.13
实施方式 #3	890	250	250	380	1.50
实施方式 #4	890	250	320	320	1.00
实施方式 #5	890	250	380	250	0.67
实施方式 #6	810	250	150	410	2.67
实施方式 #7	810	250	200	360	1.75
实施方式 #8	810	250	250	300	1.20
实施方式 #9	810	250	320	240	0.76
实施方式 #10	810	250	380	180	0.47

[0166] 表2

[0167] 肋

[0168] 本发明的特别的目的包括在利用电池可能经受的任何运动使酸混合最大化以减少酸分层的影响的同时,使NAM溶胀的影响(例如,酸缺乏)最小化。这两者都是在部分充电状态下工作的电池所表现出的问题。

[0169] 发明人已发现,使NAM溶胀影响最小化的一种方法是使隔板的弹性最大化,以减少NAM将会使多孔背网偏转进PAM的可能性。一种提高隔板弹性的特别的方法是增加多孔膜背网的厚度。然而,这也会增加隔板的电阻(仅列举较厚背网的一种缺点),这对电池的性能产生负面影响。发明人已发现,增加隔板与正极之间的接触点,可以起到使接触点之间的背网变硬的作用。增加肋的数量以实现这一目标也增加了隔板与正极之间的接触面积。据信,使接触面积最小化可降低隔板的电阻,并且对提供电池功能的电化学反应来说,给电解液开放更多的电极表面积。人们还相信,减小的接触面积减少了枝晶在隔板上形成和引起电短路的机会。枝晶形成的问题在下文讨论。进一步的目标是使在运动中使用的电池的电解液或酸混合最大化,以使酸分层的影响最小。此外,不间断的肋不利于酸混合以减少酸分层的目标。

[0171] 发明人已发现,作为选定的示例性的优选实施方式,通过使接触点的数量最大化同时使隔板和相邻电极之间的接触面积最小化,可提供具有弹性装置的隔板,来抵抗或减轻在由于NAM溶胀(其导致酸缺乏)所产生的力和压力下背网的偏转。发明人已发现,另一种选定的示例性实施方式可提供带有酸混合装置的隔板,其用于通过使隔板和相邻电极之间离散接触点的数量最大化来减少、减轻或逆转酸分层的影响。另一种选定的示例性实施方式可提供具有减缓枝晶装置的隔板,以减少或减缓硫酸铅(PbSO_4)枝晶的生长。发明人已确定,通过肋结构的设计,可以解决、实现或至少部分地解决和/或实现这类弹性装置、酸混合装置和枝晶减缓装置。因此,本文所描述的选定实施方式依赖肋结构来平衡这些参数,以实现期望的目标,来提供弹性装置、酸混合装置和枝晶减缓装置和/或至少部分地解决和/或实现这些参数平衡和/或所需的弹性装置、酸混合装置和/或枝晶减缓装置。

[0172] 肋104、106可以是均匀的组、交替的组或者下列的混合或组合:不间断的、离散间断的肋、连续的、不连续的、成角度的、线性的、基本上在隔板的加工方向(MD)延伸的纵向肋(即,在电池中从隔板的顶部向底部延伸)、基本上在隔板的横跨加工方向CMD延伸的横向肋、基本上在隔板的横跨加工方向(CMD)(即,在电池中隔板的横向,与MD正交)延伸的横切肋、基本上在隔板的横跨加工方向延伸的交叉肋、离散的齿或带齿的肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦型的、以不间断的或间断的之字形方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋和/或之类的以及它们的组合。此外,肋104、106中的任一组可延伸自或延伸入正极侧、负极侧或两侧。

[0173] 现在参考图6A,提供了一种示例性的隔板,其具有基本上在隔板的加工方向(MD)上对齐的正极肋104,该正极肋旨在接触示例性电池中的正极。隔板进一步具有负极肋106,其基本上在隔板的加工方向上对齐并基本上与正极肋平行。负极肋旨在接触示例性电池中的负极。虽然此示例中的负极肋基本在隔板的加工方向上对齐,但它们也可以基本在横跨加工方向上对齐,这通常被称为负极交叉肋。

[0174] 继续参考图6A,发明隔板的选定实施方式设有正极肋阵列。正极肋具有底部部分104a,其可在加工方向上延伸隔板的长度。然后,间隔的齿、不连续的峰或其他突起104b可从该底部部分的表面延伸,使得齿104b在下面的多孔膜背网的表面上凸出来。此外,底部部分可以比齿本身更宽。正极肋以约2.5mm至约6.0mm的典型间距彼此基本平行,典型的间距为约3.5mm。从多孔膜背网的表面起测量的正极肋高度(齿加底部部分)可以是约 $10\mu\text{m}$ 至约2.0mm,典型高度为约0.5mm。相邻肋的示例性肋齿可基本上彼此成一直线。然而,如图35所示,示例性的齿可以从一个肋到相邻的肋彼此偏移,与相邻的肋完全或部分异相。如图所示,齿从一个肋到一个相邻的肋完全异相。正极肋齿可以在隔板的加工方向以约3.0mm至约6.0mm的间距被隔开,典型的间距为约4.5mm。

[0175] 如图6A所示,负极肋被描绘为基本上与隔板的加工方向平行。但是,它们也可以基本上与横跨加工方向平行。所描绘的示例性的负极肋被以不间断的且基本上笔直的示出。然而,它们也可以以与图6A中所示的正极肋大致相似的方式为带齿的。负极肋可以以大约 $10\mu\text{m}$ 至大约10.0mm的间距被隔开,优选的间距在大约 $700\mu\text{m}$ 和大约 $800\mu\text{m}$ 之间,更优选的公称间距为大约 $740\mu\text{m}$ 。从背网表面起测量的负极肋高度可以是大约 $10\mu\text{m}$ 至大约2.0mm。应当注意的是,正极肋也可以被设置在示例性的电池中,使其与负极接触。同样地,负极肋也可以被放置在示例性的电池中,使其与正极接触。

[0176] 下面的表3详细列出了162mm×162mm (262cm²) 的四种隔板(一种示例性的发明隔板和三种对照隔板)的肋数量和表面接触面积百分比。如表所示,示例性的发明隔板具有在横跨加工方向上沿隔板的整个宽度均匀间隔的43个带齿的肋。示例性的发明隔板上的正极肋的齿在正极上与262cm²的3.8%接触。在表3中进一步详细列出了对照隔板的细节。需要理解的是,对照隔板#1、#2和#3是目前富液式铅酸电池通常使用且在市场上目前可买到的典型的可商购的隔板。

[0177]	隔板	肋[数量(构型)]	接触面积(占总面积的%)
	发明隔板	43(带齿的肋)	3.8%
	对照#1	22(不间断的肋)	4.8%
	对照#2	18(不间断的肋)	3.9%
	对照#3	11(不间断的肋)	2.9%

[0178] 表3

[0179] 如上所述,发明人发现,在使接触面积最小化的同时使接触点的数目最大化,实现了在保持电阻可控的同时提高隔板弹性的目标。此外,带齿的设计通过利用电池可能经受的任何运动来帮助促进酸混合。参考图6A和6B,隔板肋的齿与最近的相邻齿可相隔约2.5mm至约6.0mm。发明人已发现,相邻齿之间优选的、非限制性的距离为约4.2mm。另外,从相邻列偏移的齿完全异相有助于促进酸混合。发明人还发现,底部部分有助于使背网足够硬,以为NAM溶胀提供弹性。

[0180] 需要理解的是,尽管示例性的发明肋被显示和描述为正极肋,但是它们可以被设置在隔板的负极侧,并且,所图示和描述的负极肋可以被设置在隔板的正极侧。

[0181] 正极肋或负极肋还可以是下列的任何形式或组合:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性的肋、基本上在所述多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在所述多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在隔板的所述横跨加工方向上延伸的横切肋、离散的齿、带齿的肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋、以连续的之字形锯齿状方式设置的、以间断的不连续的之字形锯齿状方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、柱、微型柱、多孔的、无孔的、微型肋、交叉微型肋以及它们的组合。

[0182] 正极肋或负极肋还可以是由相对于隔板的边缘既不平行也不正交的角度限定的任何形式或组合。进一步地,这个角度可以在整个肋的齿或列上变化。成角度的肋图案可以是可能优选的Daramic® RipTide™酸混合肋构型,其能有助于在特定的电池中减少或消除酸分层。而且,角度可被限定为相对于多孔膜的加工方向,并且角度可以在约大于零度(0°)和约小于180度(180°)以及约大于180度(180°)和约小于360度(360°)之间。

[0183] 肋可以在跨隔板的整个宽度上从侧边至侧边缘均匀地延伸。这被称为通用外形。或者,隔板可具有与侧边相邻的侧板,在侧板中设置有辅助肋。

[0184] 这些辅助肋可以比主肋更紧密地间隔且更小。例如,辅助肋可以是主肋高度的25%至50%。侧板也可以是平整的。侧板可以如在封装隔板时所做的那样,协助将隔板的一个边密封到隔板的另一边,这将在下文中讨论。

[0185] 在选定的示例性的实施方式中,负极肋的至少一部分可优选具有正极肋高度的约5%至约100%的高度。在一些示例性的实施方式中,负极肋高度与正极肋高度相比可为约

5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、95%或100%。在其他示例性的实施方式中,负极肋高度与正极肋高度相比可不大于约100%、95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%或5%。

[0186] 在一些选定的实施方式中,多孔膜的至少一部分可具有为纵向或横向或交叉肋的负极肋。负极肋可与隔板的顶部边缘平行,或可设置成与之成一定角度。例如,负极肋可相对于顶部边缘取向约 0° 、 5° 、 15° 、 25° 、 30° 、 45° 、 60° 、 70° 、 80° 或 90° 。交叉肋可相对于顶部边缘取向约 0° 至约 30° 、约 30° 至约 45° 、约 45° 至约 60° 、约 30° 至约 60° 、约 30° 至约 90° 或者约 60° 至约 90° 。

[0187] 特定的示例性的实施方式可具有底部部分。如果存在,其可具有约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $200\mu\text{m}$ 的平均底部高度。例如,平均底部高度可以大于或等于约 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或 $200\mu\text{m}$ 。此外,如果存在的话,其可具有比齿宽度宽约 $0.0\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的平均底部宽度。例如,平均底部宽度可以比齿宽宽大于或等于约 $0.0\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 。

[0188] 特定的示例性的实施方式可拥有齿或带齿的肋。如果存在,其可具有约 $50\mu\text{m}$ 至约 1.0mm 的平均尖端长度。例如,平均尖端长度可以是大于或等于大约 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 或 1.0mm 。或者,其可以不大于或等于约 1.0mm 、 $900\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 。

[0189] 齿或带齿的肋的至少一部分可具有约 $50\mu\text{m}$ 至约 1.0mm 的平均高度(底部部分高度加齿高度)。例如,平均高度可以是大约 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 或 1.0mm 。或者,它们可以不大于或等于约 1.0mm 、 $900\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 。

[0190] 齿或带齿的肋的至少一部分可以在加工方向的列内具有约 $100\mu\text{m}$ 至约 50mm 的平均中心到中心的间距。例如,平均中心到中心的间距可以大于或等于约 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 或 1.0mm ,并以类似的增量达到 50mm 。或者,它们可以不大于或等于约 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 或 1.0mm ,并以类似的增量达到 50mm 。此外,相邻的齿列或带齿的肋的列可以在加工方向上被设置在相同的位置或有偏移。在偏移配置中,相邻的齿或带齿的肋在加工方向上位于不同的位置。

[0191] 齿或带齿的肋的至少一部分可具有约 $0.1:1.0$ 至约 $500:1.0$ 的平均高度与底部宽度之比。例如,平均高度与底部宽度之比可以是大约 $0.1:1.0$ 、 $25:1.0$ 、 $50:1.0$ 、 $100:1.0$ 、 $150:1.0$ 、 $200:1.0$ 、 $250:1.0$ 、 $300:1.0$ 、 $350:1.0$ 、 $450:1.0$ 或 $500:1.0$ 。或者,平均高度与底部宽度之比可以不大于或等于约 $500:1.0$ 、 $450:1.0$ 、 $400:1.0$ 、 $350:1.0$ 、 $300:1.0$ 、 $250:1.0$ 、 $200:1.0$ 、 $150:1.0$ 、 $100:1.0$ 、 $50:1.0$ 、 $25:1.0$ 或 $0.1:1.0$ 。

[0192] 齿或带齿的肋的至少一部分可具有约 $1,000:1.0$ 至约 $0.1:1.0$ 的平均底部宽度与尖端宽度之比。例如,平均底部宽度与尖端宽度之比可以为约 $0.1:1.0$ 、 $1.0:1.0$ 、 $2:1.0$ 、 $3:1.0$ 、 $4:1.0$ 、 $5:1.0$ 、 $6:1.0$ 、 $7:1.0$ 、 $8:1.0$ 、 $9:1.0$ 、 $10:1.0$ 、 $15:1.0$ 、 $20:1.0$ 、 $25:1.0$ 、 $50:1.0$ 、 $100:1.0$ 、 $150:1.0$ 、 $200:1.0$ 、 $250:1.0$ 、 $300:1.0$ 、 $350:1.0$ 、 $450:1.0$ 、 $500:1.0$ 、 $550:1.0$ 、 $600:1.0$ 、 $650:1.0$ 、 $700:1.0$ 、 $750:1.0$ 、 $800:1.0$ 、 $850:1.0$ 、 $900:1.0$ 、 $950:1.0$ 或 $1000:1.0$ 。或者,平

均底部宽度与尖端宽度之比可以不大于约1,000:1.0、950:1.0、900:1.0、850:1.0、800:1.0、750:1.0、700:1.0、650:1.0、600:1.0、550:1.0、500:1.0、450:1.0、400:1.0、350:1.0、300:1.0、250:1.0、200:1.0、150:1.0、100:1.0、50:1.0、25:1.0、20:1.0、15:1.0、10:1.0、9:1.0、8:1.0、7:1.0、6:1.0、5:1.0、4:1.0、3:1.0、2:1.0、1.0:1.0或0.1:1.0。

[0193] 隔板测试

[0194] 现在参考图8和图9,其示出了用于模拟NAM溶胀的压缩测试的夹紧试验设备以评估隔板的弹性。如图所示,结构由下列部件组成:1)具有不间断背衬的泡沫背衬,以模拟NAM溶胀或膨胀;2)具有与泡沫背衬接触的负极肋的隔板;3)与正极肋接触并涂有红色涂料的实心塑料板。压缩测试按如下步骤进行:

[0195] 1) 将隔板、两个实心塑料板和泡沫背衬全部切成或以其他方式形成5英寸(12.7cm)乘5英寸(12.7cm)的正方形片;

[0196] 2) 按如下步骤形成涂料施加器:

[0197] a) 用胶带将毡片粘在塑料方块上;

[0198] b) 使用3mL滴眼器,在长方形盘中混合9mL的红色涂料和3mL的水;和

[0199] c) 将涂料施加器带毡的一面朝下放入盘中,直至施加。

[0200] 3) 用箭头标记所有部分,以确保以相同顺序和相同方向添加所有部件。按从下到上的顺序提供堆叠的元件:

[0201] a) 第一实心塑料板(涂料将被施加于此),

[0202] b) 隔板(具有与第一实心塑料板接触的正极肋),

[0203] c) 厚约7.6mm的泡沫背衬;和

[0204] d) 第二实心塑料板;

[0205] 4) 施加适当的气压以便在泡沫背衬上施加所期望的压力,如约11kPa、约16.5kPa、约22kPa和约27.5kPa的测试压力被施加至堆叠物以模拟NAM溶胀;

[0206] 5) 通过在坚实的表面上放置面朝上的第一实心塑料片,将涂料施加至第一实心塑料片上;将涂料施加器从涂料中移出,并将其拖过盘的顶部以除去一些涂料;将涂料施加器放置在实心塑料片的顶表面上,并使其在第一方向上平行于第一实心塑料片表面移动经过塑料,然后在垂直于第一方向的第二方向上移动涂料施加器,同时确保涂料的涂层均匀且气泡尽可能少;

[0207] 6) 按上述顺序添加带有与刷有涂料的表面接触的正极肋的隔板和其余的部件,并将其在涂料有机会充分干燥之前放入压缩设备中;

[0208] 7) 使夹紧装置在期望的压力下夹紧堆叠物,并保持堆叠物夹紧一分钟;

[0209] 8) 释放压缩并从装置中移出堆叠物;从第一实心塑料片上取下隔板,并将其放在一边干燥;

[0210] 9) 用水和纸巾清除第一塑料片上的任何剩余的涂料,以进行下一测试;和

[0211] 10) 在每次测试后测量泡沫背衬的厚度以确保泡沫背衬的完整性仍然完好无损;如果泡沫在重复使用后没有恢复至其原来的厚度,则更换泡沫。

[0212] 如图9所示,在堆叠物上均匀地施加压力。具体来说,在给定隔板样品的不同测试中,施加11kPa、16.5kPa、22kPa和27.5kPa的压力。在此测试中,隔板的肋将与结构中带有红色涂料的实心板接触(即,在对结构施加任何压力之前),因此在肋的尖端必需有红色涂料。

然而,将红色涂料转移至隔板的背网表明背网朝向涂有红色涂料的实心板发生了变形。表4中详细列出了这种压缩测试的结果,并且在图10中用照片示出。需要理解的是,这些照片是隔板的代表性部分而不是整个隔板。

[0213] 参照下面的表4,其示出了一个示例性的发明隔板的样品和三个对照隔板的样品在NAM溶胀存在下的性能(即酸可及性)。隔板样品与先前在表3中所呈现的相同。需要理解的是,在不同压力的每次测试中都使用了新的隔板样品。所有隔板都是由相同组分的聚乙烯、二氧化硅和残留的未提取的油制成的。所有隔板均进一步具有约250 μm 的平均背网厚度和约800 μm 和约1.0mm之间的总厚度。

隔板	NAM 溶胀性能 (背网上的涂料覆盖率%和评级)			
	11 kPa	16.5 kPa	22 kPa	27.5 kPa
[0214] 发明隔板	优秀	优秀	优秀	优秀
对照 #1	优秀	一般	一般	不良
对照 #2	不良	不良	不及格	不及格
对照 #3	不及格	不及格	不及格	不及格

[0215] 表4

[0216] 图10中所示影像结果显示,在所有施加的压力下,红色涂料被转移至本发明隔板样品的背网表面的0%处,涂料仅被转移至肋的尖端。在11kPa的施加压力下,红色涂料被转移至对照隔板#1的背网表面的0%处、对照隔板#2的背网表面的约20%处和对照隔板#3的背网表面的50%处。

[0217] 这些测试结果表明,当使用根据本发明的隔板时,酸可及性在压缩条件下不受影响。在低压下,对照隔板#1也显示了同样的结果。然而,当使用对照隔板#2和#3时,酸可及性在压缩条件下受到影响。对照隔板样品通常是目前在市场上可商购得到的用于在部分充电状态下工作或打算工作的富液式铅酸电池的典型隔板的代表。

[0218] 为了确定使酸分层的影响最小化的有效性,对发明的隔板进行了运动测试。对于这种测试,装配了一种具有泡沫背衬的结构,该泡沫背衬的任一侧上形成有隔板。将泡沫放置在两个隔板的负极侧(与肋相对)上,以模拟负极活性材料的溶胀。然后将该结构放置在运动设备中。向设备中加入硫酸和水。将甲基橙添加到硫酸中,以使酸变成红色,且清澈的水在上面,从而形成一个分层单元。酸具有1.28的比重。然后对该结构进行0、30和60次运动,以模拟启/停汽车的运动。图11示出了发明隔板样品和对照隔板#3的样品的这种运动测试的照片证据。如图所示,对于发明的隔板,贯穿这些运动,酸保留了可及性,有一些混合。对于对照隔板#3,大部分酸被置换且被从肋之间挤出,并且未观察到酸混合。

[0219] 背网厚度

[0220] 在一些实施方式中,多孔隔板膜可具有大约50 μm 到大约1.0mm的背网厚度。例如,背网厚度可以是大约50 μm 、100 μm 、200 μm 、300 μm 、400 μm 、500 μm 、600 μm 、700 μm 、800 μm 、900 μm 或1.0mm。在其他示例性的实施方式中,背网厚度 T_{BACK} 可以不大于约1.0mm、900 μm 、800 μm 、700 μm 、600 μm 、500 μm 、400 μm 、300 μm 、200 μm 、100 μm 或50 μm 。虽然在特定的实施方式中,提供了50 μm 或更薄的非常薄的平坦背网厚度,例如,在大约10 μm 至大约50 μm 厚之间。

[0221] 示例性隔板的总厚度(背网厚度和正极及负极肋的高度)通常在大约250 μm 至大约4.0mm的范围内。用在汽车启动/停止电池中的隔板的总厚度通常为约250 μm 至约1.0mm。工业牵引型启动/停止电池中使用的隔板总厚度通常为约1.0mm至约4.0mm。

[0222] 形成/封套

[0223] 隔板100可被设置为平板、一片或多片、包覆物、套筒或作为封套或袋状隔板。示例性的封套隔板可包封正极(正极包封隔板),使得隔板具有两个面向正极的内侧和两个面向相邻负极的外侧。或者,另一种示例性的封套隔板可包封负极(负极包封隔板),使得隔板具有两个面向负极的内侧和两个面向相邻正极的外侧。在这样的封套隔板中,底边103可以是折叠的或密封的折痕边。此外,侧边105a、105b可以是连续的或间断的密封缝边。这些边缘可以通过粘合剂、加热、超声焊接和/或之类的或其任何组合来粘合或密封。

[0224] 特定的示例性隔板可被加工成混合封套。混合封套可通过在将隔板片对折并将隔板片的边缘粘合在一起以形成封套之前、期间或之后形成一个或多个狭缝或开口而被提供。开口的长度可以是整个边缘长度的至少1/50、1/25、1/20、1/15、1/10、1/8、1/5、1/4或1/3。开口的长度可以是整个边缘长度的1/50~1/3、1/25~1/3、1/20~1/3、1/20~1/4、1/15~1/4、1/15~1/5或1/10~1/5。混合封套可具有1-5个、1-4个、2-4个、2-3个或2个开口,这些开口可沿底边长度均匀或不均匀地分布。优选的是在封套的角处没有开口。可以在折叠并密封隔板以产生封套之后切割出狭缝,或者可以在使多孔膜成形为封套之前形成狭缝。

[0225] 隔板组件构型的一些其他示例性实施方式包括:面向正极的肋104、面向负极的肋104、负极或正极封套、负极或正极套筒、负极或正极混合封套、两个电极可被包封或封套以及它们的任意组合。

[0226] 组成

[0227] 在特定的实施方式中,改进的隔板可包括一个或多个多孔膜,其可由以下材料制成:天然或合成底材、加工增塑剂、填料、一种或多种天然或合成橡胶或乳胶以及一种或多种其他添加剂和/或涂层、一个或多个相关的垫、一个或多个相关的AGM,可以是片、套、袋、封套(负极和/或正极封套)和/或之类的。

[0228] 底材

[0229] 在特定的实施方式中,示例性的天然或合成底材可包括:聚合物、热塑性聚合物、酚醛树脂、天然或合成橡胶、合成木浆、木质素、玻璃纤维、合成纤维、纤维素纤维以及它们的任意组合。在特定的优选实施方式中,示例性的隔板可以由热塑性聚合物制成的多孔膜。原则上,示例性的热塑性聚合物可包括所有适合在铅酸电池中使用的耐酸热塑性材料。在特定的优选实施方式中,示例性的热塑性聚合物可包括聚乙烯基化合物和聚烯烃。在特定的实施方式中,聚乙烯基化合物可包括例如聚氯乙烯(PVC)。在特定的优选实施方案中,聚烯烃可包括例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丁烯共聚物以及它们的任意组合,但优选聚乙烯。在特定的实施方式中,示例性的天然或合成橡胶可包括例如乳胶、非交联或交联橡胶、橡胶碎屑或研磨橡胶以及它们的任意组合。

[0230] 此外,已经观察到,当在NAM和/或负极中存在锑(Sb)时,NAM溶胀减少。因此,在隔板上可以有锑涂层或在隔板成分中加入锑添加剂。

[0231] 聚烯烃

[0232] 在特定的实施方式中,多孔膜层优选包括聚烯烃,特别是聚乙烯。优选地,聚乙烯是高分子量聚乙烯(HMWPE),例如,具有至少600,000分子量的聚乙烯。甚至更优选的,聚乙烯是超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。示例性的超高分子量聚乙烯可以具有至少1,000,000的分子量,特别是超过4,000,000、最优选的是5,000,000至8,000,000,分子量通过粘度计测

量并通过Margolie方程计算。

[0233] 此外,示例性的UHMWPE可具有基本为零(0)的标准负荷熔融指数,其按照ASTM D 1238(条件E)中所规定的那样测量,使用2,160g的标准负荷。此外,示例性的UHMWPE可具有不小于600ml/g、优选不小于1,000ml/g、更优选不小于2,000ml/g、最优选不小于3,000ml/g的粘度值,其是在130℃下于0.02g聚烯烃在100g十氢化萘的溶液中所确定的。

[0234] 橡胶

[0235] 本文所公开的新的隔板可包含乳胶和/或橡胶。当用在本文时,“橡胶”将描述橡胶、乳胶、天然橡胶、合成橡胶、交联或未交联的橡胶、固化或未固化的橡胶、橡胶碎屑或磨碎的橡胶或其混合物。示例性的天然橡胶可包括一种或多种聚异戊二烯的共混物,其可从不同的供应商处购得。示例性的合成橡胶包括甲基橡胶、聚丁二烯、氯丁橡胶、丁基橡胶、溴丁橡胶、聚氨酯橡胶、环氧氯丙烷橡胶、聚硫橡胶、氯磺酰基聚乙烯、聚降冰片烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶和硅橡胶以及共聚物橡胶,如苯乙烯/丁二烯橡胶、丙烯腈/丁二烯橡胶、乙烯/丙烯橡胶(EPM和EPDM)和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。橡胶可以是交联橡胶或非交联橡胶;在特定的优选实施方式中,橡胶是非交联橡胶。在特定的实施方式中,橡胶可以是交联橡胶和非交联橡胶的共混物。

[0236] 增塑剂

[0237] 在特定的实施方式中,示例性的加工增塑剂可以包括加工油、石油、石蜡基矿物油、矿物油以及它们的任意组合。

[0238] 填料

[0239] 隔板可包含具有高结构形态的填料。示例性的填料可包括:二氧化硅、干法细分二氧化硅、沉淀二氧化硅、无定形二氧化硅、易碎的二氧化硅、高易碎的二氧化硅、氧化铝、滑石、鱼粉、鱼骨粉、碳、炭黑,等等,以及它们的组合。在特定的优选实施方式中,填料是一种或多种二氧化硅。高结构形态是指增加的表面积。填料可具有高表面积,例如,大于100m²/g、110m²/g、120m²/g、130m²/g、140m²/g、150m²/g、160m²/g、170m²/g、180m²/g、190m²/g、200m²/g、210m²/g、220m²/g、230m²/g、240m²/g或250m²/g。在一些实施方式中,填料(例如二氧化硅)可具有100-300m²/g、125-275m²/g、150-250m²/g或优选170-220m²/g的表面积。表面积可使用TriStar 3000TM获得多点BET氮表面积来评估。高结构形态允许填料在制造过程中吸纳更多的油。例如,具有高结构形态的填料具有高水平的吸油性,例如,大于约150ml/100g、175ml/100g、200ml/100g、225ml/100g、250ml/100g、275ml/100g、300ml/100g、325ml/100g或350ml/100g。在一些实施方式中,填料(例如二氧化硅)可具有200-500ml/100g、200-400ml/100g、225-375ml/100g、225-350ml/100g、225-325ml/100g、优选250-300ml/100g的吸油量。在一些情况下,使用具有266ml/100g吸油量的二氧化硅填料。这样的二氧化硅填料具有5.1%的含水量、178m²/g的BET表面积、23μm的平均粒径、0.1%的230目筛余以及135g/L的堆积密度。

[0240] 当形成本文所示类型的示例性的铅酸电池隔板时,具有相对较高的吸油性和相对较高的对增塑剂(例如矿物油)的亲力的二氧化硅变得合乎期望地分散在聚烯烃(例如聚乙烯)和增塑剂的混合物中。过去,当使用大量二氧化硅来制造这种隔板或膜时,一些隔板经受了由二氧化硅聚集引起的分散性差的损害。在本文所示和描述的至少特定的发明隔板中,由于在冷却熔融的聚烯烃时几乎没有抑制聚烯烃分子运动的二氧化硅聚集体或团聚

物,诸如聚乙烯的聚烯烃形成shish-kebab结构。所有这些都助于改善穿过所得隔板膜的离子渗透性,并且shish-kebab结构或形态的形成意味着生产出了整体ER较低而机械强度得以保持甚至提高的隔板。

[0241] 在一些选定的实施方式中,填料(例如,二氧化硅)具有不大于 $25\mu\text{m}$ 、在一些情况下不大于 $22\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 的平均粒径。在一些情况下,填料颗粒的平均粒径为约 $15\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。二氧化硅填料的粒径和/或二氧化硅填料的表面积对二氧化硅填料的吸油性有贡献。最终产品或隔板中的二氧化硅颗粒可落在上述尺寸内。然而,用作原料的初始二氧化硅可以以一种或多种团聚物和/或聚集物的形式出现,并且可具有大约 $200\mu\text{m}$ 或更大的尺寸。

[0242] 在一些优选的实施方式中,用于制造本发明隔板的二氧化硅与以前用于制造铅酸电池隔板的二氧化硅填料相比,具有增加的表面硅醇基团(表面羟基)数目或数量。例如,可与本文特定的优选实施方式一起使用的二氧化硅填料可以是那些与用于制造已知聚烯烃铅酸电池隔板的已知二氧化硅填料相比,具有多至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、至少30%或至少35%以上的硅烷醇和/或羟基表面基团的二氧化硅填料。

[0243] 硅烷醇基团(Si-OH)与硅(Si)元素之比(Si-OH)/Si可例如按如下方式测定。

[0244] 1. 冷冻压碎聚烯烃多孔膜(其中特定的本发明的膜含有根据本发明的特定种类的吸油二氧化硅),并制备用于固态核磁共振谱($^{29}\text{Si-NMR}$)的粉末状样品。

[0245] 2. 对粉末状样品进行 $^{29}\text{Si-NMR}$,并观察光谱,其包括与羟基直接键合的Si光谱强度(光谱: Q_2 和 Q_3)和仅与氧原子直接键合的Si光谱强度(光谱: Q_4),其中每个NMR峰光谱的分子结构可划分如下:

[0246] • Q_2 : $(\text{SiO})_2\text{-Si}^*-(\text{OH})_2$:具有两个羟基

[0247] • Q_3 : $(\text{SiO})_3\text{-Si}^*-(\text{OH})$:具有一个羟基

[0248] • Q_4 : $(\text{SiO})_4\text{-Si}^*$:所有Si键都是SiO

[0249] 其中,Si*是通过NMR观察被证明的元素。

[0250] 3. 用于观察 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的条件如下:

[0251] • 仪器:Bruker BioSpin Avance 500

[0252] • 共振频率:99.36MHz

[0253] • 样品量:250mg

[0254] • NMR管:7 mm

[0255] • 观察方法:DD/MAS

[0256] • 脉冲宽度: 45°

[0257] • 重复时间:100sec

[0258] • 扫描:800

[0259] • 魔角自旋:5000Hz

[0260] • 化学位移参比:硅橡胶为-22.43ppm

[0261] 4. 数值上将光谱的峰分离,并计算属于 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 的各峰的面积比。之后,根据比值,计算直接与Si键合的羟基(-OH)的摩尔比。数值峰分离的条件按以下方式进行:

[0262] • 拟合区域:-80至-130ppm

[0263] • 初始峰顶:分别地, Q_2 为-93ppm、 Q_3 为-101ppm、 Q_4 为-111ppm

[0264] • 初始半峰宽最大值:分别地, Q_2 为400Hz、 Q_3 为350Hz、 Q_4 为450Hz

[0265] • 高斯函数比:初始时为80%,拟合时为70至100%。

[0266] 5. 根据拟合得到的每个峰计算 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 的峰面积比(总量为100)。NMR峰面积对应于各硅酸盐键结构的分子数(因此,对于 Q_4 NMR峰,该硅酸盐结构内存在4个Si-O-Si键;对于 Q_3 NMR峰,该硅酸盐结构内存在3个Si-O-Si键,同时存在1个Si-OH键;对于 Q_2 NMR峰,该硅酸盐结构内存在2个Si-O-Si键,同时存在2个Si-OH键)。因此 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 的各羟基(-OH)数分别乘以二(2)、一(1)和零(0)。将这三个结果相加。该总和值显示了直接与Si键合的羟基(-OH)的摩尔比。

[0267] 在特定的实施方式中,二氧化硅可具有通过 ^{29}Si -NMR测量的OH与Si基团的分子比,该分子比可在大约21:100至35:100的范围内,在一些优选的实施方式中,为大约23:100至大约31:100,在特定的优选实施方式中,为大约25:100至大约29:100,而在其他优选的实施方式中,为至少约27:100或更大。

[0268] 在一些选定的实施方式中,使用上述填料使得能在挤出步骤中使用更大比例的加工油。由于隔板中的多孔结构部分地是通过在挤出后去除油而形成的,较高的初始油吸收量导致较高的孔隙率或较高的空隙体积。而加工油是挤出步骤的一个组成部分,并且油是隔板中的非导电性成分。隔板中的残余油可以保护隔板与正极接触时不被氧化。在常规隔板的制造中,可以控制加工步骤中油的精确量。

[0269] 一般来说,常规隔板使用50-70wt%的加工油、在一些实施方式中使用55-65wt%、在一些实施方式中使用60-65wt%、在一些实施方式中使用约62wt%(重量)的加工油而制造。已经知道,将油减少至约59%以下会因与挤出机部件的摩擦增加而引起燃烧。然而,将油量增加到远高于所规定的量可能会在干燥阶段引起收缩,导致尺寸不稳定。虽然以前增加油含量的尝试导致在除油期间孔的收缩或缩减,但如本文所公开的制备的隔板在除油期间表现出,即使有,也是最小的收缩和缩减。因此,可以在不影响孔径和尺寸稳定性的情况下增加孔隙率,从而降低电阻。

[0270] 在特定的选定实施方式中,使用上述填料可使成品隔板中的最终油浓度降低。由于油是非导体,降低油含量可以增加隔板的离子传导性,并有助于降低隔板的ER。因此,具有降低的最终油含量的隔板可以具有增加的效率。在特定的选定实施方式中,提供隔板,其最终加工油含量(以重量计)小于20%,例如,在约14%和20%之间,并且在一些特定的实施方式中,小于19%、18%、17%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%或5%。

[0271] 填料可进一步减少所谓电解液离子的水合球,增强其跨膜传输,从而再次降低电池(比如增强型富液式电池)或系统的整体电阻或ER。

[0272] 一种或多种填料可包含有利于电解液和离子流过隔板的各种物质(例如,极性物质,比如金属)。当这种隔板被用在富液式电池(比如增强型富液式电池)中时,这也导致整体电阻降低。

[0273] 在特定的实施方式中,隔板可包含性能增强添加剂,其为导电成分或成核添加剂和/或涂层形式。导电成分或成核添加剂可优选在电池电解液中是稳定的,并可进一步分散在电解液中。

[0274] 导电成分和/或涂层的示例性形式可以是或者含有碳,比如碳、导电碳、石墨、人造

石墨、活性碳、碳纸、乙炔黑、碳黑、高表面积碳黑、石墨烯、高表面积石墨烯、keitjen黑、碳纤维、碳丝、碳纳米管、开孔碳泡沫、碳垫、碳毡、碳巴基敏斯特富勒烯[Buckminsterfullerene,巴基球(Bucky Balls)]、水性碳悬浮液、片状石墨、氧化碳以及它们的组合。除了这些多种形式的碳之外,成核添加剂和/或涂层还可以包括或含有单独的或与碳结合使用的硫酸钡(BaSO_4)。碳的一个示例性形式是PBX[®]-135,其由美国马萨诸塞州波士顿的Cabot公司制造。碳的一种示例性的优选形式是由美国马萨诸塞州波士顿的Cabot公司制造的PBX[®]-51。发明者理论上认为,碳的表面积越大,电池中的动态充电接受能力越大。例如,PBX[®]-51具有至少为约 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,而keitjen黑具有至少为约 $1250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0275] 成核涂层可以通过诸如浆料涂覆、槽模涂覆、喷涂、幕涂、喷墨印刷、丝网印刷或通过真空沉积或化学气相沉积(CVD)等方式施加于成品隔板上。此外,添加剂和/或涂层可以以碳纸的形式提供,可以是织造的,也可以是非织造的,并位于隔板和电极之间且与之紧密接触。

[0276] 成核添加剂和/或涂层可以在隔板内,或在隔板的一个或两个面向电极的表面上。典型地,成核添加剂的涂层或层可以仅在面向负极的表面上。然而,它可以在面向正极的表面上,或在两个表面上都有。

[0277] 在特定的实施方式中,可以将成核添加剂加入到底材的挤出混合料中,并与隔板一起挤出,或作为隔板上的一层共挤出。当被包括在挤出混合物中时,成核添加剂可取代部分二氧化硅填料,按重量计可达5%至75%。例如,成核添加剂按重量计可为约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%或约75%。在其他示例性的实施方式中,成核添加剂可以不大于约75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%或约5%的重量。

[0278] 脆性

[0279] 在特定的选定实施方式中,填料可以是氧化铝、滑石、二氧化硅或其组合。在一些实施方式中,填料可以是沉淀二氧化硅,并且在一些实施方式中,沉淀二氧化硅是无定形二氧化硅。在一些实施方式中,优选使用二氧化硅的聚集物和/或团聚物,其允许填料在整个隔板中很好地分散,从而降低弯曲度和电阻。在特定的优选实施方式中,填料(例如二氧化硅)的特征在于具有高水平的脆性。良好的脆性提高了填料在多孔膜的挤出过程中在整个聚合物中的分散性,提高了孔隙率,从而提高了通过隔板的整体离子传导率。

[0280] 使用具有一个或多个上述特征的填料可以生产具有较高最终孔隙率的隔板。本文所公开的隔板可具有大于60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%或70%的最终孔隙率。孔隙率可以用气体吸附法测量。孔隙率可采用BS-TE-2060测量。

[0281] 在一些选定的实施方式中,多孔隔板可具有更大比例的较大孔,同时保持平均孔径不大于约 $1\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.1\mu\text{m}$ 。

[0282] 根据至少一种实施方式,隔板是由聚乙烯(比如超高分子量聚乙烯(UHMWPE))与加工油和填料以及任何所需添加剂混合而制成的。根据至少一种其他实施方式,隔板是由超高分子量聚乙烯(UHMWPE)与加工油和滑石混合而制成的。根据至少一种其他实施方式,隔板是由UHMWPE与加工油和二氧化硅(例如沉淀二氧化硅、例如无定形沉淀二氧化硅)混合而制成的。之后,可以通过上述一种或多种技术将添加剂施加到隔板上。

[0283] 除了降低电阻和增加冷启动电流外,优选的隔板还被设计成能带来其他优点。在组装方面,该隔板更容易通过加工设备,因此制造效率更高。为了防止在高速组装的过程中和以后的使用中短路,当与标准PE隔板相比时,该隔板具有优异的穿刺强度和抗氧化性。加上降低的电阻和增加的冷启动电流,电池制造商可能会发现,使用这些新的隔板,他们的电池的电性能得到了改善和持续。

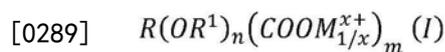
[0284] 添加剂/表面活性剂

[0285] 在特定的实施方式中,示例性隔板可包含一种或多种添加至隔板或多孔膜中的性能增强添加剂。性能增强添加剂可以是表面活性剂、润湿剂、着色剂、抗静电添加剂、铈抑制添加剂、紫外线防护添加剂、抗氧化剂和/或之类的,以及它们的任意组合。在特定的实施方式中,添加的表面活性剂可以是离子型、阳离子型、阴离子型或非离子型表面活性剂。

[0286] 在本文描述的特定的实施方式中,向本发明的多孔膜或隔板中添加减量的阴离子或非离子表面活性剂。由于表面活性剂的量较低,期望的特征可包括降低的总有机碳(TOCs)和/或降低的挥发性有机化合物(VOCs)。

[0287] 特定的合适表面活性剂是非离子型的,而其他合适的表面活性剂是阴离子型的。添加剂可以是单一的表面活性剂或是两种或多种表面活性剂的混合物,例如,两种或多种阴离子表面活性剂,两种或多种非离子表面活性剂,或者至少一种离子表面活性剂和至少一种非离子表面活性剂。特定的合适的表面活性剂可具有小于6、优选小于3的HLB值。将这些特定的合适的表面活性剂与本文所述的所发明的隔板一起使用,可以产生更进一步改进的隔板,当将其用在铅酸电池中时,可为铅酸电池带来减少的水耗、减少的铈中毒、改善的循环、减少的浮充电流、降低的浮充电压和/或之类的或它们的任意组合。合适的表面活性剂包括表面活性剂,比如烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基酚-环氧乙烷加成产物、肥皂、烷基萘磺酸盐的表面活性剂;一种或多种磺基琥珀酸酯,比如阴离子磺基琥珀酸酯、磺基琥珀酸盐的二烷基酯;氨基化合物(伯、仲、叔胺或季胺);环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物、各种聚环氧乙烷以及单和二烷基磷酸酯的盐。添加剂可包括非离子型表面活性剂,比如多元醇脂肪酸酯、聚乙氧基化酯、聚乙氧基化醇、诸如烷基多糖苷及其混合物的烷基多糖、胺乙氧基化物、失水山梨糖醇脂肪酸酯乙氧基化物、有机硅基表面活性剂、乙烯乙酸乙烯酯三元共聚物、脂肪酸的乙氧基化烷基芳基磷酸酯和蔗糖酯。

[0288] 在特定的实施方式中,添加剂可用式(I)的化合物表示



[0290] 其中:

[0291] • R是具有10至4200个、优选13至4200个碳原子的线性或非芳族烃基,其可被氧原子中断;

[0292] • $R^1 = H, -(CH_2)COOM_{1/x}^{x+}$ 或 $-(CH_2)_k-SO_3M_{1/x}^{x+}$, 优选为H, 其中k=1或2;

[0293] • M是碱金属或碱土金属离子、 H^+ 或 NH_4^+ , 其中并非所有变量M同时为 H^+ ;

[0294] • n=0或1;

[0295] • m=0或10至1400的整数;和

[0296] • x=1或2。

[0297] 在依据式(I)的化合物中,氧原子与碳原子之比在11:.5至1:30的范围内,并且m和n不能同时为0。然而,优选变量n和m中仅一个不等于0。

[0298] 所谓非芳族烃基是指不含芳族基团或其本身就代表芳族基团的自由基。烃基可被氧原子中断(即,含有一个或多个醚基)。

[0299] R优选为可被氧原子中断的直链或支链脂肪族烃基。饱和的、非交联的烃基是非常特别优选的。然而,如上所述,在特定的实施方式中,R可以是含芳环的。

[0300] 通过使用式(I)的化合物来生产电池隔板,可有效地保护隔板免受氧化破坏。

[0301] 含有依据式(I)的化合物的电池隔板是优选的,其中:

[0302] • R是具有10至180个、优选12至75个且非常特别优选14至40个碳原子的烃基,其可被1至60个、优选1至20个且非常特别优选1至8个氧原子中断,特别优选式 $R^2-[(OC_2H_4)_p(OC_3H_6)_q]$ -的烃基,其中:

[0303] o R^2 为具有10至30个碳原子、优选12至25个、特别优选14至20个碳原子的烷基,其中 R^2 可以是线性或非线性的,比如含有芳环;

[0304] o p 为0至30、优选0至10、特别优选0至4的整数;和

[0305] o q 为0至30、优选0至10、特别优选0至4的整数;

[0306] o其中 p 和 q 之和为0至10、特别是0至4的化合物是特别优选的;

[0307] • $n=1$;和

[0308] • $m=0$ 。

[0309] 式 $R^2-[(OC_2H_4)_p(OC_3H_6)_q]$ —应被理解为还包括其中方括号中的基团序列与所示不同的那些化合物。例如,根据本发明,其中括号中的自由基是由交替的 (OC_2H_4) 和 (OC_3H_6) 基团形成的化合物是合适的。

[0310] 已证实,其中 R^2 是具有10至20个、优选14至18个碳原子的直链或支链烷基的添加剂是特别有利的。 OC_2H_4 优选代表 OCH_2CH_2 , OC_3H_6 代表 $OCH(CH_3)_2$ 和/或 $OCH_2CH_2CH_3$ 。

[0311] 作为优选的添加剂,在此可特别提及的是醇($p=q=0, m=0$),伯醇是特别优选的,脂肪醇乙氧基化物($p=1$ 至 $4, q=0$)、脂肪醇丙氧基化物($p=0, q=1$ 至 4)和脂肪醇烷氧基化物($p=1$ 至 $2, q=1$ 至 4)、伯醇的乙氧基化物是优选的。脂肪醇烷氧基化物例如可通过相应的醇与环氧乙烷或环氧丙烷的反应而获得。

[0312] 已证实,不溶于或难溶于水和硫酸的 $m=0$ 型的添加剂是特别有利的。

[0313] 还优选的是含有依据式(I)的化合物的添加剂,其中:

[0314] • R为具有20至4200个、优选50至750个且非常特别优选80至225个碳原子的烷烃基;

[0315] • M是碱金属或碱土金属离子、 H^+ 或 NH_4^+ ,特别是诸如 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 的碱金属离子或 H^+ ,其中并非所有的变量M同时为 H^+ ;

[0316] • $n=0$;

[0317] • m 为10至1400的整数;和

[0318] • $x=1$ 或 2 。

[0319] 盐添加剂

[0320] 在特定的实施方式中,合适的添加剂可包括,特别是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物,其酸基团至少部分被中和,例如优选40%,特别优选80%。百分比指的是酸基团的数量。非常特别优选的是完全以盐形式存在的聚(甲基)丙烯酸。合适的盐包括Li、Na、K、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Zn和铵(NR_4 ,其中R为氢或碳官能团)。聚(甲基)丙烯酸可包

括聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物。

[0321] 聚(甲基)丙烯酸是优选的,特别是平均摩尔质量 M_w 为1,000至100,000克/摩尔、特别优选1,000至15,000克/摩尔、尤其优选1,000至4,000克/摩尔的聚丙烯酸。聚(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物的分子量是通过测量用氢氧化钠溶液中和的聚合物的1%水溶液的粘度(Fikentscher常数)来确定的。

[0322] 同样适合的是(甲基)丙烯酸的共聚物,特别是除(甲基)丙烯酸外还含有乙烯、马来酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和/或丙烯酸乙基己酯作为共聚单体的共聚物。含有至少40wt%、优选至少80wt%的(甲基)丙烯酸单体的共聚物是优选的,该百分比是基于单体或聚合物的酸形式。

[0323] 为了中和聚丙烯酸聚合物和共聚物,诸如氢氧化钾、特别是氢氧化钠的碱金属和碱土金属氢氧化物是特别合适的。此外,用于增强隔板的涂层和/或添加剂可以包括例如金属醇盐,其中金属可以是,仅举例说明(并非意在限制),Zn、Na或Al,仅作为示例,如乙醇钠。

[0324] 在一些实施方式中,多孔聚烯烃多孔膜可以包括在这种层的一侧或两侧上的涂层。这样的涂层可以包括表面活性剂或其他材料。在一些实施方式中,涂层可包括例如在美国专利No.2012/0094183中所描述的一种或多种材料,该专利通过引用并入本文。这样的涂层可以例如降低电池系统的过充电电压,从而因减少栅格腐蚀并防止变干和/或失水而延长电池寿命。

[0325] 比率

[0326] 在特定的选定实施方式中,可以通过将以重量计约5-15%的聚合物[在某些情况下,约10%的聚合物(例如聚乙烯)]、约10-75%的填料(例如二氧化硅,在某些情况下,约30%的填料)和约10-85%的加工油(在某些情况下,约60%的加工油)结合起来制备膜。在其他实施方式中,填料含量减少,而油含量更高,例如,油以重量计大于约61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%或70%。填料:聚合物之比(按重量计)可以是大约(或可以在大约这些具体的范围之间),例如2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4.0:1、4.5:1、5.0:1、5.5:1或6:1。填料:聚合物之比(按重量计)可以从约1.5:1到约6:1,在某些情况下,可以从2:1到6:1、从约2:1到5:1、从约2:1到4:1,在某些情况下,从约2:1到约3:1。填料、油和聚合物的量均针对可运行性和理想的隔板性能,如电阻、基重、抗穿刺性、抗弯刚度、抗氧化性、孔隙率、物理强度、弯曲度等进行平衡。

[0327] 根据至少一种实施方式,多孔膜可以包含与加工油和沉淀二氧化硅混合的UHMWPE。根据至少一种实施方式,多孔膜可以包含与加工油、添加剂和沉淀二氧化硅混合的UHMWPE。该混合物还可以包含少量在隔板领域中常见的其他添加剂或试剂(例如,表面活性剂、润湿剂、着色剂、抗静电添加剂、抗氧化剂和/或之类的,以及它们的任意组合)。在特定的情况下,多孔聚合物层可以是由8~100%体积的聚烯烃、0~40%体积的增塑剂和0~92%体积的惰性填充材料组成的均质混合物。优选的增塑剂是石油。由于增塑剂是最容易通过溶剂萃取和干燥从聚合物-填料-增塑剂组合物中除去的组分,所以其在赋予电池隔板以孔隙率方面是有用的。

[0328] 在特定的实施方式中,本文所公开的多孔膜可以包含乳胶和/或橡胶,其可以是天然橡胶、合成橡胶或其混合物。天然橡胶可以包括一种或多种聚异戊二烯的共混物,其可以从不同的供应商处购得。示例性的合成橡胶包括甲基橡胶、聚丁二烯、氯丁橡胶、丁基橡胶、

溴丁基橡胶、聚氨酯橡胶、环氧氯丙烷橡胶、聚硫橡胶、氯磺酰基聚乙烯、聚降冰片橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶和硅橡胶以及诸如苯乙烯/丁二烯橡胶、丙烯腈/丁二烯橡胶、乙烯/丙烯橡胶 (EPM和EPDM) 和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶的共聚物橡胶。橡胶可以是交联橡胶或非交联橡胶;在特定的优选实施方式中,橡胶是非交联橡胶。在特定的实施方式中,橡胶可以是交联橡胶和非交联橡胶的共混物。橡胶可以以相对于最终隔板重量(含有橡胶和/或乳胶的聚烯烃隔板或层的重量)至少约1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%的量存在于隔板中。在特定的实施方式中,橡胶可以以大约1-6%、大约3-6wt%、大约3wt%和大约6wt%的量存在。多孔膜可具有约2.6:1.0的填料与聚合物和橡胶(填料:聚合物和橡胶)的重量比。橡胶、填料、油和聚合物的量均针对运行性和期望的隔板性能,如电阻、基重、抗穿刺性、抗弯刚度、抗氧化性、孔隙率、物理强度、弯曲度等进行平衡。

[0329] 根据本发明制造的含有聚乙烯和填料(如二氧化硅)的多孔膜通常具有残余油含量;在一些实施方式中,这种残余油含量为隔板膜总重量的约0.5%至约40%(在一些情况下,约为隔板膜总重量的10-40%,在一些情况下,约为该总重量的20-40%)。在本文特定的选定实施方式中,隔板中的部分至全部残余油含量可通过加入更多的性能增强添加剂来代替,例如表面活性剂,例如亲水-亲脂平衡(HLB)小于6的表面活性剂,或者例如非离子表面活性剂。例如,诸如表面活性剂,如非离子表面活性剂的性能增强添加剂,可以占多孔隔板膜总重量的残余油含量的0.5%一直到全部(例如,一直到20%或30%甚至40%),从而部分或完全取代隔板膜中的残余油。

[0330] 制造

[0331] 在一些实施方式中,可以通过在挤出机中混合各组成部分来制造示例性的多孔膜。例如,可在挤出机中混合约30wt%的填料和约10wt%的UHMWPE以及约60%的加工油。示例性的多孔膜可以通过下述步骤制成:使各组成部分通过加热的挤出机,使由挤出机产生的挤出物通过模具,并进入由两个加热的压力机或压延机辊组或辊形成的夹缝,以形成连续的网。可以通过使用溶剂将网中的大量加工油提取出来,并进而通过干燥去除溶剂。之后,可将网切割成预定宽度的带,并将其卷到辊上。此外,压力机或压延辊上可雕刻各种沟槽图案,以赋予如本文所充分描述的肋、沟槽、纹理区域、凸起和/或之类的。

[0332] 用橡胶制造

[0333] 在一些实施方式中,可通过在挤出机中混合各组成成分来制造示例性的多孔膜。例如,可以在挤出机中混合约5-15wt%的聚合物(例如聚乙烯)、约10-75wt%的填料(例如二氧化硅)、约1-50wt%的橡胶和/或乳胶以及约10-85%的加工油。示范性的多孔膜可通过下述步骤制成:使各组成成分通过加热的挤出机,使由挤出机产生的挤出物通过模具并进入由两个加热的压力机或压延机辊组或辊形成的夹缝以形成连续的网。可以通过使用溶剂将网中大量的加工油提取出来。然后,可将网干燥并切割成预定宽度的带,之后将其卷到辊上。此外,压力机或压延辊上可雕刻各种沟槽图案,以赋予如本文所充分描述的肋、沟槽、纹理区域、凸起和/或之类的。橡胶、填料、油和聚合物的量均针对运行性和期望的隔板性能(例如电阻、基重、抗穿刺性、抗弯刚度、抗氧化性、孔隙率、物理强度、弯曲度等)而进行平衡。

[0334] 除了被加入到挤出机的组成成分中之外,特定的实施方式在挤出后将橡胶与多孔膜结合。例如,可以用含橡胶和/或乳胶、任选二氧化硅和水的液体浆料将橡胶涂覆在一面

或两面上,优选是面向负极的一面上,然后干燥,使得在示例性的多孔膜的表面上形成这种材料的薄膜。为了使这层有更好的润湿性,可将已知的用于铅酸电池的润湿剂加入到浆料中。在特定的实施方式中,浆料还可以包含一种或多种如本文所述的性能增强添加剂。干燥后,在隔板表面形成多孔层和/或薄膜,其非常好地粘附在多孔膜上,并且即使有,也只是微不足道地增加电阻。加入橡胶后,可使用机器压力机或压延机辊组或辊对其进一步压缩。施加橡胶和/或胶乳的其他可能方法是通过浸涂、辊涂、喷涂或幕涂或其任意组合将橡胶和/或胶乳浆料施加到隔板的一个或多个表面上。这些过程可发生在加工油被提取之前或之后,或者在隔板被切割成带之前或之后。

[0335] 本发明进一步的实施方式涉及通过浸渍和干燥将橡胶沉积到膜上。

[0336] 用性能增强添加剂制造

[0337] 在特定的实施方式中,也可将性能增强添加剂或试剂(例如表面活性剂、润湿剂、着色剂、抗静电添加剂、抗氧化剂和/或之类的以及它们的任意组合)与其他组成成分在挤出机内混合在一起。然后可根据本公开的多孔膜以与上述基本相同的方式挤成片或网的形状,并制成成品。

[0338] 在特定的实施方式中,作为添加进挤出机中的补充或替代,一种或多种添加剂可例如在隔板完成时(例如,在提取大量加工油之后和在加入橡胶之前或之后)被施加于隔板多孔膜。根据特定的优选实施方式,将添加剂或添加剂的溶液(例如水溶液)施加于隔板的一个或多个表面。这种变体特别适用于施加非热稳定添加剂和可溶于提取加工油所用溶剂的添加剂。特别适合作为根据本发明的添加剂的溶剂是低分子量醇,比如甲醇和乙醇,以及这些醇与水的混合物。施加可在隔板面向负极的一侧、面向正极的一侧或两侧上进行。施加还可在提取成孔剂(例如加工油)期间同时在溶剂浴中进行。在特定的选定实施方式中,在制造隔板之前加入到挤出机中的性能增强添加剂(比如表面活性剂涂层)的一部分或性能增强添加剂(或两者),可与电池系统中的铈结合,并可使之失去活性,和/或与之形成化合物和/或使之落入电池的泥浆中和/或防止其沉积在负极上。也可将表面活性剂或添加剂加进电解液、玻璃垫、电池盒、粘贴纸、粘贴垫和/或之类的或它们的组合。

[0339] 在特定的实施方式中,添加剂(例如,非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或其混合物)可以以至少 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $6.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $7.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $8.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $8.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $9.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $9.5\text{g}/\text{m}^2$ 或 $10.0\text{g}/\text{m}^2$ 或甚至高达约 $25.0\text{g}/\text{m}^2$ 的密度或添加水平存在。添加剂可以以 $0.5\text{--}15\text{g}/\text{m}^2$ 、 $0.5\text{--}10\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.0\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $2.0\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $2.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $3.0\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $3.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4.0\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $6.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $7.0\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $7.5\text{--}10.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4.5\text{--}7.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}10.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}11.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}12.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}15.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}16.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}17.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}18.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}19.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}20.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}21.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}22.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}23.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{--}24.0\text{g}/\text{m}^2$ 或 $5.0\text{--}25.0\text{g}/\text{m}^2$ 之间的密度或添加水平存在于隔板上。

[0340] 也可通过将电池隔板浸渍在添加剂或添加剂溶液中(溶剂浴添加)并在必要时除去溶剂(例如,通过干燥)来进行施加。以这种方式,添加剂的施加可以例如与在膜生产过程中经常应用的提取相结合。其他优选的方法是向表面喷添加剂,将一种或多种添加剂浸涂、辊涂或幕涂在隔板的表面上。

[0341] 在本文所述的特定实施方式中,向本发明的隔板添加较少量的离子、阳离子、阴离子或非离子表面活性剂。在这种情况下,期望的特征可包括降低的总有机碳和/或减少的挥发性有机化合物(由于表面活性剂的量较低),可根据这种实施方式产生期望的本发明的隔板。

[0342] 与纤维垫结合

[0343] 本发明的特定实施方式使用了基布(scrim)和层合体。为了在负极或正极处提供间隔,可以使用基布和层合体。因此,一种实施方式可以是一个平板PE隔板与面对正极和负极的两层相结合。

[0344] 在特定的实施方式中,根据本公开的示例性隔板可与另一层(例如具有增强的吸湿性和/或增强的湿润或保持电解液特性的纤维层或纤维垫)结合(层合或其他方式)。纤维垫可以是织造的、非织造的、绒布、带网眼的、网、单层的、多层的(其中每一层可以具有与其他层相同、相似或不同的特征)、由玻璃纤维或合成纤维构成、由合成纤维或玻璃与合成纤维的混合物制成的绒布或纤维、纸或它们的任意组合。

[0345] 在特定的实施方式中,纤维垫(层合的或以其他方式的)可以用作添加材料的载体。添加材料可包括例如橡胶和/或胶乳、可选的二氧化硅、水和/或一种或多种性能增强添加剂(比如本文所述的各种添加剂)或它们的任意组合。举例来说,添加材料可以以浆料的形式提供,然后可将其涂覆于纤维垫的一个或多个表面上以形成薄膜,或者将其浸泡并浸渍到纤维垫中。

[0346] 当存在纤维层时,优选的是多孔膜具有比纤维层大的表面积。这样,当将多孔膜和纤维层结合时,纤维层不会完全覆盖多孔层。优选的是,膜层的至少两个相对的边缘区域保持未被覆盖,以提供用于热密封的边缘,这有利于可选地形成袋或封套和/或之类的。这样的纤维垫可具有至少100 μm 的厚度,在一些实施方式中,至少约200 μm 、至少约250 μm 、至少约300 μm 、至少约400 μm 、至少约500 μm 、至少约600 μm 、至少约700 μm 、至少约800 μm 、至少约900 μm 、至少约1mm、至少约2mm,等等。随后,层合的隔板可被切割成片。在特定的实施方式中,纤维垫层被层合到多孔膜多孔膜的带肋的表面上。在特定的实施方式中,本文所述的改进的隔板为电池制造商提供了处理和/或装配方面的优势,因为其可以以卷的形式和/或切片的形式被供应。而且如前面所提到的,改进的隔板可以是独立的隔板片或层,而不需要添加一个或多个纤维垫或之类的。

[0347] 如果将纤维垫与多孔膜层合,则可以通过粘合剂、加热、超声焊接、挤压和/或之类的方式或其任意组合将它们粘合在一起。并且,纤维垫可以是PAM或NAM保留垫。

[0348] 结论

[0349] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于隔板,特别是用于富液式铅酸电池、凝胶电池、VRLA电池、AGM电池和/或之类的电池的隔板,其中隔板能够改善电极处的酸可及性、减少或减轻酸缺乏、减少或减轻酸分层、减少或减轻枝晶生长,并且具有降低的电阻和/或能够增加冷启动电流。此外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其用于在至少增强型富液式铅酸电池中提高电池寿命、改善电极处的酸可及性、减少或减轻酸缺乏、减少或减轻酸分层、减少或减轻枝晶生长、减少氧化的影响、减少水耗、降低内阻、提高润湿性、改善酸扩散、提高冷启动电流、改善均匀性以及它们的任意组合。根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于用于富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、VRLA电池、

AGM电池和/或之类的改进的隔板,其中隔板包括改进的和新的肋设计,以及改进的隔板弹性。

[0350] 根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于用于富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、VRLA电池、AGM电池和/或之类的改进的隔板,其中,隔板包括性能增强添加剂或涂层、增加的抗氧化性、优化的孔隙率、优化的空隙体积、碳、硫酸钡、无定形二氧化硅、较高吸油性的二氧化硅、较多硅烷醇基的二氧化硅、OH与Si之比为21:100至35:100的二氧化硅、具有shish-kebab结构或形态、含有其量占膜和聚合物[如超高分子量聚乙烯(UHMWPE)]重量40%或以上的颗粒状填料的聚烯烃微孔膜(其具有带伸展链结晶(shish构型)和折叠链结晶(kebab构型)的shish-kebab构型,且kebab构型的平均重复周期为1nm至150nm)、减小的片厚度、优化的弯曲度、减小的厚度、降低的含油量、增加的润湿性、提高的酸扩散和/或之类的,以及它们的任意组合。

[0351] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明可以解决上述问题或需求和/或可以提供新的或改进的隔板和/或增强型富液式电池。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、电池、原电池和/或制造和/或使用这些隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、原电池和/或电池的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板,弹性隔板,平衡隔板,富液式铅酸电池隔板或增强型富液式电池隔板,凝胶电池隔板,AGM电池隔板,用于汽车、用于怠速-启动-停止(ISS)电池、用于高电力要求的电池(比如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA)电池)和/或用于具有高CCA要求的电池的隔板,和/或制造和/或使用这种改进的隔板、原电池、电池、系统和/或之类的改进的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于用于增强型富液式电池、VRLA电池、凝胶电池、AGM电池的改进的隔板,和/或使用具有这种改进的隔板的此类电池的改进方法。此外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其用于在至少增强型富液式电池中提高电池性能和寿命、减少酸分层、降低内阻、增加冷启动电流和/或改善均匀性。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于用于增强型富液式电池、VRLA电池、凝胶电池和/或AGM隔板的改进的隔板,其中,隔板包括降低的电阻、性能增强添加剂或涂层、改进的填料、增加的孔隙率、优化的弯曲度、降低的厚度、降低的油含量、增加的润湿性、增加的酸扩散、和/或之类的。

[0352] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力新的或改进的隔板,其用于铅酸电池[比如富液式铅酸电池,特别是增强型富液式铅酸电池(EFB)]和各种其他铅酸电池(比如VRLA电池、凝胶电池和吸收式玻璃垫(AGM)电池)。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、EFB隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、电池、原电池、系统、涉及这些的方法、使用这些的车辆、制造这些的方法、这些的应用以及它们的组合。此外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其通过减少电池电极的酸缺乏来提高电池寿命和减少电池故障。

[0353] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、电池、原电池和/或制造和/或使用这些隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板、原电池、电池、系统的方法、方法和/或使用其的车辆。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板、富液式铅酸

电池隔板、增强型富液式铅酸电池隔板、凝胶电池隔板或AGM电池隔板,例如那些用于深循环和/或部分充电状态(PSoC)应用的电池隔板。此类应用可包括以下非限制性例子,如:电动机械应用,例如叉车和高尔夫球车(有时被称为高尔夫车)、电动人力车、电动自行车、电动三轮车和/或之类的;汽车应用,例如启动照明点火(SLI)电池,例如用于内燃机车辆的电池;怠速-启动-停止(ISS)车辆电池;混合动力车辆应用,混合动力电动车辆应用;具有高电力要求的电池,如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA)电池,和/或具有高CCA要求的电池;逆变器;以及储能系统,如见于可再生和/或可替代能源系统中的,比如太阳能和风能收集系统。

[0354] 根据特定的选定实施方式的至少第一方面,铅酸电池隔板设有多孔膜,其具有聚合物和填料。

[0355] 该多孔膜设有至少第一表面,其上带有从第一表面延伸的至少第一多个肋。第一多个肋设有第一多个齿或不连续的峰或突起,其中第一多个齿或不连续的峰或突起中的每一个都彼此接近,以便为隔板提供弹性。这样的弹性可以指隔板在承受NAM溶胀、甚至PAM溶胀导致的压力时抵抗偏转的能力。这样的接近可以是从一个齿、峰或突起到另一个齿、峰或突起至少约1.5mm。隔板可进一步设置有连续的底部部分,其具有从底部部分延伸的第一多个齿或不连续的峰或突起。

[0356] 在特定的实施方式中,隔板可设有连续的底部部分,其具有从底部部分延伸的第一多个齿或不连续的峰或突起。底部部分可以比齿或不连续的峰或突起的宽度宽。此外,底部部分可以在每个齿或不连续的峰或突起之间连续地延伸。

[0357] 在特定的选定实施方式中,铅酸电池隔板设有具有背网的多孔膜,该背网具有第一表面、第二表面以及定义为第一表面和第二表面之间的距离的背网厚度。第一组肋可以设置成从第一表面延伸,第二组肋可以设置成从第二表面延伸。第一组肋具有第一高度,第二组肋具有第二高度;其中,第一高度不超过第二高度的约300%、不超过第二高度的约200%和/或不超过第二高度的约100%和/或类似比例。此外在特定方面,隔板的总厚度不超过约1.5mm。

[0358] 在本发明的特定方面,铅酸电池隔板可以设置有下列中的任意一个:第一组肋、第二组肋或既有第一组肋也有第二组肋,其顶部肋宽度不大于约500 μm 、不大于约400 μm 、不大于约300 μm 、不大于约200 μm 和/或不大于约100 μm 和/或类似大小。

[0359] 在本发明特定的选定方面,第一组肋和第二组肋中的任意一个或两个选自:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性的肋、基本上在多孔膜的加工方向延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的横向肋、基本上在隔板的横跨加工方向延伸的横切肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状的肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋、以不间断的或间断的之字形方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋以及它们的组合。

[0360] 根据本发明的至少选定的实施方式,铅酸电池设置有第一电极和第二电极。隔板的至少一部分位于第一电极和第二电极之间。隔板设有多孔膜背网,其中,背网设有第一表面,其上延伸有第一组肋,其中第一表面面向第一电极。隔板可设置有至少20个与第一电极接触的肋,其中,20个肋中的每一个都具有不大于约500 μm 、不大于约400 μm 、不大于约300 μm 、不大于约200 μm 和/或不大于约100 μm 和/或类似大小的第一肋顶部宽度。在特定方面,第

一组肋可设置成在约120mm、约160mm和/或之类的隔板宽度上具有至少约20个肋、至少约30个肋、至少约40个肋和/或更多的和/或类似的数量。第一电极可以是正极或负极。

[0361] 在选定的方面,第一组肋可以具有一系列不连续的峰,每个不连续的峰与第一电极完全接触,从而形成第一电极的不连续的支撑区域,该支撑区域包含多个第一电极的支撑部分和第一电极的非支撑部分;其中,第一电极的多个支撑部分的相邻支撑部分之间的距离不超过约6.0mm、不超过约5.0mm、不超过约4.0mm、不超过约3.0mm、不超过约2.0mm和/或不超过约1.0mm和/或之类的大小。

[0362] 在选定的方面,铅酸电池具有面向第二电极的第二表面,并具有从其延伸的第二组肋。第一组肋具有为第二组肋高度的约300%或200%或100%和/或更小的高度。其中,第一组肋为正极肋,第二组肋为负极肋。此外,整体隔板的厚度可以不超过约1.5mm。

[0363] 在特定方面,第二组肋设有第二肋顶部宽度,其不大于约500 μm 、不大于约400 μm 、不大于约300 μm 、不大于约200 μm 、不大于约100 μm 。

[0364] 在特定的选定的示例性方面,发明的隔板可设有成核添加剂。成核添加剂可以是导电的,并且是碳或硫酸钡(BaSO_4)中的一种。示例性的碳添加剂可以是碳、导电碳、石墨、人造石墨、活性碳、碳纸、乙炔黑、碳黑、高表面积碳黑、石墨烯、高表面积石墨烯、keitjen黑、碳纤维、碳丝、碳纳米管、开孔碳泡沫、碳垫、碳毡、碳巴基敏斯特富勒烯(巴基球)、水性碳悬浮液、片状石墨、氧化碳以及它们的组合。导电成分或成核添加剂可具有至少约1,250 m^2/g 至约1,750 m^2/g 或更多的比表面积。成核添加剂或导电成分可以是隔板内的添加剂,或在隔板表面上的添加剂。导电成分或成核添加剂可以通过选自以下的方法施加到隔板、薄片和/或垫的表面上:辊涂、化学气相沉积、共挤出、使所述表面受控燃烧至炭化、通过等离子体曝光使所述表面受控燃烧至炭化、通过UV曝光使所述表面受控燃烧至炭化、碳粉印刷、喷墨印刷、柔性版印刷、平版印刷、浆料涂布、喷涂水性碳悬浮液、浸渍、以及它们的组合。

[0365] 在选定的实施方式中,铅酸电池可设置有隔板,其具有正极肋和/或负极肋,肋可以是非间断的肋、离散间断的肋、不连续的肋、成角度的肋、线性肋、基本上在多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横切肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向延伸的交叉肋、离散的齿或齿状肋、锯齿状突起、锯齿状肋、垛状突起或垛状的肋、弯曲的或正弦型的肋、以不间断的或间断的之字形方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、多孔的、无孔的、微型肋或交叉微型肋以及它们的组合。

[0366] 在选定的实施方式中,提供一种铅酸电池,其可以是平板电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池(EFB)、阀控铅酸电池(VRLA)、深循环电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫(AGM)电池、管式电池、逆变器电池、车辆电池、启动照明点火(SLI)车辆电池、怠速启停(ISS)车辆电池、汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆电池(HEV)、电动车辆电池、电动人力车电池、储能系统电池、蓄电池和电动自行车电池中的一种。

[0367] 在本发明的特定选定实施方式中,提供一种车辆电池,作为汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车辆电池、启动照明点火(SLI)车辆电池、怠速启停(ISS)车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆(HEV)电池、电动车辆电池、电动人力车电池和

电动自行车电池中的一种。

[0368] 在本发明特定的选定实施方式中,提供一种车辆,作为汽车、卡车、摩托车、全地形车、怠速启停 (ISS) 车辆、叉车、高尔夫球车、混合动力电动车 (HEV)、电动车、轻型电动车、电动人力车、电动摩托车、电动三轮车和电动自行车中的一种。

[0369] 根据至少特定的选定实施方式,隔板可设置成具有肋,其是下列中的一种或多种:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、不连续的峰、不连续的突起、成角度的肋、线性肋、基本上在多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横切肋、齿、齿状肋、锯齿状突起、锯齿状肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋、以连续的之字形锯齿状方式设置的、以间断的不连续的之字形锯齿状方式设置的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、柱、微型柱、多孔的、无孔的、微型肋、交叉微型肋以及它们的组合。

[0370] 第一多个肋的至少一部分可以由相对于隔板的边缘既不平行也不正交的角度来限定。进一步地,该角度可被定义为相对于多孔膜的加工方向的角度,并且角度可以是下列之一:在大于零度 (0°) 和小于180度 (180°) 以及大于180度 (180°) 和小于360度 (360°) 之间。在所公开的实施方式的特定方面,角度可在整个多个肋中变化。

[0371] 在本发明的特定的选定方面,第一多个肋可具有约1.5mm至约10mm的横跨加工方向的间距,并且多个齿或不连续的峰或突起可具有约1.5mm至约10mm的加工方向间距。

[0372] 在特定的选定实施方式中,隔板可设置有从多孔膜的第二表面延伸的第二多个肋。第二多个肋可以是下列中的一种或多种:不间断的肋、离散间断的肋、连续的肋、不连续的肋、不连续的峰、不连续的突起、成角度的肋、线性肋、基本上在多孔膜的加工方向上延伸的纵向肋、基本上在多孔膜的横跨加工方向上延伸的横向肋、基本上在隔板的横跨加工方向上延伸的横切肋、齿、齿状肋、垛状突起、垛状的肋、弯曲的肋、正弦型的肋,以连续的之字形锯齿状方式排列的、以间断的不连续的之字形锯齿状方式排列的、凹槽、沟槽、纹理区域、凸起、凹陷、柱、微型柱、多孔的、无孔的、微型肋、交叉微型肋以及它们的组合。

[0373] 第二多个肋的至少一部分可以由相对于隔板的边缘既不平行也不正交的角度来限定。进一步地,该角度可被定义为相对于多孔膜的加工方向的角度,且该角度可以是下列之一:在大于零度 (0°) 和小于180度 (180°) 之间以及大于180度 (180°) 和小于360度 (360°) 之间。在所公开的实施例的特定方面,角度可以在整个多个肋中变化。

[0374] 第二多个肋具有约1.5mm至约10mm的横跨加工方向或加工方向的间距。

[0375] 第一表面可设置有一个或多个肋,其高度与邻近铅酸电池隔板边缘的第一多个肋不同。同样,第二表面可以设置有一个或多个肋,其高度与邻近铅酸电池隔板边缘的第二多个肋不同。

[0376] 在选定的实施方式中,聚合物可以是下列中的一种:聚合物、聚烯烃、聚乙烯、聚丙烯、超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、酚醛树脂、聚氯乙烯 (PVC)、橡胶、合成木浆 (SWP)、木质素、玻璃纤维、合成纤维、纤维素纤维、以及它们的组合。

[0377] 可设置纤维垫。该垫可以是下列中的一种:玻璃纤维、合成纤维、二氧化硅、至少一种性能增强添加剂、乳胶、天然橡胶、合成橡胶以及它们的组合,并且可以是非织造的、织造的、网眼状的、绒布的、网状的、纸、粘贴纸、AGM和/或之类的以及它们的组合。

[0378] 另外,隔板可以是切片、叶、袋、套筒、包覆物、Z型包覆物、封套和混合封套。

[0379] 根据至少特定的选定示范性实施方式,隔板可设置有用于减轻隔板偏转的弹性装置。

[0380] 根据至少特定的选定实施方式,铅酸电池设有正极和具有溶胀的负极活性材料的负极。隔板设置成至少隔板的一部分位于正极和负极之间。设置有电解液,其基本上浸没了正极的至少一部分、负极的至少一部分以及隔板的至少一部分。在至少特定的选定实施方式中,隔板可以具有由至少一种聚合物和一种填料制成的多孔膜。第一多个肋可以从多孔膜的表面延伸。肋可以布置成在NAM或PAM溶胀的情况下防止酸缺乏。铅酸电池可以在下列任何一种或多种条件下工作:在运动中、静止中、在备用电源应用中、在循环应用中、在部分充电状态下以及它们的任意组合。

[0381] 肋可以设有多个齿或不连续的峰或突起。每个齿或不连续的峰或突起可与多个不连续的峰中的另一个相距至少约1.5mm。可设置一个连续的底部部分,其具有多个从其延伸的齿或不连续的峰或突起。

[0382] 可进一步将第一多个肋设置成加强电池中的酸混合,特别是在电池运动期间。隔板可被设置成平行于电池的启动和停止运动。隔板可设有与正极、负极或隔板相邻的垫。该垫可以至少部分地由玻璃纤维、合成纤维、二氧化硅、至少一种性能增强添加剂、乳胶、天然橡胶、合成橡胶以及它们的任意组合制成。垫可以是非织造的、织造的、网眼的、绒布的、网的以及它们的组合。

[0383] 在本发明的至少特定的选定实施方式中,铅酸电池可以是平板电池、富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池(EFB)、阀控式铅酸(VRLA)电池、深循环电池、凝胶电池、吸收式玻璃垫(AGM)电池、管状电池、逆变器电池、车辆电池。起动照明点火(SLI)车辆电池、怠速启停(ISS)车辆电池、汽车电池、卡车电池、摩托车电池、全地形车辆电池、叉车电池、高尔夫球车电池、混合动力电动车辆电池、电动车辆电池、电动人力车电池或电动自行车电池或它们的任意组合。

[0384] 在特定的实施方式中,电池可在约1%和约99%之间的放电深度下工作。

[0385] 根据至少一种实施方式,提供具有优化的弯曲度的微孔隔板。弯曲度是指孔在其长度上的弯曲/转折程度。因此,具有优化的弯曲度的微孔隔板将为离子提供较短的通过隔板的路径,从而降低电阻,而不会导致电短路。根据这样的实施方式的微孔隔板可以具有降低的厚度、增加的孔径、更多的相互连接的孔和/或更多的开放的孔。

[0386] 根据至少特定的选定实施方式,提供一种具有增加的孔隙率的微孔隔板,或具有不同的孔结构的隔板(其孔隙率与已知的隔板没有显著的不同)和/或减小的厚度的隔板。离子将更快速地穿过具有优化的孔隙率、增加的空隙体积、优化的弯曲度和/或降低的厚度的微孔隔板,从而降低电阻。这样减小的厚度可以使电池隔板的总体重量降低,进而降低使用这种隔板的增强型富液式电池的重量,继而降低使用这种增强型富液式电池的整体车辆的重量。这样减小的厚度还可以使在使用这种隔板的增强型富液式电池中用于正极活性材料(PAM)或负极活性材料(NAM)的空间增加。

[0387] 根据至少特定的选定实施方式,提供具有增加的润湿性(在水或酸中)的微孔隔板。润湿性增加的隔板将更容易接触到电解质离子物质,从而促进它们穿过隔板并降低电阻。

[0388] 根据至少一种实施方式,提供具有降低的最终油含量的微孔隔板。这样的微孔隔

板还将有利于降低增强型富液式电池或系统中的ER(电阻)。

[0389] 隔板可含有改进的填料,这些填料具有增加的脆性,并可增加隔板的孔隙率、孔径、内孔表面积、润湿性和/或表面积。在一些实施方式中,改进的填料具有高的结构形态和/或减小的粒径和/或与先前已知的填料相比具有不同量的硅烷醇基团和/或与先前已知的填料相比更羟基化。改进的填料可吸收更多的油和/或可允许在隔板的形成过程中结合更多的加工油,而不会在挤出后除去油时同时收缩或紧缩。填料可进一步减少所谓的电解质离子的水合球,增强它们的跨膜传输,从而再次降低电池(如增强型富液式电池)或系统的总电阻或ER。

[0390] 一种或多种填料可以含有各种物质(如极性物质,比如金属),其提高离子扩散,并促进电解液和离子流过隔板。当这种隔板被用于富液式电池(例如增强型富液式电池)中时,这也使整体电阻降低。

[0391] 微孔隔板还具有新的和改进的孔形态和/或新的和改进的纤维形态,使得当在富液式铅酸电池中使用这种隔板时,隔板有助于显著降低这种富液式铅酸电池中的电阻。这种改进的孔隙形态和/或纤维形态可产生这样的隔板,其孔和/或纤维近似于shish-kebab(或shish kabob)型形态。描述新的和改进的孔形状和结构的另一种方式是有纹理的纤维形态,其中二氧化硅结或二氧化硅的结节存在于电池隔板内的聚合物纤维(该纤维有时被称为shishes)上的kebab型构型处。

[0392] 另外,在特定的实施方式中,根据本发明的隔板的二氧化硅结构和孔结构可以被描述为骨架结构或椎柱结构或脊柱结构,其中,沿聚合物的纤维的在聚合物的kebabs上的二氧化硅结看起来像椎柱或盘(kebabs),并且有时基本上垂直于近似于脊柱状(shish)的细长的中央脊柱或纤维(伸展的链状聚合物结晶)。

[0393] 在一些情况下,包含具有改进的孔形态和/或纤维形态的改进的隔板的改进的电池可表现出降低20%(在某些情况下降低25%,在某些情况下降低30%)的电阻,并且在一些情况下,电阻(ER)的下降幅度甚至超过30%(这可能会降低电池内阻),而这样的隔板保留且保持了铅酸电池隔板其他关键的、期望的机械性能的平衡。更进一步,在特定的实施方式中,本文所述的隔板具有新的和/或改进的孔形状,使得与已知的隔板相比,更多的电解质流过或填充孔和/或空隙。

[0394] 另外,本公开提供改进的增强型富液式铅酸电池,其具有用于增强型富液式电池的一种或多种改进的电池隔板,该隔板结合了减少的酸分层、降低的电压降(或增加的电压降耐久性)和增加的CCA(在一些情况下,增加的CCA大于8%,或大于9%,或者在一些实施方式中,大于10%,或大于15%)等电池的期望特征。这种改进的隔板可产生的增强型富液式电池,其性能匹敌甚或超越AGM电池的性能。还可以对这种低电阻的隔板进行处理,以得到具有减少的水耗的增强型富液式铅酸电池。

[0395] 隔板可包含一种或多种性能增强添加剂(例如表面活性剂,以及其他添加剂或试剂)、残余油和填料。这种性能增强添加剂可以减少隔板氧化和/或甚至进一步促进离子的跨膜传输,从而有助于降低本文所述的增强型富液式电池的整体电阻。

[0396] 本文描述的用于铅酸电池的隔板可具有聚烯烃微孔膜,其中聚烯烃微孔膜具有:聚合物(例如聚乙烯,比如超高分子量聚乙烯)、颗粒状填料和加工增塑剂(任选地还有一种或多种额外的添加剂或试剂)。聚烯烃微孔膜可以具有按膜的重量计40%或更多的颗粒状

填料。并且,超高分子量聚乙烯可具有shish-kebab构型的聚合物,其具有多个伸展的链结晶(shish构型)和多个折叠的链结晶(kebab构型),其中kebab构型的平均重复或周期(至少在隔板的肋侧的部分上)为1nm至150nm,优选为10nm至120nm,并且更优选为20nm至100nm。

[0397] 根据以下定义计算kebab构型的平均重复或周期:

[0398] • 在进行金属气相沉积之后,使用扫描电子显微镜(SEM)观察聚烯烃微孔膜的表面,然后在1.0kV加速电压下以例如30,000或50,000倍的放大倍率拍摄表面图像。

[0399] • 在SEM图像的可视区域中,标识出至少三个区域,其中的shish-kebab构型以至少0.5 μ m或更长的长度连续延伸。然后,计算每个标识区域的kebab周期。

[0400] • kebab周期是这样确定的:对浓度分布(对比度分布)进行傅立叶变换,浓度分布是通过垂直投影在每个标识区域中的shish-kebab构型中的shish构型而获得的,从而计算出平均重复周期。

[0401] • 使用常规分析工具,例如,MATLAB(R2013a)分析图像。

[0402] • 在傅立叶变换之后获得的光谱图中,在短波区中检测到的光谱被认为是噪音。这种噪音主要是由对比图的变形引起的。所获得的根据本发明的隔板的对比度分布看起来产生方波(而不是正弦波)。此外,当对比度分布是方波时,傅立叶变换之后的分布变成正弦函数,因此除了表示真正的kebab周期的主峰之外,在短波区中产生多个峰。短波区中的这种峰可以被检测为噪音。

[0403] 在一些实施方式中,本文所述的用于铅酸电池的隔板具有选自二氧化硅、沉淀二氧化硅、气相二氧化硅和沉淀无定形二氧化硅的填料;其中,通过²⁹Si-NMR测量的所述填料内的OH与Si基的分子比在21:100至35:100的范围内,在一些实施方式中,为23:100至31:100,在一些实施方式中为25:100至29:100,并且在某些优选的实施方式中,为27:100或更高。

[0404] 由于Si-O的相对较硬的共价键网络已部分消失,硅烷醇基团将二氧化硅结构从晶体结构转变为无定形结构。诸如Si(-O-Si)₂(-OH)₂和Si(-O-Si)₃(-OH)的无定形二氧化硅具有大量变形,其可以充当不同的吸油点。

[0405] 因此,对二氧化硅来说,当硅烷醇基(Si-OH)的量增加时,吸油性变高。另外,当其具有比已知的铅酸电池隔板一起使用的二氧化硅更高数量的硅烷醇基和/或羟基的二氧化硅时,本文所述的隔板可以表现出增加的亲水性和/或可以具有更高的空隙体积和/或可以具有被大空隙包围的特定聚集体。

[0406] 微孔隔板进一步具有新的和改进的孔形态和/或新的和改进的纤维形态,使得当将这种隔板用在富液式铅酸电池中时,隔板有助于显著降低这种富液式铅酸电池中的电阻。这种改进的孔形态和/或纤维形态可产生这样的隔板,其孔和/或纤维近似于shish-kebab(或shish kabob)型形态。描述新的和改进的孔形状和结构的另一种方法是有纹理的纤维形态,其中,二氧化硅结或二氧化硅的结节存在于电池隔板内的聚合物纤维(该纤维有时被称为shishes)上的kebab型构型处。

[0407] 另外,在特定的实施方式中,根据本发明的隔板的二氧化硅结构和孔结构可以被描述为骨架结构或椎柱结构或脊柱结构,其中,沿聚合物纤维的在聚合物的kebabs上的二氧化硅结看起来像椎柱或盘(kebabs),并且有时基本上垂直于近似于脊柱状(shish)的细长的中央脊柱或纤维(伸展的链状聚合物结晶)。

[0408] 在特定的选定实施方式中,车辆可以配备有如本文所一般描述的铅酸电池。电池可进一步设置有如本文所述的隔板。车辆可以是汽车、卡车、摩托车、全地形车辆、叉车、高尔夫球车、混合动力车辆、混合动力电动车辆电池、电动车辆、怠速起停 (ISS) 车辆、电动人力车、电动自行车、电动自行车电池以及它们的组合。

[0409] 在特定的优选实施方式中,本公开或发明提供弹性电池隔板,其组件以及物理属性和特征协同结合,以意想不到的方式解决深循环电池工业中以前未被满足的需求,其具有改进的电池隔板(具有诸如聚乙烯的聚合物多孔膜以及一定量的性能增强添加剂和肋的隔板),该隔板满足或在特定的实施方式中超过目前在许多深循环电池应用中使用的先前已知的弹性性能。特别是,本文所描述的本发明的隔板与传统上与深循环电池一起使用的隔板相比,更坚固、更不易碎、更不脆、随时间推移更稳定(不易降解)。本发明的有弹性的、含性能增强添加剂且具有肋的隔板将聚乙烯基隔板的期望的坚固的物理和机械性能与常规隔板的功能相结合,同时还增强了使用这种隔板的电池系统的性能。

[0410] 根据至少选定的实施方式、方面或目的,本文公开或提供的是新的或改进的隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、电池、原电池和/或制造和/或使用这种隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、原电池和/或电池的方法。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板,其用于富液式电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、VRLA电池、AGM电池和/或之类的。另外,本文公开了方法、系统和电池隔板,其具有改善的电极处的酸可及性、减少或减轻的酸缺乏、降低的ER、改善的穿刺强度、改善的隔板CMD刚度、改善的抗氧化性、减少的隔板厚度、降低的基重以及它们的任意组合。根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于改进的隔板,其用于富液式电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、VRLA电池、AGM电池和/或之类的,其中隔板具有改善的电极处的酸可及性、减少或减轻的酸缺乏、降低的ER、改善的穿刺强度、改善的隔板CMD刚度、改善的抗氧化性、减少的隔板厚度、降低的基重或它们的任意组合。根据至少特定的实施方式,提供隔板,其包括或显示出改善的酸可及性、减少或减轻的酸缺乏、降低的ER、改善的穿刺强度、改善的隔板CMD刚度、改善的抗氧化性、减少的隔板厚度、降低的基重以及它们的任意组合。根据至少特定的实施方式,在电池应用中提供隔板,其用于平板电池、管式电池、车辆SLI和HEV ISS应用、深循环应用、高尔夫球车或高尔夫车以及电动人力车电池、在部分充电状态(PSOC)下操作的电池、逆变器电池和用于可再生能源的蓄电池以及它们的任意组合。

[0411] 根据至少选定的实施方式,本公开或本发明致力于新的或改进的隔板,其用于铅酸电池,例如富液式铅酸电池,尤其是增强型富液式铅酸电池(EFB)以及各种其他铅酸电池,例如凝胶电池、VRLA电池和吸收式玻璃垫(AGM)电池。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、EFB隔板、电池、原电池、系统,涉及它们的方法,使用它们的车辆,制造它们的方法,它们的应用以及上述的组合。另外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其通过减少电池电极的酸缺乏来延长电池寿命并减少电池故障。

[0412] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、电池、原电池和/或制造和/或使用这种隔板、电池隔板、增强型富液式电池隔板、原电池、电池的方法,使用它们的系统、方法和/或车辆。根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、富液式铅酸电池

隔板或增强型富液式铅酸电池隔板,例如用于深循环和/或部分充电状态(PSoC)应用中的隔板。这样的应用可包括这些非限制性的示例,如:电动机械应用,比如叉车和高尔夫球车(有时被称为高尔夫车)、电动人力车、电动自行车、电动三轮车等;汽车应用,比如启动照明点火(SLI)电池,比如用于内燃机车辆的电池;怠速起停(ISS)车辆电池;混合动力车辆应用,混合动力电动车辆应用;具有高动力要求的电池,比如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA)和/或具有高CCA要求的电池;逆变器;以及能量存储系统,比如那些见于可再生和/或可替代能源系统(比如太阳能和风能收集系统)中的那些能量存储系统。

[0413] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于隔板,特别是用于富液式铅酸电池的隔板,其能够减少或减轻酸缺乏、减少或减轻酸分层、减少或减轻枝晶生长,并且具有降低的电阻和/或能够增加冷启动电流。另外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其至少在增强型富液式铅酸电池中用于延长电池寿命、提高电极处的酸可及性、减少或减轻酸缺乏、减少或减轻酸分层、减少或减轻枝晶生长、减少氧化的影响、减少水耗、降低内阻、增加润湿性、改善酸扩散、改善冷启动电流、改善均匀性以及它们的任意组合。根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于改进的隔板,其用于增强型富液式铅酸电池,其中隔板包括改进的和新的肋设计以及改进的隔板弹性。

[0414] 根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于隔板、弹性隔板、平衡隔板,特别是用于富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、VRLA电池、AGM电池和/或之类的隔板,其能够改善电极处的酸可及性,减少或减轻酸缺乏;减少或减轻酸分层;减少或减轻枝晶生长;具有降低的电阻和/或能够增加冷启动电流;具有降低的电阻和/或负极交叉肋;具有低水耗、降低的电阻和/或负极交叉肋;具有阻碍或预防枝晶的性能、特征和/或结构;具有防酸混合性能、特征和/或结构;具有增强的负极交叉肋;在PE膜、片、套筒、折层、袋、封套等的正极侧和/或负极侧具有玻璃垫。具有被层合到PE膜上的玻璃垫和/或它们的组合或子组合。

[0415] 根据至少选定的实施方式,本公开或本发明致力于新的或改进的隔板,其用于铅酸电池,比如富液式铅酸电池,尤其是增强型富液式铅酸电池(EFB)以及各种其他铅酸电池,比如VRLA电池、凝胶电池和吸收式玻璃垫(AGM)电池。根据至少选定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的隔板、电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、EFB隔板、隔板膜、电池、原电池、系统,涉及它们的方法,使用它们的车辆或装置,制造它们的方法,使用它们的方法以及上述的组合。另外,本文公开的是方法、系统和电池隔板,其通过减少电池电极的酸缺乏来延长电池寿命并减少电池故障。

[0416] 根据至少特定的实施方式,本公开或发明致力于新的或改进的电池隔板、弹性隔板、平衡隔板、富液式铅酸电池隔板、增强型富液式铅酸电池隔板、凝胶电池隔板、AGM电池隔板和/或之类的以及它们的组合。

[0417] 根据至少特定的实施方式,以及以上讨论的示例性隔板之外,这种隔板可以在各种应用中使用或有用。这样的示例性应用可以包括:深循环和/或部分充电状态(PSoC)应用;电动机械应用,比如叉车和高尔夫球车(有时被称为高尔夫车)、电动人力车、电动自行车、电动三轮车和/或之类的;汽车应用,比如启动照明点火(SLI)电池,例如用于内燃机车辆的电池;怠速起停(ISS)车辆应用;混合动力车辆应用;混合动力电动车辆应用;具有高动力要求的电池,比如不间断电源(UPS)或阀控铅酸(VRLA)电池和/或具有高CCA要求的电池;

逆变器;以及储能系统,比如见于可再生和/或可替代能源系统(例如太阳能和风能收集系统)中的系统;任何运动中的电池;任何静止的电池;和/或之类的;以及它们的组合。

[0418] 根据至少特定的实施方式,以及以上讨论的示例性隔板和应用之外,这种隔板和应用可以在实现多种能力中被使用或有用。这样的示例性能力可以包括:增加、延长或改善电池寿命;提高、增强或改善正极和负极的酸可及性;减少或减轻酸缺乏;减少或减轻酸分层;提高、增强或改善充电接受能力;减少或减轻氧化的影响;减少或减轻水耗;提高、增强或改善润湿性;改善、增强或改善酸扩散;减少或减轻枝晶生长;具有降低的电阻;提高、增强或改善冷启动电流;和/或之类的;以及它们的组合。

[0419] 根据至少特定的实施方式,以及以上讨论的示例性的隔板、应用和能力之外,这样的隔板、应用和能力可以在各种方法和/或系统中使用或有用。这样的方法和/或系统可以包括:增加、延长或改善电池寿命;提高、增强或改善正极和负极的酸可及性;减少或减轻酸缺乏;减少或减轻酸分层;提高、增强或改善充电接受能力;减少或减轻氧化的影响;减少或减轻水耗;提高、增强或改善润湿性;改善、增强或改善酸扩散;减少或减轻枝晶生长;具有降低的电阻;提高、增强或改善冷启动电流;和/或之类的;以及它们的组合。

[0420] 根据至少特别的实施方式,本公开内容或发明致力于改进的电池隔板,其可包括改进的和新的肋设计以及改善的隔板弹性。根据至少特别的实施方式,本公开或发明致力于改进的隔板,其用于增强型富液式铅酸电池,其中隔板包括性能增强添加剂或涂层、碳添加剂、成核添加剂、提高的抗氧化性、优化的孔隙率、增加的空隙体积、无定形二氧化硅、较高吸油率的二氧化硅、较高硅烷醇基的二氧化硅、OH与Si的比例为21:100至35:100的二氧化硅、shish-kebab结构或形态、包含占膜和聚合物(比如超高分子量聚乙烯(UHMWPE))重量的40%或更多的颗粒状填料的聚烯烃微孔膜、具有shish-kebab构型,其有伸展的链结晶(shish构型)和折叠的链结晶(kebab构型),并且kebab构型的平均重复周期为1nm至150nm、减小的片厚度、优化的弯曲度、减小的厚度、减少的含油量、增加的润湿性、提高的酸扩散和/或之类的以及它们的组合。

[0421] 本文所公开、示出、提供或要求保护的是用于铅酸电池的改进的隔板、包含这种改进的隔板的改进的铅酸电池以及包含它们的车辆、装置或系统(以及相关制造、使用方法等)的示例性的实施方式、目的或方面。铅酸电池隔板设有多孔膜,该多孔膜具有从其表面延伸的多个肋。多个肋优选地包括具有相似高度的正极肋和负极肋。肋优选地设置有多个不连续的峰,其被布置成为多孔膜提供弹性支撑,以便抵抗由活性材料溶胀而施加的力,从而减轻与这种溶胀相伴的酸缺乏的影响,并提高电极处的酸可及性。还提供铅酸电池,其包含所提供的或优选的隔板。这样的铅酸电池可以是富液式铅酸电池、增强型富液式铅酸电池、凝胶电池、AGM电池,并且可以在部分充电状态下操作或可以设置成在部分充电状态下操作。还提供包含这种铅酸电池的系统,比如车辆、设备或任何其他能量存储系统,比如与太阳能或风能收集、智能电网等相关的系统。提供其他示例性的实施方式、方面或目的,比如具有下列的任意一个或多个:提高的或改善的酸可及性、减少或减轻的酸缺乏以及其他改进。

[0422] 所描述的新的、改进的或优选的结构、用途、设备和/或之类的为现有问题、困难或需求提供了解决方案,这些问题、困难或需求例如但不限于:电池寿命短、在PSoc下工作、酸可及性差、酸缺乏、酸分层、氧化、电荷接受性、水耗、润湿性、填充时间、酸扩散、枝晶生长、

枝晶短路、隔板弹性、板或栅格损坏、NAM溶胀、PAM溶胀、NAM损失、PAM损耗、低电阻、冷启动电流、压缩原电池等。

[0423] 所附权利要求书的组成和方法在范围上不受本文所述的具体组成和方法的限制, 这些具体的组成和方法意在说明权利要求的几个方面, 功能上等效的任何组成和方法都意欲落在权利要求书的范围内。除了本文所示和所描述的那些之外, 组成和方法的各种变体也意欲落在所附权利要求的范围内。此外, 尽管仅具体描述了本文所公开的特定代表性组成和方法步骤, 但是即使没有特别叙述, 组成和方法步骤的其他组合也意欲落在所附权利要求的范围内。因此, 步骤、元素、组件或成分的组合可能在本文中明确地或不那么明确地被提及, 但是, 即使没有明确说明, 步骤、元素、组件和成分的其他组合也包括在内。当在本文中使用时, 术语“包含”及其变体与术语“包括”及其变体同义使用, 并且是开放性的非限制性术语。尽管本文已使用术语“包含”和“包括”来描述各种实施方式, 但是可以使用术语“基本上由……组成”和“由……组成”来代替“包含”和“包括”以提供本发明的更具体的实施方式, 并且也被公开。除了在实施例或另有说明的以外, 在说明书和权利要求书中使用的所有表示成分数量、反应条件等的数字, 至少应被理解为不是试图将等同原则的应用限制在权利要求书的范围内, 并应根据有效数字的数目和常规的四舍五入方法来解释。

[0424] 在不脱离本发明的精神和本质属性的情况下, 本发明可以以其他形式实施, 因此, 当指明本发明的范围时, 应参照所附权利要求书而非前述说明书。公开的是可用于执行所公开的方法和系统的组件。本文公开了这些和其他组件, 并且应当理解, 当公开这些组件的组合、子集、交互作用、群组等时, 尽管可能没有明确公开每个单独的个体和集体的组合和排列的具体参考, 但对于所有方法和系统, 每一种都在本文中被特意考虑和描述。这适用于本申请的所有方面, 包括但不限于所公开的方法中的步骤。因此, 如果可以执行多种额外的步骤, 则应理解, 这些额外步骤中的每一个都可以与所公开方法的任何具体实施方式或实施方式的组合一起执行。

[0425] 仅出于说明的目的给出了对结构和方法的前述书面描述。实施例被用来公开示例性的实施方式, 包括最佳模式, 并且也使本领域的任何技术人员能够实施本发明, 包括制造和使用任何设备或系统以及执行任何结合的方法。这些实施例并非旨在穷举或将本发明限制于所公开的精确步骤和/或形式, 并且根据以上教导, 许多修改和变化是可能的。本文描述的特征可以以任意组合来组合。本文所描述的方法的步骤可以按物理上可能的任何顺序执行。本发明的可专利范围由所附权利要求限定, 并且可以包括本领域技术人员想到的其他实施例。如果这样的其他实施例具有与权利要求的字面语言没有不同的结构元素, 或者如果它们包括与权利要求的字面语言没有实质性差异的等效结构元素, 则这样的其他实施例意欲在权利要求的范围内。

[0426] 所附权利要求书的组成和方法在范围上不受本文所描述的具体组成和方法(其意在作为权利要求的一些方面的说明)的限制。功能上等效的任何组成和方法都意欲落在权利要求的范围内。除了本文所示和所描述的那些之外, 组成和方法的各种变体也都意欲落在所附权利要求的范围内。此外, 尽管仅具体描述了本文公开的特定的代表性组成和方法步骤, 但是即使没有特别叙述, 组成和方法步骤的其他组合也意欲落在所附权利要求书的范围内。因此, 步骤、元素、组件或成分的组合可能在本文中明确地或不那么明确地被提及, 但是, 即使没有明确说明, 步骤、元素、组件和成分的其他组合也被包括在内。

[0427] 当被用在说明书和所附权利要求书中时,单数形式的“一”、“一个”和“该”包括复数指称,除非上下文另外明确指出。范围可在本文中被表示为从“约”或“大约”一个特定值和/或至“约”或“大约”另一特定值。当表达这样的范围时,另一实施方式包括从一个特定值和/或至另一特定值。类似地,当通过使用先行词“约”将值表示为近似值时,将被理解为特定值形成另一实施方式。还需理解,每个范围的端点在相对于另一端点和独立于另一端点两方面都是重要的。“可选的”或“可选地”意味着随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且该描述包括所述事件或情况发生的情形和不发生的情形。

[0428] 在本说明的整个说明书和权利要求书中,单词“包括”和该单词的变体,比如“分词形式的包括”和“单数形式的包括”,是指“包括但不限于”,并且不意图排除例如其他添加剂、组分、整数或步骤。术语“基本上由……组成”和“由……组成”可以代替“包含”和“包括”来使用,以提供本发明的更具体的实施方式,并且也被公开。“示例性的”或“例如”是指“一个……的例子”,并且无意传达出优选的或理想的实施方式的指示。

[0429] 类似地,“比如”不是限制性的,而是用于解释或示例性目的。

[0430] 除非另有说明,否则说明书和权利要求书中使用的所有表示几何形状、尺寸等的数字,至少应被理解为不是试图将等同原则的应用限制在权利要求书的范围内,而且要根据有效数字的数量和常规的四舍五入方法来解释。

[0431] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与所公开的发明所属领域的技术人员通常所理解的相同的含义。本文所引用的出版物及其所引用的材料通过引用被明确地并入。

[0432] 另外,本文说明性地公开的本发明可以在不存在本文未具体公开的任何要素的情况下适当地实施。

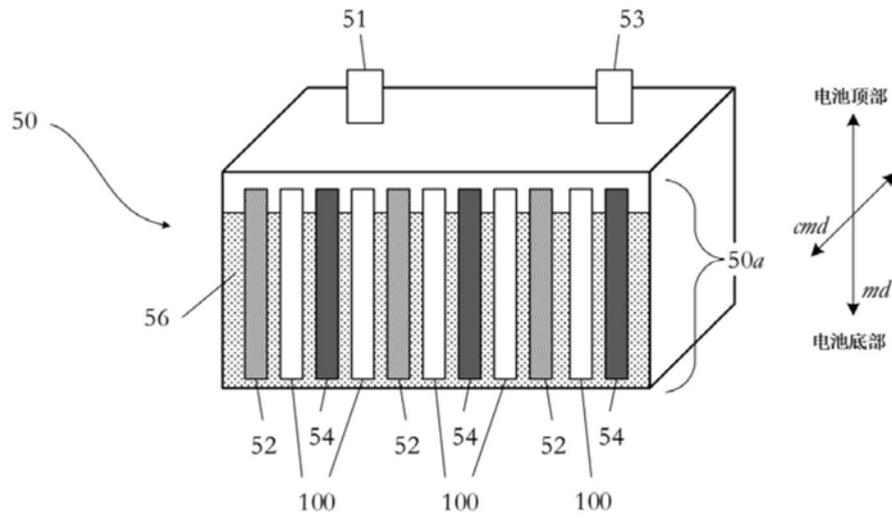


图1

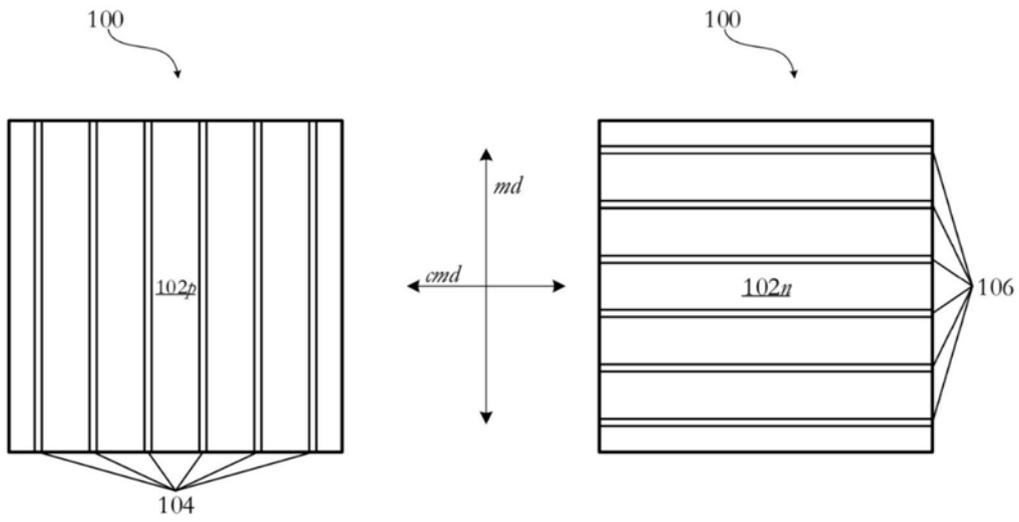


图2

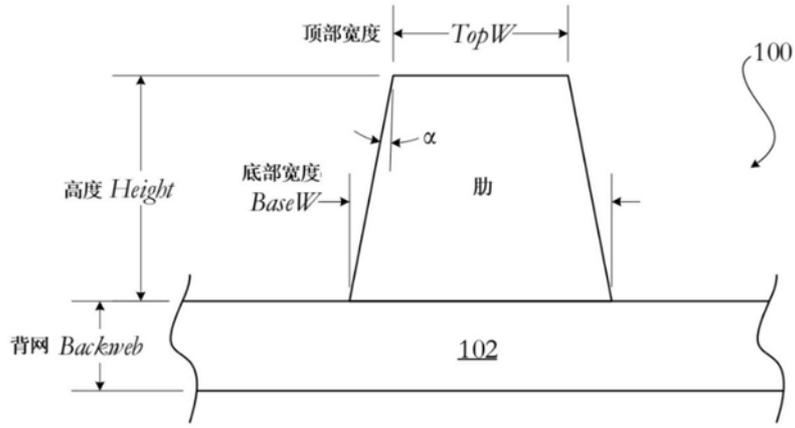


图3A

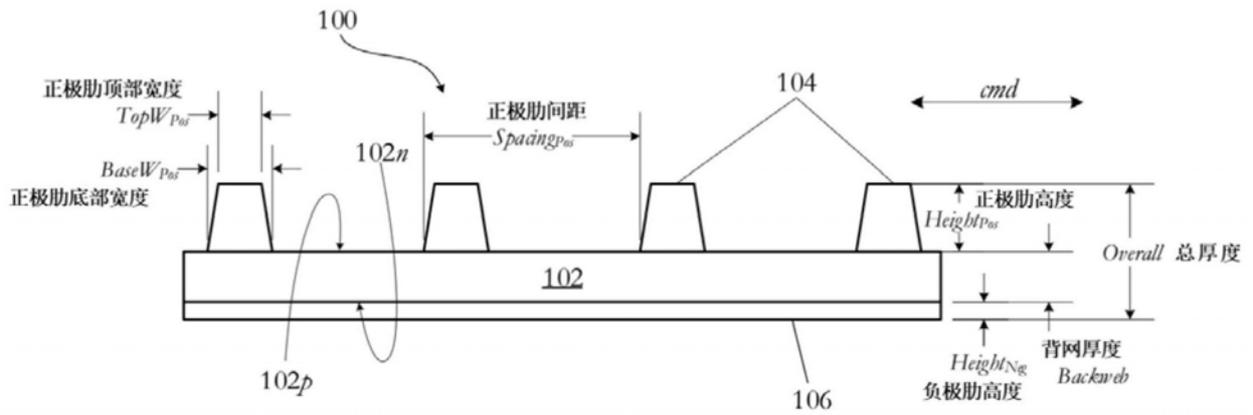


图3B

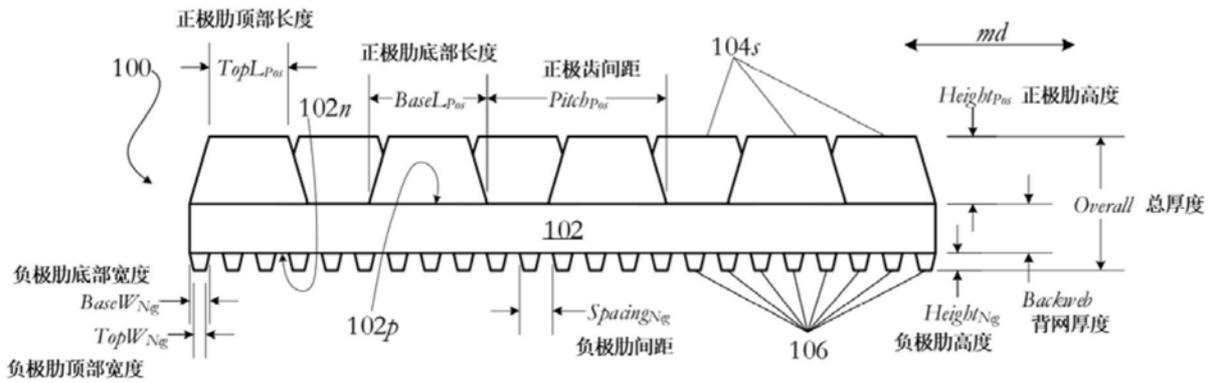


图3C

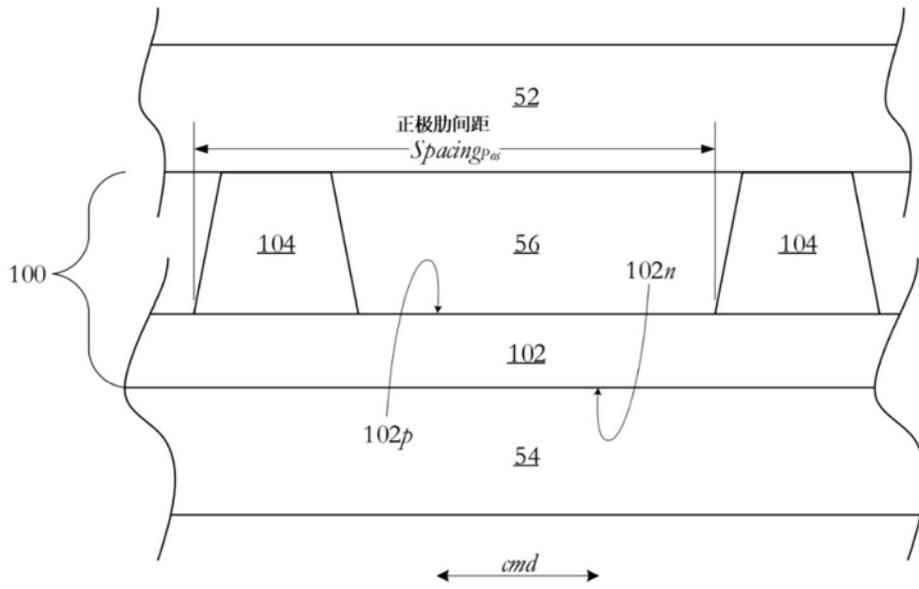


图4A

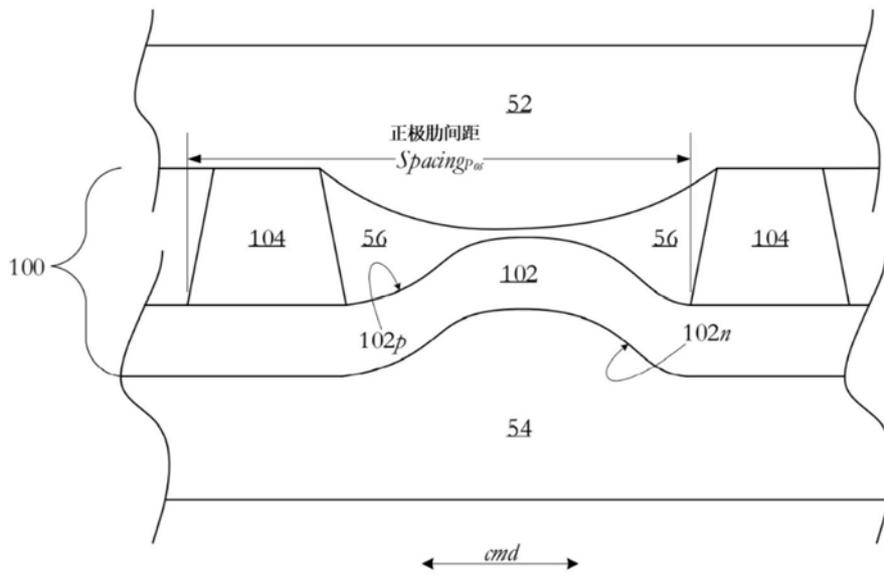


图4B

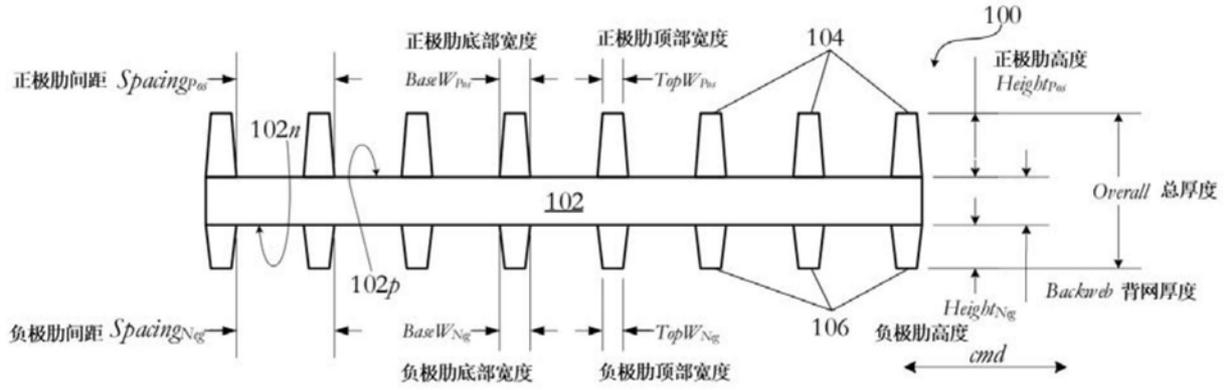


图5A

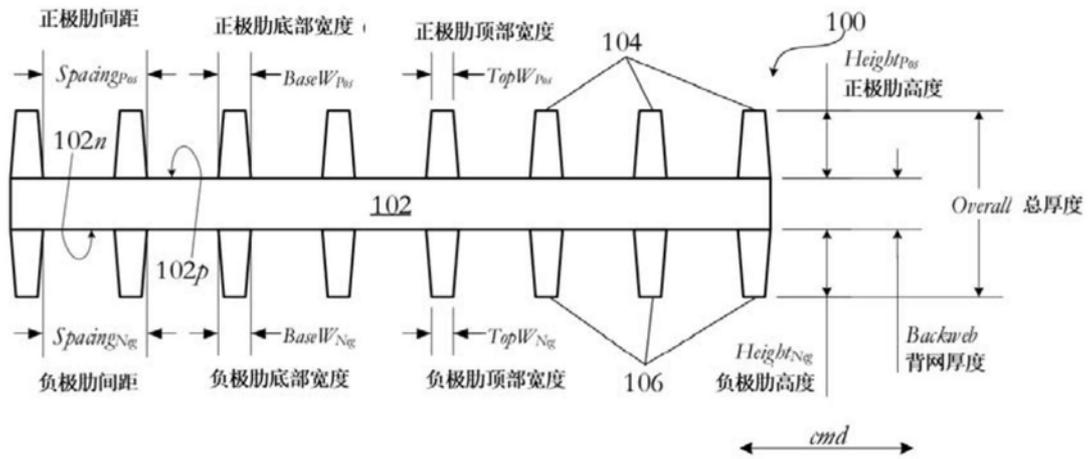


图5B

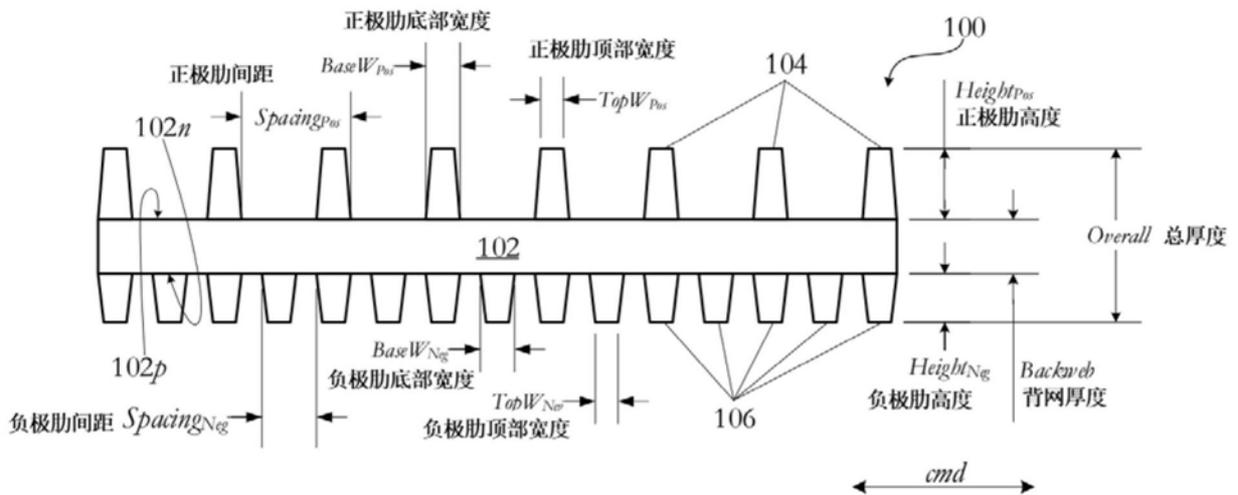


图5C

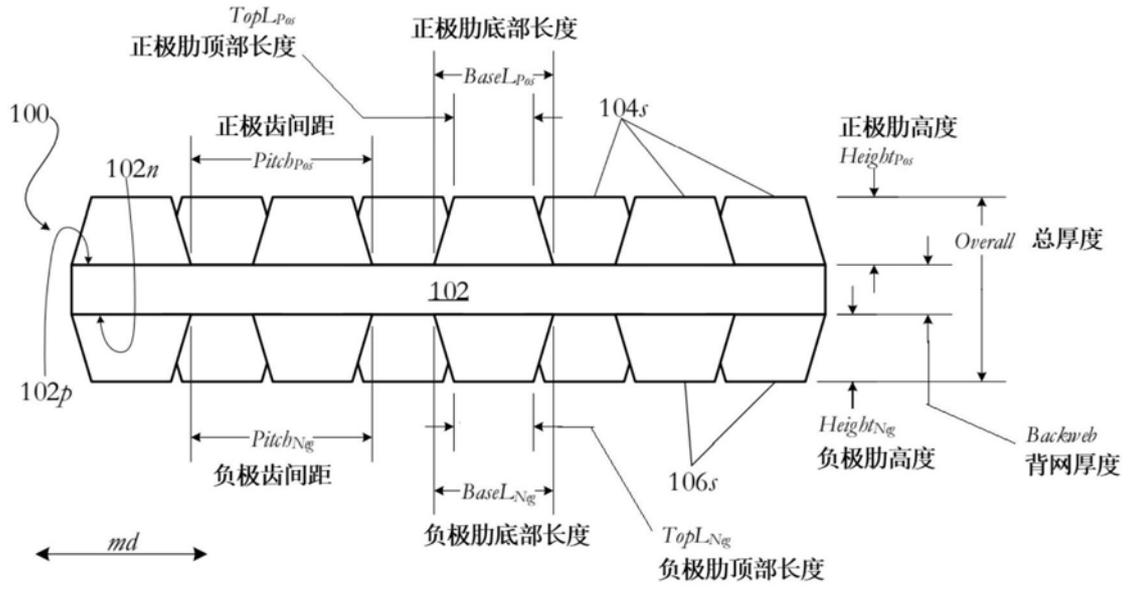


图5D

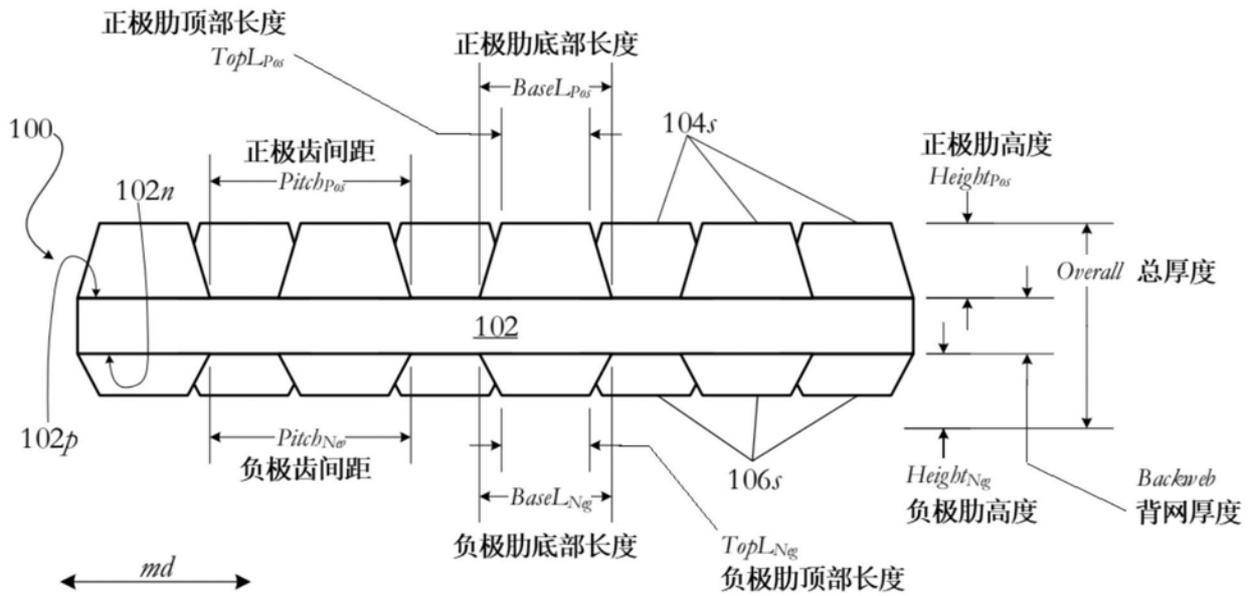


图5E

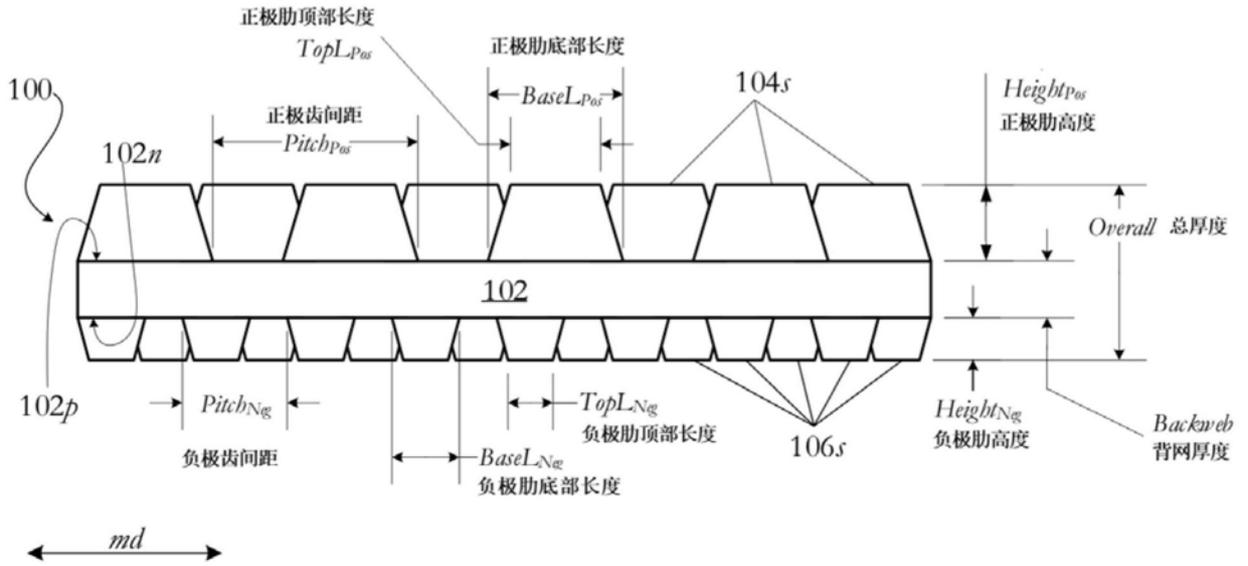


图5F

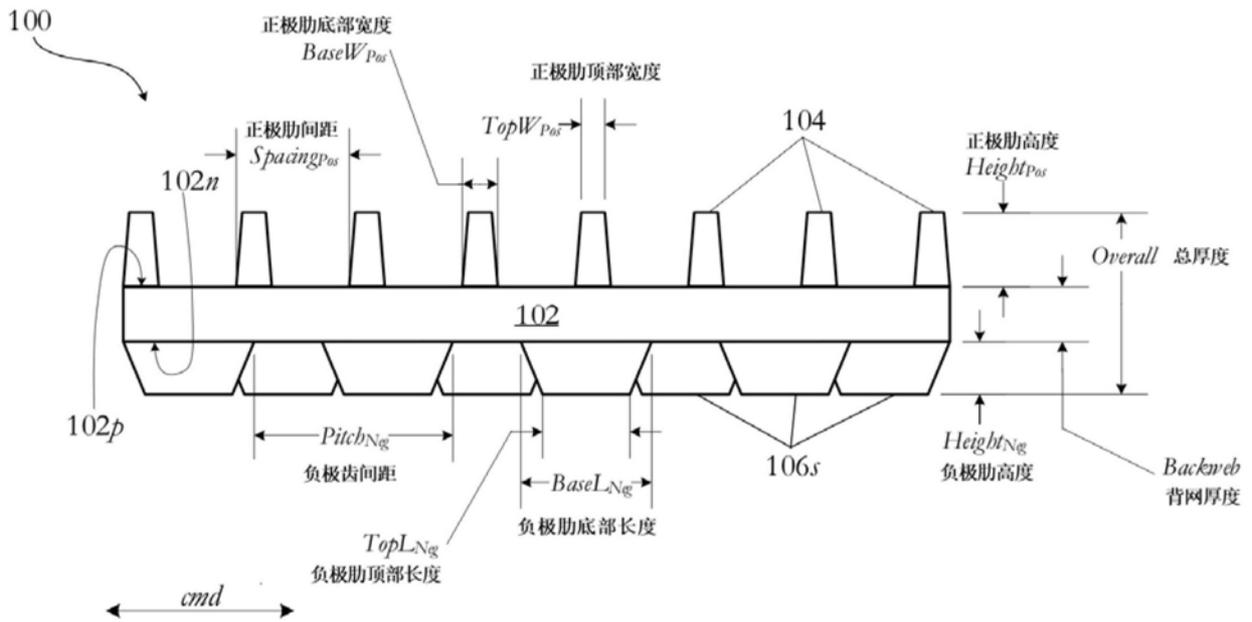


图5G

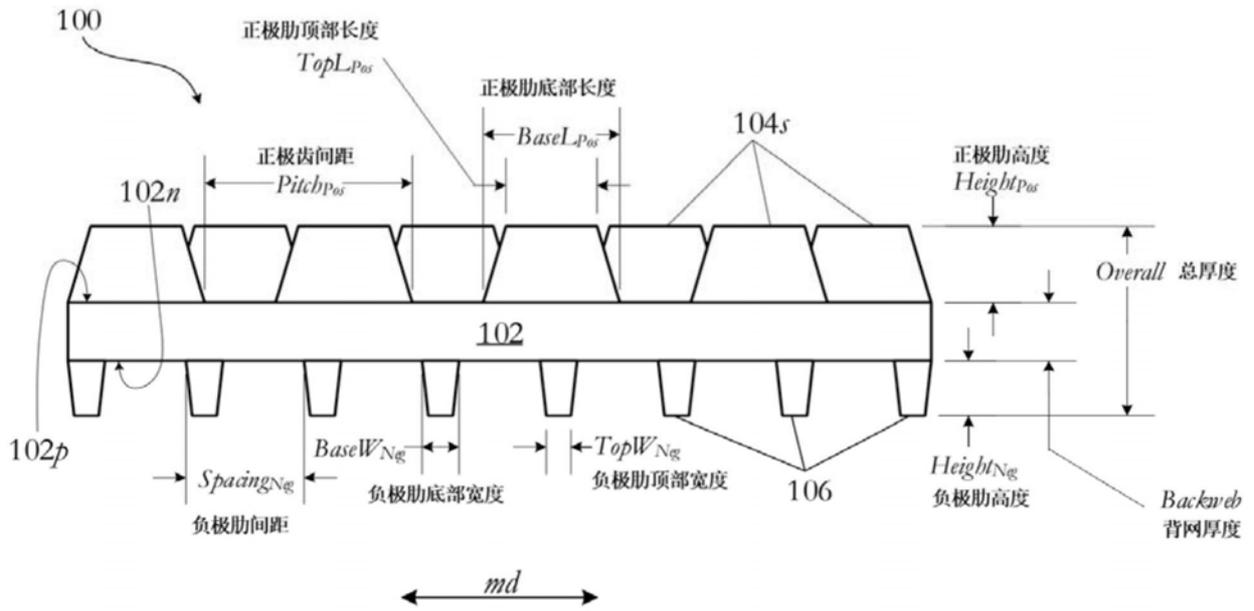


图5H

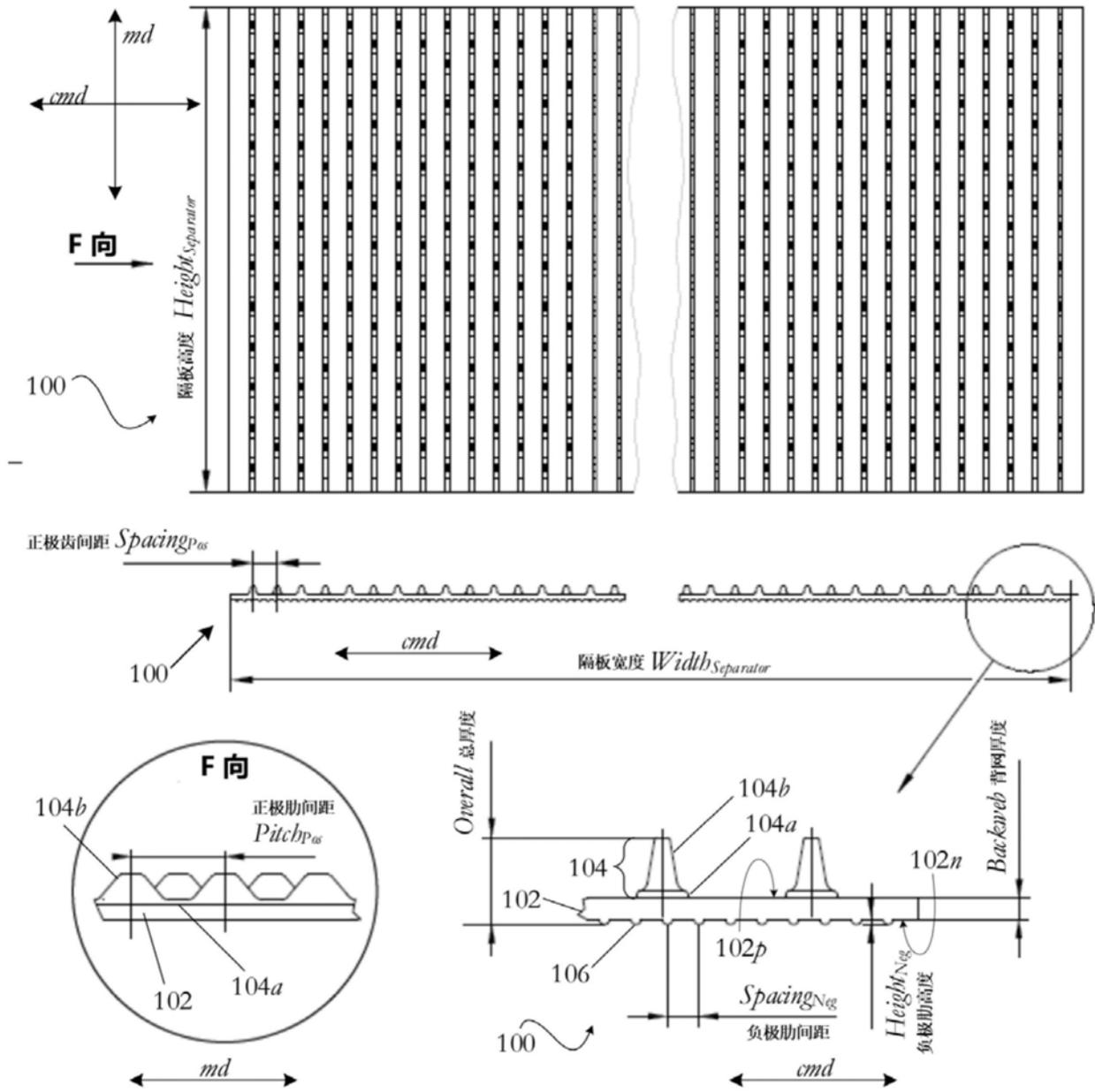


图6A

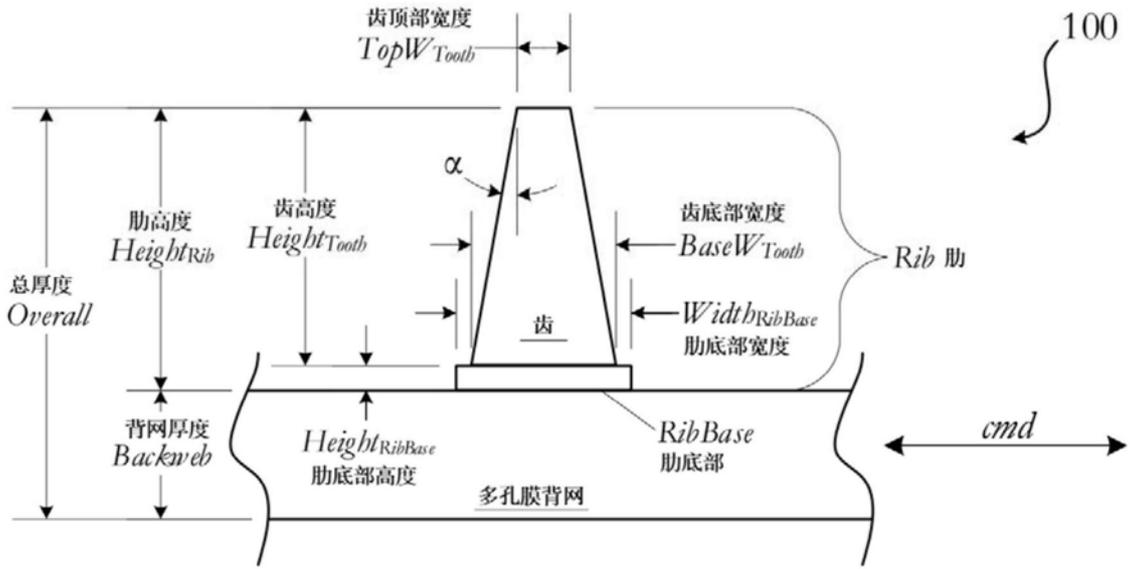


图6B

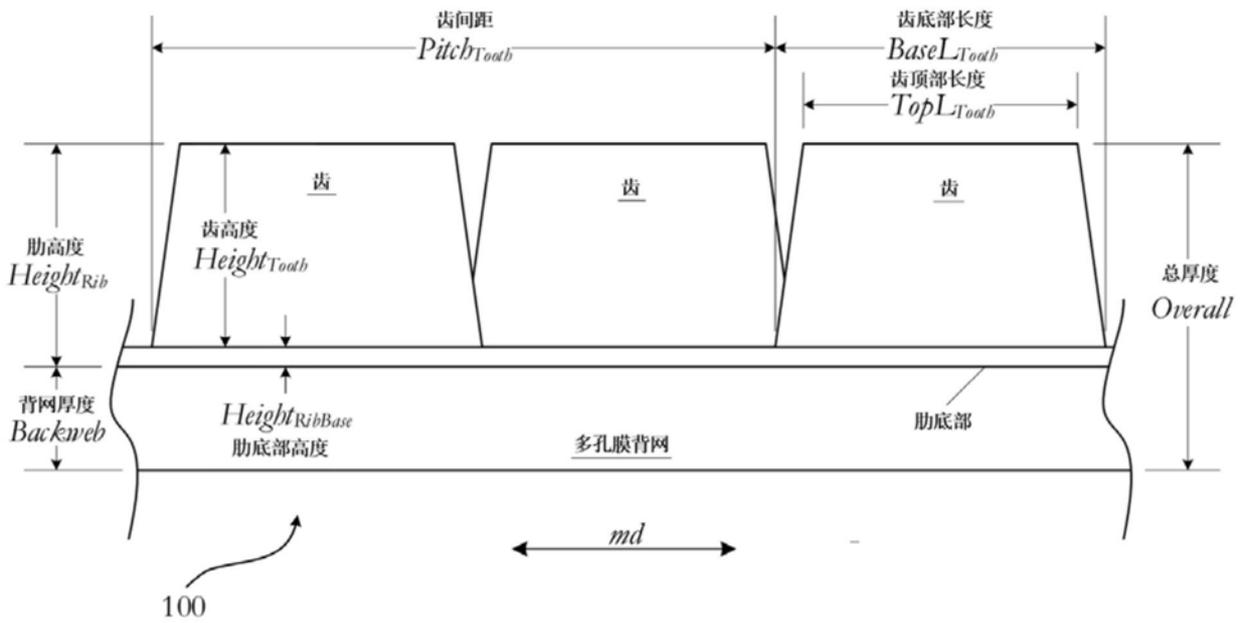


图6C

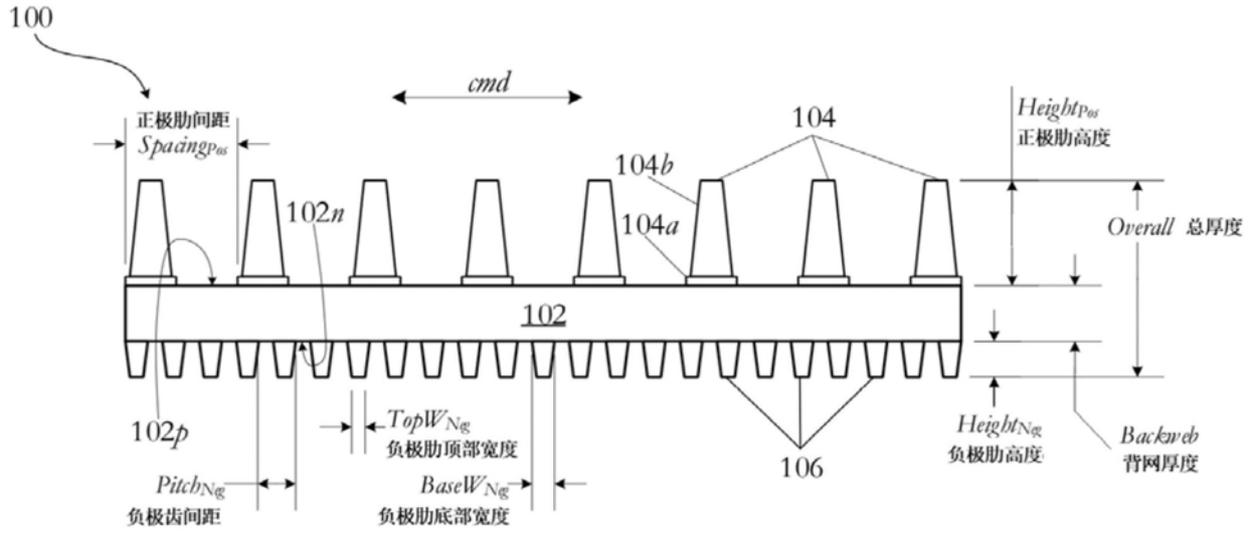


图6D

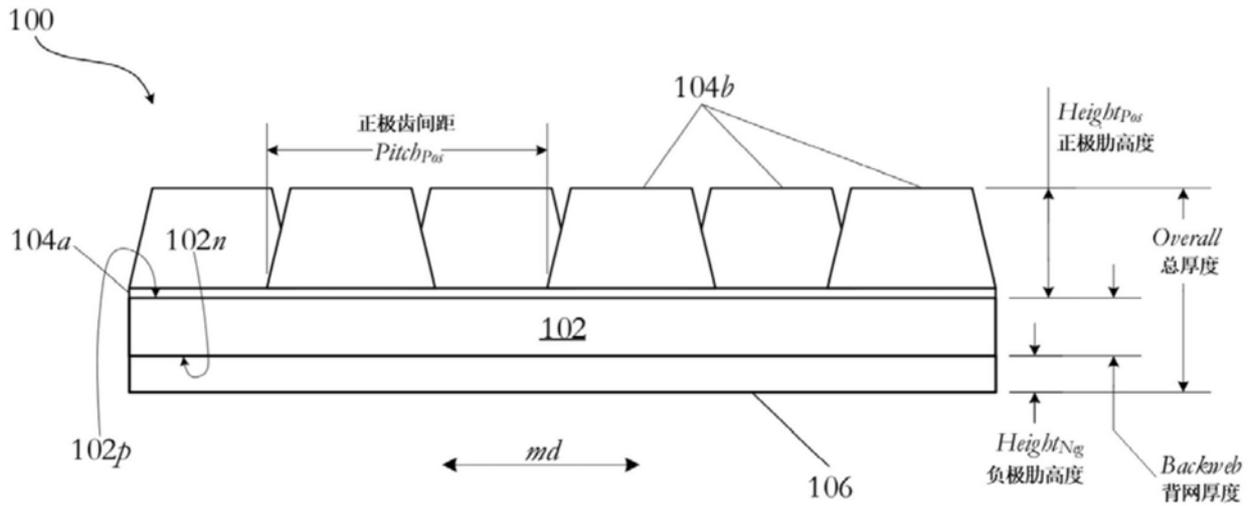


图6E

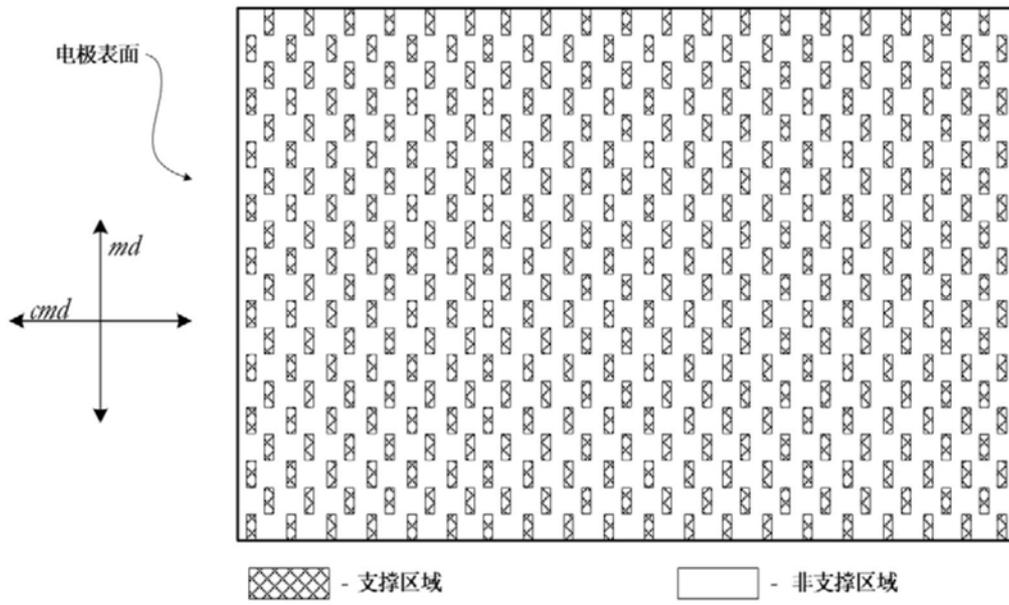


图7A

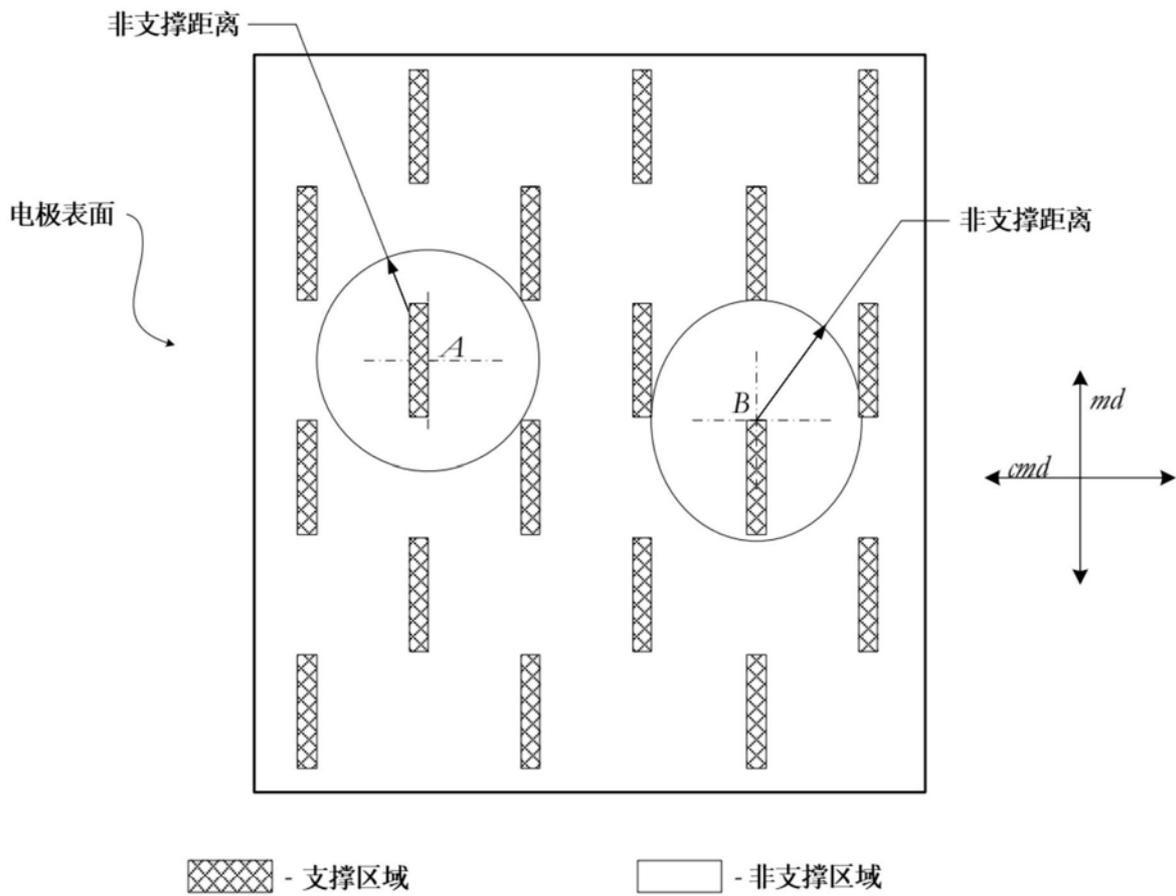


图7B

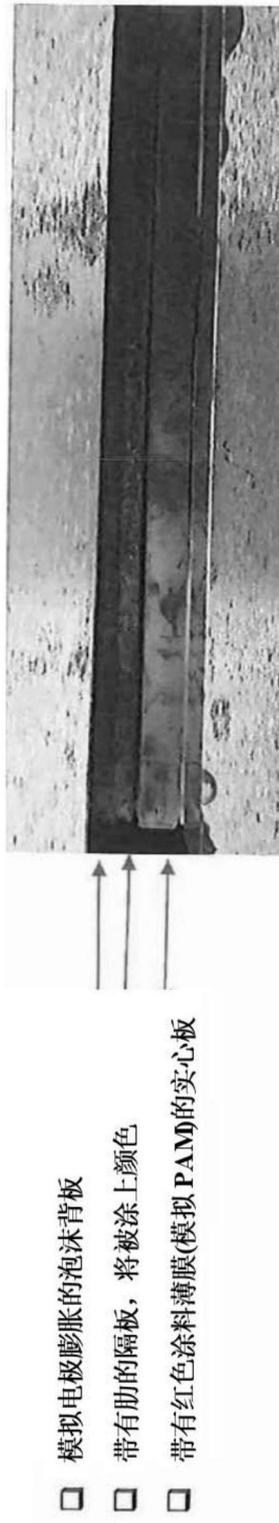


图8

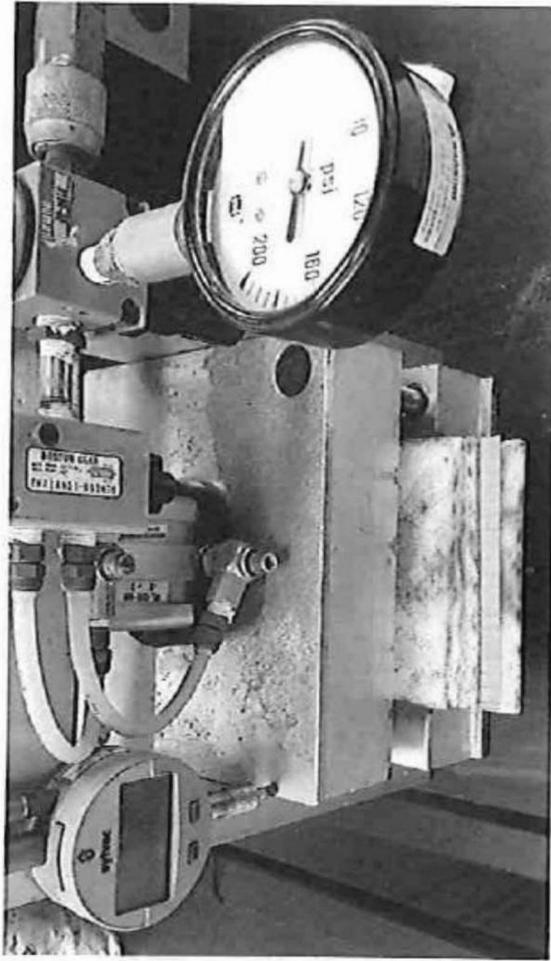


图9

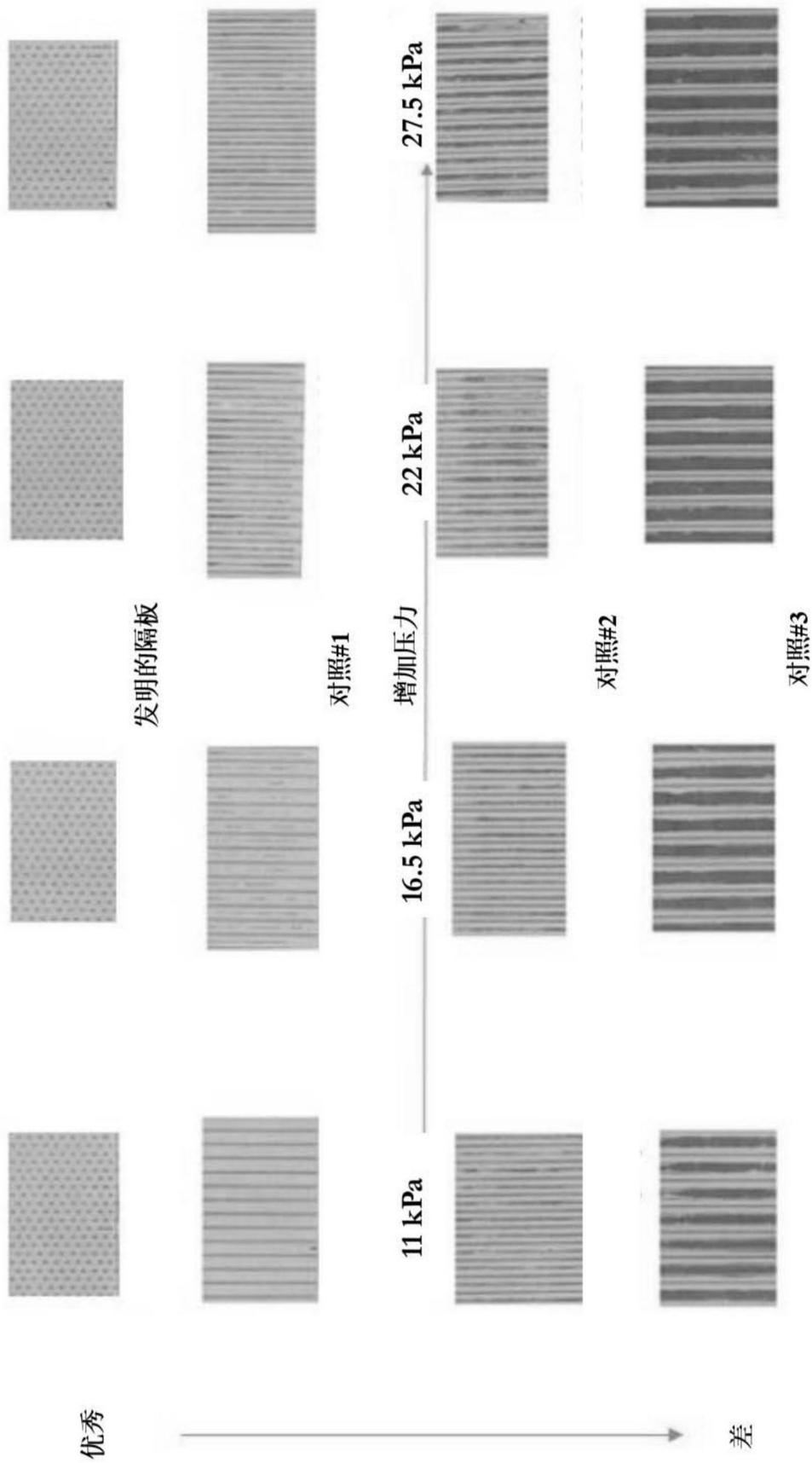


图10

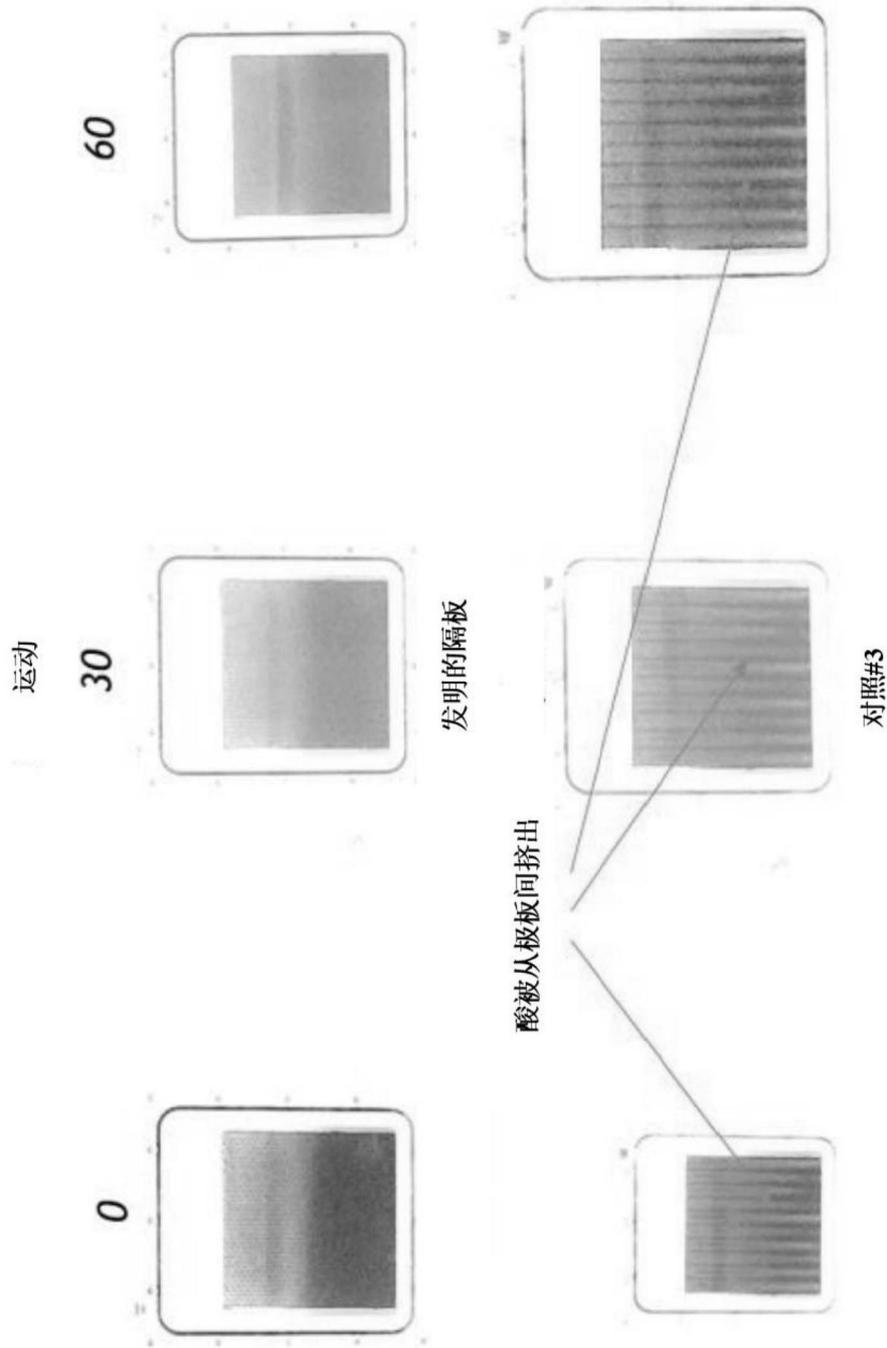


图11