



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009126584/07**, **12.12.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.12.2006 AU 2006906932

(43) Дата публикации заявки: **20.01.2011** Бюл. № 2

(45) Опубликовано: **27.08.2012** Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 2006/0269801 A1**, **30.11.2006**. **WO**
20050272255 A1, **24.03.2005**. **JP 2006252902 A**,
21.09.2006. **RU 2110130 C1**, **27.04.1998**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **13.07.2009**

(86) Заявка РСТ:
AU 2007/001916 (12.12.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/070914 (19.06.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364**

(72) Автор(ы):

**ЛАМ Лан Триу (AU),
ФУРУКАВА Дзун (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**КОММОНВЕЛТ САЙЕНТИФИК ЭНД
ИНДАСТРИАЛ РИСЕРЧ
ОРГАНИЗЕЙШН (AU),
ДЗЕ ФУРУКАВА БЭТТЕРИ КО., ЛТД. (JP)**

(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЕ УСТРОЙСТВО АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к устройствам аккумулярования энергии. Техническим результатом изобретения является увеличение срока службы. Согласно изобретению устройство аккумулярования энергии содержит, по меньшей мере, один отрицательный электрод, причем каждый отрицательный электрод отдельно выбран из: (i) электрода, содержащего материал отрицательного электрода батареи; (ii) электрода, содержащего материал электрода конденсатора; (iii) смешанного электрода, содержащего или смесь материалов электрода

батареи и электрода конденсатора, или участок материала электрода батареи и участок материала электрода конденсатора, или их комбинацию, причем устройство аккумулярования энергии содержит или, по меньшей мере, один электрод типа (iii), или, по меньшей мере, один электрод каждого из типов (i) и (ii), по меньшей мере, один положительный электрод, причем положительный электрод содержит материал положительного электрода батареи и добавку, повышающую зарядную способность, такую как одна добавка или смесь из углеродного наноматериала, углеродного волокна,

выращенного из паров, фуллерена или их смеси
и проводящих материалов на основе диоксида

олова. 3 н. и 30 з.п. ф-лы, 25 ил., 3 табл., 11 пр.

RU 2 4 6 0 1 8 0 C 2

RU 2 4 6 0 1 8 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 10/06 (2006.01)*H01M 10/36* (2010.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009126584/07, 12.12.2007**(24) Effective date for property rights:
12.12.2007

Priority:

(30) Convention priority:
12.12.2006 AU 2006906932(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**(45) Date of publication: **27.08.2012 Bull. 24**(85) Commencement of national phase: **13.07.2009**(86) PCT application:
AU 2007/001916 (12.12.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/070914 (19.06.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**LAM Lan Triu (AU),
FURUKAVA Dzun (JP)**

(73) Proprietor(s):

**KOMMONVELT SAJENTIFIK EħND
INDASTRIAL RISERCh ORGANIZEJShN
(AU),
DZE FURUKAVA BEħTTERI KO., LTD. (JP)****(54) IMPROVED DEVICE OF ENERGY ACCUMULATION**

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: according to the invention, an energy accumulation device comprises at least one negative electrode, besides, each negative electrode is separately chosen from the following: (i) an electrode containing a material of a negative battery electrode; (ii) an electrode containing a material of a capacitor electrode; (iii) a mixed electrode containing either a mixture of materials of a battery electrode and a capacitor electrode or a section of a battery electrode material and a section of a capacitor electrode or their combination, besides,

the energy accumulation device comprises either at least one electrode of the (iii) type or at least one electrode of each of (i) and (ii) types, at least one positive electrode, besides, the positive electrode contains a material of a positive battery electrode and an additive increasing charging capacity, such as one additive or a mixture of a carbon nanomaterial, a carbon fibre grown from vapours, fullerene or their mixture and conducting materials based on stannum oxide.

EFFECT: increased service life.

33 cl, 25 dwg, 3 tbl, 11 ex

Уровень техники

Настоящее изобретение относится к устройствам аккумулялирования энергии, включающим в себя свинцово-кислотные батареи, а также к электродам и устройствам аккумулялирования энергии, содержащим такие электроды.

Имеется растущая потребность в аккумуляторных батареях, которые обеспечивают возможность получения высокого тока из батареи на различных стадиях работы, так как пока они способны поставлять более низкий долговременный ток для других стадий работы. Необходимо также, чтобы указанные батареи были способны эффективно повторно заряжаться с высокими и низкими скоростями повторного заряда. Применения данных батарей включают в себя использование в обычных аккумуляторных батареях для автомобилей, электрических и гибридных электрических транспортных средствах, транспортных средствах, снабжаемых энергией батарей, таких как автопогрузчики с вилочным захватом, в применениях с использованием возобновляемой энергии, таких как солнечные батареи и воздушные турбины, в которых для выравнивания энергоснабжения необходима энергия вспомогательной батареи, и в применениях с использованием запасенных мощностей, таких как UPS.

Несмотря на то что в создании новых батарей и энергосетей для транспортных средств и других применений имеются значительные достижения, таким батареям все же присущи недостатки, вызывающие ряд проблем.

Для всех указанных батарей различные требования в особенности предъявляются к току, получаемому из батарей, и к способности батарей к перезарядке на различных стадиях работы. В случае их использования в транспортных средствах, в качестве одного примера, необходима высокая скорость разряда батареи для обеспечения возможности разгона или заведения двигателя в электрических и гибридных электрических транспортных средствах соответственно. Высокая скорость перезарядки батареи связана с рекуперативным торможением. В указанных высокоскоростных операциях (и в высокоскоростной зарядке в других применениях батарей) предпочтительно необходимо, чтобы батарея была способна обеспечивать высокую скорость разряда в течение 1 минуты или более.

На ранней стадии работы свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, использованных в указанных применениях, в результате постепенного накопления сульфата свинца на поверхностях отрицательных пластин может произойти нарушение в работе батареи на отрицательной пластине. Оно происходит вследствие того, что сульфат свинца не может быть эффективно превращен во время высокоскоростной перезарядки обратно в губчатый свинец. В конечном счете, слой сульфата свинца накапливается до такой степени, при которой заметно уменьшается эффективная удельная поверхность пластины, и пластина уже больше не может доставлять большой ток, необходимый для автомобилей. В результате значительно уменьшается потенциальный срок службы батареи.

Последние усовершенствования отрицательных пластин данных батарей улучшили ситуацию до такой степени, при которой теперь уже положительные пластины батареи, вероятно, будут выходить из строя прежде отрицательных пластин. Поэтому задачей настоящего изобретения является повышение срока службы положительных пластин и дальнейшее совершенствование высокопроизводительных батарей, в которых будут использоваться указанные усовершенствования. Имеется также потребность в модифицированных батареях, таких как свинцово-кислотные аккумуляторные батареи, которые в большинстве случаев имеют повышенный срок

службы и/или повышенную общую производительность по сравнению с находящимися в обращении аккумуляторными батареями.

Сущность изобретения

В соответствии с настоящим изобретением предусмотрено устройство

аккумулятирования энергии, содержащее:

по меньшей мере один отрицательный электрод, причем каждый отрицательный электрод отдельно выбран из:

(i) электрода, содержащего материал отрицательного электрода батареи;

(ii) электрода, содержащего материал отрицательного электрода конденсатора;

(iii) смешанного электрода, содержащего или

- смесь материалов электрода батареи и электрода конденсатора или

- участок материала электрода батареи и участок материала электрода

конденсатора или

- их комбинацию,

и где устройство аккумулятирования энергии содержит или, по меньшей мере, один электрод типа (iii) или содержит, по меньшей мере, один электрод каждого из типов (i) и (ii),

по меньшей мере, один положительный электрод,

в котором положительный электрод содержит материал положительного электрода батареи и добавку, повышающую зарядную способность.

Авторы установили и показали, что включение в материал положительного

электрода батареи добавки, повышающей зарядную способность (обычно

добавлением во время приготовления пасты для положительного электрода),

обеспечивает возможность повышения срока службы положительной пластины с тем, чтобы он наиболее близко соответствовал таковому отрицательной пластины,

которая сама по себе имеет более продолжительный срок службы в результате

использования электрода подходящих типов (который включает в себя материал

электрода конденсатора для высокоскоростного заряда и разряда). Идеально, когда

электроды обоих типов уравновешены так, чтобы положительные и отрицательные

пластины выходили из строя одновременно, хотя, конечно, могут быть случаи, когда

нарушения будут происходить сначала на электроде одной полярности, а затем на

электроде другой полярности.

Зарядная способность относится к способности данного электрода принимать

заряд (во время заряда) и быть способным обеспечивать (во время разряда) подобное количество заряда. Ее обычно измеряют отношением количества электричества

(например, в а-ч), подводимого к электроду (т.е. заряда), к количеству электричества,

выводимому из электрода (т.е. разряду), (названным отношение заряда к разряду). В

идеальном случае отношение заряда к разряду электрода равно 1. На практике

отношение заряда к разряду электрода обычно больше единицы, поскольку часть

количества заряда, принятого электродом во время заряда, будет потеряна вследствие

нагрева и газовой выделении под действием повторного заряда и разряда. В примерах

изложено испытание, позволяющее установить, будет или нет данная добавка

повышать зарядную способность. Испытание включает совершение циклов заряда и

разряда устройством аккумулятирования энергии с использованием профиля заряда,

предназначенного для моделирования стандартной работы устройства, и оценку

достигнутого числа циклов перед достижением значения предельного напряжения

заряда.

На зарядную способность положительного электрода из диоксида свинца

оказывают также влияние следующие факторы:

(i) Концентрация электролита

Уменьшение концентрации электролита повышает зарядную способность положительного электрода из диоксида свинца. Подходящая плотность сернокислотного электролита, используемого в производстве устройств для аккумулирования энергии на основе диоксида свинца настоящего изобретения, составляет 1,26-1,32.

(ii) Проводимость пластин

Как указывалось выше, во время заряда и разряда часть принятого заряда будет превращаться в тепло и газовыделение, и поэтому повышение проводимости материала пластины (электрода) будет уменьшать тепловые эффекты. Это может быть достигнуто:

- повышением плотности пасты положительного электрода из диоксида свинца: прежде использовались плотности от 3,8 до 4,3 г/см³, а теперь предлагаются плотности от 4,2 до 4,7, предпочтительные плотности от 4,4 до 4,7 г/см³ дают лучшие результаты; и

- уменьшением толщины электрода за счет использования тонкой решетки (оптимальная толщина от 0,8 до 2,2 мм, например от 0,8 до 1,2 мм).

Могут быть использованы указанные факторы, а также добавление к активному материалу положительного электрода батареи одной из установленных добавок, повышающих зарядную способность, во время приготовления пасты.

Данные факторы не являются существенными. В большинстве случаев плотность пластины может составлять 4,0-4,7 г/см³ и толщина решетки может составлять 0,8- 6 мм.

(iii) Скорость выделения кислорода

Как указывалось выше, во время заряда и разряда часть принятого заряда будет превращаться в тепло и газовыделение. Повышение проводимости электрода может свести к минимуму нагрев, но не газовыделение. Для уменьшения газовыделения к активному материалу положительной пластины во время приготовления пасты могут быть выгодно добавлены добавки, подавляющие кислород.

Влияние концентрации кислоты на зарядную способность положительного электрода из диоксида свинца будет подробно объяснено в примерах. Диоксид свинца взаимодействует с серной кислотой и превращается во время разряда в сульфат свинца. Соответственно, концентрация раствора серной кислоты уменьшается. С другой стороны, сульфат свинца взаимодействует с водой и образует во время заряда диоксид свинца. Следовательно, концентрация серной кислоты возрастает.

Превращение сульфата свинца в диоксид свинца во время заряда происходит быстрее в кислом растворе низкой концентрации. Однако, к сожалению, батарея, в которой используется кислота с низкой концентрацией, дает во время разряда низкую емкость. Таким образом, было обнаружено, что лучше использовать положительную пластину с высокой плотностью пасты (например, 4,4-4,7 г/см³) и низкий объем раствора кислоты с удельным весом примерно 1,28. Поскольку положительная пластина с высокой плотностью пасты будет иметь меньшую пористость, чем пластина с низкой плотностью пасты, диффузия кислого раствора или из объема раствора внутрь положительной пластины, или с внутренней стороны положительной пластины в объем раствора является затруднительной. Поэтому после разряда концентрация кислоты внутри положительной пластины с высокой плотностью пасты будет уменьшаться до очень низкого значения и такое уменьшение будет повышать переход

сульфата свинца обратно в диоксид свинца во время последующей перезарядки. Кроме того, увеличение плотности пасты будет уменьшать пористость материала пластины. В результате увеличится контактирование отдельных частиц, и поэтому повысится проводимость пастированного материала.

В таком случае добавки, повышающие зарядную способность, содержат проводящий материал. В материале положительного электрода вместе с добавками, повышающими зарядную способность, выгодно также используют добавки, подавляющие кислород. Из числа добавок, повышающих зарядную способность, очень хорошо действуют следующие:

(а) проводящий углеродный материал, выбранный из углеродного наноматериала, такого как углеродная нанотрубка или углеродное нановолокно, углеродное волокно, выращенное из паров (VGCF), и/или фуллерен и

(b) проводящие материалы на основе диоксида олова, такие как нанотрубки из диоксида олова, наностержни из диоксида олова и/или стеклянные чешуйки, волокна или сферы, покрытые диоксидом олова.

Количество повышающей зарядную способность добавки, используемое в материале положительного электрода, может составлять 0,05-10 мас.% в расчете на общую массу активного материала положительного электрода, нанесенную во время изготовления положительного электрода. Такое нанесение обычно осуществляют намазкой материала для положительного электрода в форме пасты на токоприемник, такой как решетка. Обычно добавка может быть использована в количестве от 0,1 до 1,0 мас.%, например в количестве 0,1-0,5 мас.%. Количества добавки, повышающей зарядную способность, относятся к общему количеству добавки, повышающей зарядную способность, которая в данном случае включает в себя более одного компонента.

Примеры подходящих веществ, подавляющих кислород, включают одно или несколько следующих веществ:

оксид, гидроксид или сульфат сурьмы,
оксид, гидроксид или сульфат висмута,
оксид, гидроксид или сульфат мышьяка.

Количество вышеуказанной добавки, подавляющей кислород, может быть следующим:

0-500 промилле сурьмы (например, 20-200 (промилле)
100-1000 промилле висмута (например, 200-600 промилле)
0-500 промилле мышьяка (например, 20-200 промилле).

Количества в промилле относятся к количеству добавки для активного материала электрода (или предшественника), которое измерено во время приготовления пасты. В случае положительного электрода из диоксида свинца количества в промилле приведены в расчете на оксид свинца в пастообразной смеси.

В соответствии с настоящим изобретением предложен также новый тип электрода для устройства аккумулирования энергии, при этом электрод содержит токоприемник и, по меньшей мере, один участок, который намазан пастообразным покрытием, при этом пастообразное покрытие содержит смесь материала электрода батареи и 0,05-15 мас.%, в расчете на массу пастообразного покрытия, одного или нескольких материалов, включающих:

(а) материал электрода конденсатора, содержащий:
5-85 мас.% сажи
20-80 мас.% активированного угля

0-25 мас.% углеродного материала, иного, чем сажа или активированный уголь, такого как углеродное волокно, графит, углеродная нанотрубка и/или фуллерен,

0-30 мас.% связующего вещества и

0-20 мас.% добавки к материалу конденсатора,

(b) углеродный наноматериал, VGCF и/или фуллерен и

(c) проводящий материал на основе диоксида олова.

Для положительных электродов, подходящих для использования в устройствах аккумулирования энергии типа свинцово-кислотных, материал для электрода батареи подходяще представляет собой диоксид свинца или оксид свинца, который превращается во время формирования в диоксид свинца. В таком случае материал, смешанный с материалом для электрода батареи, выбран из (b) и (c).

Для отрицательных электродов, подходящих для использования в устройствах аккумулирования энергии типа свинцово-кислотных, материал для электрода батареи подходяще является губчатым свинцом или оксидом свинца, который превращается при формировании в губчатый свинец. В таком случае материал, смешанный с материалом для электрода батареи, является (a) материалом.

Добавка материала конденсатора для отрицательного электрода подходяще содержит одну или более добавок, выбранных из оксидов, гидроксидов или сульфатов цинка, кадмия, висмута, свинца, серебра. Подходящие количества указанных добавок могут быть следующими:

0-5% цинка (предпочтительно 0,02-1%)

0-2% кадмия (предпочтительно 0-1%)

0,01-2% висмута (предпочтительно 0,02-1%)

0-10% свинца (предпочтительно 2-6%)

0-5% серебра (предпочтительно 0,02-2%)

В особенности было обнаружено, что использование материала конденсатора в количестве примерно 0,5-15 мас.%, например 2-10 мас.%, в расчете на массу активного материала отрицательного электрода батареи предоставляет значительные выгоды устройствам аккумулирования энергии.

В соответствии с другим аспектом подходящей формой устройства аккумулирования энергии является гибридная батарея-конденсатор.

В одной форме гибридная батарея-конденсатор может содержать: по меньшей мере, один положительный электрод, содержащий материал положительного электрода батареи с добавлением добавки, повышающей зарядную способность (как описано ранее),

по меньшей мере, один отрицательный электрод или участок электрода, содержащий материал отрицательного электрода батареи, материал конденсатора, включенный, по меньшей мере, в один отрицательный электрод устройства, или

в виде смеси с материалом отрицательного электрода батареи;

в виде участка материала конденсатора на отрицательном электроде, содержащем материал электрода батареи;

на отдельном отрицательном электроде, несущем материал электрода конденсатора и не имеющем материал электрода батареи; или

в комбинацию указанных местоположений и электролит в контакте с электродами.

Устройство может содержать дополнительные электроды батареи, электроды конденсатора или смешанные электроды, содержащие материал электрода батареи и

материал электрода конденсатора.

В соответствии с одним вариантом положительный электрод может дополнительно содержать участок материала конденсатора. Он может быть расположен в любом местоположении на электроде, но наиболее подходяще он расположен на токоприемнике положительного электрода, при этом материал электрода батареи покрывает сверху материал конденсатора.

Гибридная батарея-конденсатор включает в себя материал батареи и материал конденсатора, при этом каждый отрицательный и положительный электрод соединен параллельно в общий узел. Как следствие, материал конденсатора в электродах предпочтительно принимает или высвобождает заряд во время заряда или разряда высоким током и материал батареи будет принимать или высвобождать заряд во время заряда или разряда низким током. Следовательно, материал конденсатора будет участвовать в высокоскоростной работе батареи и будет обеспечивать батарею значительно более продолжительный срок службы. Все это достижимо без какого-либо электронного управления или переключения между частями батареи и конденсатора.

Активный материал положительного электрода батареи может быть материалом любого из известных типов, хотя его одним особенным примером является диоксид свинца. Подобно, материал отрицательного электрода батареи может быть материалом любого из известных типов, примером является свинец. Следует отметить, что до стадии формирования электрода материал, нанесенный на электроды, может быть соединением свинца, таким как оксид свинца, который может быть превращен в губчатый свинец или диоксид свинца при соответственных поляриностях.

При объединении с кислым электролитом гибридное устройство будет основано на конструкции свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, которая является наиболее подходящей для многих применений.

Гибридная батарея-конденсатор может содержать чередующиеся последовательности положительных и отрицательных электродов. Каждый из указанных чередующихся электродов может быть электродом батареи, электродом конденсатора или объединенным электродом батареи и конденсатора. Такие типы электродов будут подробно описаны ниже.

Найдено также, что если имеется плохое соответствие окна потенциала или рабочего диапазона потенциала одного из электродов, может произойти выделение кислородного и водородного газа. Это в особенности относится к такому случаю, когда напряжение ячейки больше, чем диапазон потенциала электрода. Образование водородного газа является нежелательным, так как оно приводит к преждевременному нарушению работы батареи на электроде, где происходит газовыделение.

Для избежания плохого сочетания согласно одному варианту осуществления материал конденсатора в материалах отрицательного электрода и/или материалах положительного электрода батареи, использованных в устройстве, должен иметь специальный состав для уменьшения газовыделения. Материал конденсатора для отрицательного электрода подходяще содержит материал конденсатора с высокой площадью поверхности и одну или более добавок, выбранных из оксидов, гидроксидов или сульфатов свинца, цинка, кадмия, серебра и висмута. Добавки предпочтительно добавляют в оксидной форме. Добавка предпочтительно является смесью вышеуказанных добавок.

Подходящие для использования в активном материале положительного электрода

батареи добавки, подавляющие кислород, представляют собой добавки, содержащие сурьму, висмут и мышьяк, которые прежде были раскрыты в данном описании.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 является схематическим видом сбоку свинцово-кислотного устройства
5 аккумулярования энергии в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Фиг. 2 является схематическим видом сбоку, представляющим конфигурацию электрода устройства аккумулярования энергии фиг. 1.

Фиг. 3 является графиком профиля испытания, использованного для
10 моделирования высокой скорости и условий приведения в движение комбинированного электрического транспортного средства при подъеме на холм и спуске с холма.

Фиг. 4 является графической зависимостью изменений минимальных напряжений
15 двух контрольных ячеек и трех высокопроизводительных ячеек, имеющих конструкцию, показанную на фиг. 1 и 2, и подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 3.

Фиг. 5 является графической зависимостью изменений потенциалов положительной
20 и отрицательной пластин двух контрольных ячеек и трех высокопроизводительных ячеек, имеющих конструкцию, показанную на фиг. 1 и 2, и подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 3.

Фиг. 6 является графиком профиля, использованного для моделирования
25 приведения в движение комбинированного электрического транспортного средства в городских условиях.

Фиг. 7 является графической зависимостью изменений напряжений в конце разряда
30 двух контрольных ячеек и одной высокопроизводительной ячейки, имеющих конструкцию, показанную на фиг. 1 и 2, и подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 6.

Фиг. 8 является графической зависимостью изменений потенциалов положительной
и отрицательной пластин двух контрольных ячеек и одной высокопроизводительной
35 ячейки, последняя из которых имеет конструкцию, показанную на фиг. 1 и 2, и подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 6.

Фиг. 9 является графической зависимостью концентраций Pb^{2+} от концентраций
серной кислоты для электрохимических реакций, происходящих во время разряда и
40 заряда батареи.

Фиг. 10 является графиком разработанного профиля, использованного для оценки
действия добавок на зарядную способность положительных пластин.

Фиг. 11 является графической зависимостью изменений напряжений в конце разряда
одной контрольной ячейки и ячеек, в которых использованы положительные
45 пластины, легированные углеродными нанотрубками при различных уровнях, подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 10.

Фиг. 12 является графической зависимостью изменений положительных
потенциалов в конце разряда одной контрольной ячейки и ячеек, в которых
50 использованы положительные пластины, легированные углеродными нанотрубками при различных уровнях, подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 10.

Фиг. 13 является графической зависимостью изменений напряжений в конце

разряда, потенциалов положительной и отрицательной пластины одной контрольной ячейки и высокопроизводительных ячеек, в которых использованы положительные пластины, легированные различными добавками при различных уровнях, имеющих конструкцию, показанную на фиг. 1 и 2, и подвергнутых циклам заряда и разряда в соответствии с профилем, показанным на фиг. 6.

Фиг. 14 является графиком профиля, использованного для моделирования условий приведения в движение гибридных автобусов и грузовых автомобилей.

Фиг. 15 и 16 являются схематическим видом сбоку и схематическим видом сверху свинцово-кислотного устройства аккумулирования энергии в соответствии со вторым вариантом изобретения.

Фиг. 17 является схематическим видом сбоку, представляющим размещение электродов батареи третьего варианта изобретения.

Фиг. 18 является схематическим видом сбоку одного из свинцово-кислотных отрицательных электродов, одна поверхность которого покрыта слоем материала конденсатора.

Фиг. 19 и 20 представляет собой вид спереди и сбоку одного из свинцово-кислотных отрицательных электродов с участком, намазанным материалом конденсатора.

Фиг. 21 является схематическим видом сбоку, представляющим размещение электродов свинцово-кислотной аккумуляторной батареи четвертого варианта изобретения, в которой использованы отрицательные электроды с конфигурацией, показанной на фиг. 19 и 20.

Фиг. 22 является схематическим видом сбоку, представляющим размещение электродов батареи.

Фиг. 23 является схематическим видом сбоку одного из положительных электродов, обе поверхности которого покрыты материалом конденсатора.

Фиг. 24 является схематическим видом сбоку, представляющим размещение электродов батареи.

Фиг. 25 является схематическим видом сбоку одного из положительных электродов с покрытием из материала электрода конденсатора на токоприемнике, на которое намазан активный материал положительного электрода батареи.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение будет теперь подробно объяснено со ссылкой на предпочтительные варианты изобретения.

Для избежания сомнений, кроме случаев, когда контекст требует иначе, вследствие необходимости специального языкового выражения или необходимого смысла, слово «включать» или варианты, такие как «включает» или «включающий» используются в смысле включения в себя, то есть для указания присутствия установленных признаков, но не для устранения присутствия или добавления дополнительных признаков в различные варианты изобретения.

Общие характерные признаки

Выражение «устройство аккумулирования энергии» относится к любому устройству, которое накапливает энергию. Накопление может происходить через посредство электрохимических реакций, за счет разнесения заряда (то есть емкостным образом, как в случае конденсатора) или за счет комбинации указанных механизмов.

Термин «аккумуляторная батарея» в широком смысле относится к любому устройству, которое накапливает энергию преимущественно электрохимическим образом. В качестве одного примера, выражение «свинцово-кислотная аккумуляторная батарея» используется в его самом широком смысле для включения

узла, содержащего одну или более ячеек свинцово-кислотной аккумуляторной батареи.

Описанные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи содержат, по меньшей мере, один отрицательный электрод или участок на основе свинца, по меньшей мере, один положительный электрод на основе диоксида свинца и материал конденсатора в
 5 одном или нескольких или на одном или нескольких отрицательных электродах.

Выражение «гибридная батарея-конденсатор» в его самом широком смысле относится к любому гибричному устройству, содержащему положительные и отрицательные электроды, включающие в себя материал батареи и материал
 10 конденсатора для электрохимического и емкостного накопления энергии. Термин «гибридный» является ссылкой на присутствие в одном устройстве материала батареи и материала конденсатора.

В последующем описании раскрыты различные возможные типы электродов, после чего приводится понятие участка электрода.

15 Когда указывается, что устройство аккумулялирования энергии содержит, по меньшей мере, один электрод типа (iii) (смешанный электрод) или, по меньшей мере, один электрод каждого из типов (i) (электрод батареи) и (ii) (электрод конденсатора), можно альтернативно сказать, что когда устройство не содержит электрод типа (iii),
 20 устройство аккумулялирования энергии содержит, по меньшей мере, один электрод типа (i) и, по меньшей мере, один электрод типа (ii). Каждый тип электрода: электрод батареи, электрод конденсатора и смешанный электрод, описан ниже более подробно.

Структура электрода

25 Электроды обычно содержат токоприемник (иначе известный как решетка) с нанесенным на него активным электродным материалом. Активный электродный материал наиболее часто наносят в форме пасты на токоприемник, и в настоящем описании термин «паста» применяется для всех содержащих такой активный материал композиций, нанесенных любым способом на токоприемник. При использовании в
 30 контексте электроды, «содержащие» определенный материал, данное выражение указывает, что электрод содержит названный материал и может включать в себя другие материалы. Такой электрод может быть предпочтительно на основе указанного электродного материала так, чтобы он имел функцию только указанного типа электродов. Термин «на основе», использованный в контексте электродов,
 35 предназначен для отнесения к активному электродному материалу. Данный термин используется для избежания предположения о том, что электрод сформирован полностью из активного материала, так как это не так. Термин также предназначен для указания того, что активный материал данного электрода может содержать
 40 добавки или материалы, иные, чем конкретно названный активный материал. Одним неограничительным примером является связующее вещество.

Электроды, содержащие материал для отрицательного электрода батареи

Использованные в настоящем изобретении отрицательные электроды батареи могут быть электродами типа тех, которые используются в свинцово-кислотных
 45 аккумуляторных батареях, или электродами других типов. Отрицательные электроды свинцово-кислотной аккумуляторной батареи описаны ниже более подробно.

Альтернативные типы электродов аккумуляторной батареи являются такими, которые используются в никелевых перезаряжаемых аккумуляторных батареях, литиевых металлических или литиево-ионных перезаряжаемых батареях и так далее.
 50 Подходящие материалы для отрицательного электрода батареи в данном классе включают цинк, кадмий, гидриды металлов, литий в металлической форме или в форме сплава с другими металлами, такими как алюминий, и литиево-ионные

интеркаляционные материалы. Подробности, касающиеся указанных электродных материалов, и альтернативы указанным электродным материалам, используемым в различных типах аккумуляторных батарей, известны специалистам в данной области и могут быть собраны из публикаций в данной области.

Положительные электроды, содержащие материал для положительного электрода батареи

Использованные в настоящем изобретении положительные электроды аккумуляторной батареи могут быть электродами типа тех, которые используются в свинцово-кислотных аккумуляторных батареях, или электродами других типов. Положительные электроды батареи из диоксида свинца (или оксида свинца, превращаемого в диоксид свинца) описаны ниже более подробно. Альтернативные типы электродов аккумуляторной батареи являются такими, которые используются в никелевых перезаряженных аккумуляторных батареях, литиевых металлических или литиево-ионных перезаряжаемых батареях и так далее. Подходящие материалы для положительного электрода батареи в данном случае включают оксид никеля, оксид серебра, оксид марганца, литийсодержащие полимерные материалы, смешанные оксиды лития, включающие оксиды лития и никеля, оксиды лития и кобальта, оксиды лития и марганца и оксиды лития и ванадия, и литийсодержащие проводящие полимерные катодные материалы. Подробности, касающиеся указанных электродных материалов, и альтернативы указанным электродным материалам, используемым в различных типах аккумуляторных батарей, известны специалистам в данной области и могут быть собраны из публикаций в данной области. Раскрытые в данной заявке принципы максимального повышения и уравнивания емкости каждой отрицательной и положительной пластины (с использованием в качестве примера свинцово-кислотных аккумуляторных батарей) могут быть подобно использованы для других типов батарей.

Электроды на основе свинца и диоксида свинца

В случае электродов из свинца и диоксида свинца они могут иметь любую конструкцию или тип, подходящий для использования в свинцово-кислотной аккумуляторной батарее. Обычно такие электроды имеют форму металлической решетки (обычно изготовленной из свинца или сплава свинца), которая несет электрохимически активный материал (свинец или диоксид свинца), который намазан на решетку. Операция пастирования хорошо известна в данной области. Хотя может быть использован любой подходящий свинец или диоксид свинца, известный в данной области, выгодно использование композиций свинца, раскрытых в находящейся на совместном рассмотрении заявке РСТ/AU 2003/001404. Следует отметить, что активный материал перед формированием батареи может не быть в активной форме (то есть он может не быть в форме металла или в форме диоксида). Поэтому термины «свинец» и «диоксид свинца» включают другие формы, которые превращаются при формировании батареи в металлический свинец (губчатый свинец) или диоксид свинца.

Добавка, повышающая зарядную способность для положительных электродов

Представлены два подкласса проводящих материалов, обеспечивающих хорошие свойства, повышающие способность зарядки:

(i) Проводящие материалы на основе углерода: углеродные наноматериалы, VGCF и/или фуллерен

Термин «углеродный наноматериал» используется обычно для ссылки на углеродные материалы с размером частиц от менее одного нанометра (например, 0,5 нм) до 500 нм. Он включает в себя углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна.

Углеродные нанотрубки обычно приготавливают осаждением предшественников углерода в порах пористых неорганических материалов с последующим растворением неорганического образца. Они обычно имеют диаметр от 0,9 нм до 50 нм. Иногда материал углеродной нанотрубки может содержать неполые волокна. Они могут быть описаны как нановолокна. Поэтому в материале «нанотрубки» может присутствовать смесь двух материалов.

Другой проводящий углеродный материал, обеспечивающий указанные свойства, представляет собой углеродное волокно, выращенное из паров. Такие волокна обычно имеют диаметр от 0,1 мкм до 100 мкм.

Фуллерены являются молекулами на основе углерода в форме полых сфер, эллипсоидов или трубок. Фуллерены обычно имеют диаметр от 0,5 нм до 4 нм. Фуллерены представляют собой молекулы на основе структурированного углерода, содержащие, по меньшей мере, C_{60} атомов углерода.

Углеродные нанотрубки, VGCF и фуллерены обеспечивают повышенную зарядную способность. В противоположность им, другие материалы, подвергнутые испытаниям, такие как графит и материал конденсатора (содержащий сажу и активированный углерод), не обеспечивают необходимую повышенную зарядную способность.

(ii) Проводящие материалы на основе диоксида олова

Проводящие материалы на основе диоксида олова включают в себя нанотрубки из диоксида олова, наностержни или нановолокна из диоксида олова и стекла, покрытые диоксидом олова (или оксидом другого металла), которые иногда относят к «проводящим стеклам».

Проводящие стекла, содержащие диоксид олова и стеклянные материалы, покрытые другим металлическим сплавом, используют в форме листов в различных применениях, включающих в себя технологию для изготовления дисплеев и микроструктурирование. Представляющие интерес в указанном применении проводящие добавки стекла, покрытого диоксидом олова, имеют форму чешуек, волокон или сфер проводящих стекол, имеющих размерные характеристики, которые дают возможность материалу обеспечивать положительному электроду проводимость, высокую площадь поверхности и пористость. Указанная добавка предпочтительно является устойчивой к электролиту. В случае кислого электролита добавка предпочтительно является кислотостойкой.

Выше указывалось, что зарядная способность относится к способности данного электрода принимать заряд (во время заряда) и к способности обеспечивать (во время разряда) подобное количество заряда. Испытание, использованное для оценки зарядной способности данного электрода, включает последовательный разряд и заряд электрода при 1-часовой или 2-часовой номинальной емкости в пределах данного окна состояния заряда (например, между 20 и 80% состоянием заряда) до тех пор, пока напряжение ячейки или потенциал положительной пластины не достигнет значения предельного напряжения зарядки. Кроме того, во время совершения циклов емкость разряда и заряда должна поддерживаться при одинаковом значении. Электрод, имеющий наилучшую зарядную способность, будет совершать наибольшее число циклов (число разрядов и зарядов) перед тем, как его потенциал достигнет значения предельного напряжения зарядки. При сравнении результатов данного испытания для электрода с добавкой и для такого же электрода без добавки может быть проведена оценка на предмет того, будет ли добавка повышать зарядную способность электрода. В данном контексте термин «пластина» предпочтительнее относится ко всей совокупности электродов одинакового заряда (то есть положительных или

отрицательных электродов), чем к отдельному электроду в устройстве аккумулярования энергии.

Оценка зарядной способности на предмет ее повышения, очевидно, не будет зависеть от используемого цикла или номинальной емкости, а будет основана на сравнении контрольного образца (без добавок) с образцом, содержащим добавку. Добавка будет обеспечивать повышение продолжительности цикла как минимум на 10% или на 15%. Хотя это так, однако полезно использовать в качестве универсального стандарта профиль испытаний, показанный на фиг. 1.

Электроды конденсатора и материал конденсатора

Электроды конденсаторы обычно содержат токоприемник и покрытие из материала конденсатора. Материал конденсатора обычно наносят в виде пасты.

Термин «конденсатор», использованный в контексте электродов, относится к электродам или участкам электродов, которые накапливают энергию в емкости двойного слоя поверхности раздела частица/раствор между материалами с высокой площадью поверхности и раствором электролита.

Когда используются электроды из свинца и оксида свинца, электрод конденсатора обычно содержит токоприемник, такой как металлическая решетка (обычно изготовленный из свинцового сплава), и пастированное покрытие, содержащее материал конденсатора, обычно со связующим веществом. Примеры подходящих связующих веществ для композиций пасты включают в себя карбоксиметилцеллюлозу и неопрен.

Материал электрода конденсатора содержит материалы с высокой площадью поверхности (или высокоактивные), подходящие для использования в конденсаторах. Такие материалы хорошо известны в данной области. Указанные высокоактивные материалы конденсатора включают в себя углерод с высокой удельной поверхностью, оксид рутения, оксид серебра, оксид кобальта и проводящие полимеры. Материал конденсатора предпочтительно содержит углеродный материал с высокой площадью поверхности. Примеры углеродных материалов с высокой площадью поверхности включают активированный углерод, сажу и углеродные материалы, иные, чем эти два указанных, такие как аморфный углерод, углеродные наночастицы, углеродные нанотрубки, углеродные волокна.

В соответствии с одним вариантом материал конденсатора содержит:

5-85 мас.% сажи

20-80 мас.% активированного угля

0-25 мас.% углеродного материала, иного, чем сажа и активированный уголь, такого как углеродное волокно, графит, углеродная нанотрубка и/или фуллерен,

0-30 мас.% связующего вещества и

0-20 мас.% добавки к материалу конденсатора.

Подходящий активированный углеродный материал является материалом с площадью поверхности от 1000 до 3000 м²/г, предпочтительно 1000-2500 м²/г. Один подходящий материал, являющийся сажой, имеет площадь поверхности в диапазоне 60-1000 м²/г. Одна подходящая смесь указанных материалов содержит 5-85% сажи, 20-80% активированного угля, 0-20% иного углеродного материала, 0-20% необязательных добавок к материалу конденсатора и остальным в смеси, в случае присутствия, является связующее вещество в количестве 0-30% или 5-25%. Когда материал конденсатора используется в качестве добавки, повышающей зарядную способность материала положительного электрода батареи, в качестве компонента пастообразного материала электрода батареи может быть использовано связующее

вещество и, следовательно, нет необходимости в его подаче в качестве компонента материала конденсатора (в качестве добавки к материалу электрода батареи). Все измерения указаны в мас.%, если специально не указано иным образом.

Содержание добавки материала конденсатора

5 Материал электрода конденсатора подходяще содержит добавку для подавления выделения газообразного водорода и/или кислорода. Добавка для материалов отрицательного электрода конденсатора, использованная в среде свинцово-кислотного устройства аккумулирования энергии, подходяще содержит оксид, гидроксид или сульфат свинца, цинка, кадмия, серебра и висмута или их смесь. В 10 большинстве случаев предпочтительно, чтобы добавка включала, по меньшей мере, один оксид, гидроксид или сульфат свинца или цинка. Для удобства добавка подходяще представляет собой один или более оксидов, выбранных из оксида свинца, оксида цинка, оксида кадмия, оксида серебра и оксида висмута. Каждый из 15 отрицательных электродов конденсатора, в дополнение к материалу конденсатора, имеющему высокую площадь поверхности, предпочтительно содержит добавку. Соединения кадмия не предпочтительны вследствие их токсичности, и поэтому композиция предпочтительно содержит соединение свинца, и/или соединение цинка, и/или соединение висмута и необязательно соединение серебра. 20

Когда материал конденсатора вступает в контакт с электролитом (например, с серной кислотой) добавка независимо от формы, в которой ее добавляют, может взаимодействовать с электролитом и поэтому превращается в другое металлическое соединение, полученное из исходного оксида, сульфата или гидроксида металла. 25 Ссылки на добавки, состоящие из оксидов, сульфатов и гидроксидов, следует воспринимать как включающие продукты реакции между добавками и электролитом. Подобно, если во время заряженного или разряженного состояния батареи добавка превращается в другую форму вследствие окислительно-восстановительных реакций, 30 ссылки на оксиды, сульфаты и гидроксиды следует воспринимать как включающие продукты окислительно-восстановительных реакций указанных добавок.

Подходящие добавки к материалу положительного электрода конденсатора (вышеуказанный материал с высокой площадью поверхности), предназначенные для подавления образования газообразного кислорода, включают: 35

- оксид, гидроксид или сульфат сурьмы,
- оксид, гидроксид или сульфат висмута,
- оксид, гидроксид или сульфат мышьяка.

Для подавления газовой выделения (кислорода) на положительном электроде конденсатора выгодным является соединение сурьмы. Однако, если оно мигрирует к 40 отрицательному электроду конденсатора, оно оказывает вредное влияние, выражающееся в выделении на указанном электроде водородного газа. В отсутствие агента, «связывающего» соединение сурьмы с положительным электродом конденсатора, когда соединение сурьмы вступает в контакт с электролитом, оно 45 может растворяться в электролите и осаждаться на отрицательном электроде при приложении тока. Для «связывания» сурьмы или предотвращения переноса сурьмы к отрицательному электроду может быть использован красный свинец. Выгодными для данного электрода являются также соединения (то есть оксиды, сульфаты или 50 гидроксиды) висмута и мышьяка, и они могут быть использованы в смеси добавок.

В каждом случае добавку к материалу конденсатора используют в количестве, необходимом для избежания выделения водорода и кислорода. Оно в большинстве случаев является количеством, которое увеличивает окно потенциалов отрицательного

электрода конденсатора и положительного электрода батареи от типичных значений $\pm 0,9\text{В}$ или $\pm 1,0\text{ В}$ до, по меньшей мере, $\pm 1,2\text{В}$ и предпочтительно до, по меньшей мере, $\pm 1,3\text{В}$. В переводе на количества, общее содержание оксидов может составлять 5-40 мас.% в расчете на общее содержание композиции активного материала (включающей в себя активный материал с высокой площадью поверхности, связующее вещество и любой другой компонент в композиции сухой пасты).

Добавка к материалу отрицательного электрода конденсатора может содержать 0-40 мас.% соединения Pb (например, 0-20%), 0-20 мас.% соединения Zn (например, 0-10%), 0-5 мас.% соединения Cd и 0,5 мас.% соединения Ag. Общее содержание добавки должно быть в вышеуказанном диапазоне 2-40 мас.%. Использование только добавки ZnO дает хорошие результаты, так же как и только добавки PbO или смеси PbO и ZnO.

Добавка к материалу положительного электрода конденсатора может содержать 0-20 мас.% Pb_2O_3 (например, 1-10 мас.%), 0,01-1 мас.% Sb (например, 0,05-0,1 мас.%) в оксидной, сульфатной или гидроксидной форме, от 0,02 до 1 мас.% Bi в оксидной, сульфатной или гидроксидной форме и 0,01-0,06 мас.% As в оксидной, сульфатной или гидроксидной форме. Sb подходяще добавляются в виде оксида. Общее содержание добавки должно быть в вышеуказанном диапазоне 5-40 мас.%.
Смешанные электроды

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления устройство аккумулирования энергии содержит один или более смешанных электродов.

Смешанный электрод первого класса

Первый класс смешанных электродов содержит смесь материалов электрода батареи и электрода конденсатора. Данный смешанный материал может быть намазан на токоприемник (решетку) с получением электрода, накапливающего энергию как электрохимически, так и емкостно. Наличие указанного материала в смешанной форме (равномерно распределенного или неравномерно распределенного, но без чистых участков, содержащих один материал без другого) дает выгодную производительность. В результате конструкция устройства является более простой. Может быть приготовлена, намазана на токоприемник и сформирована единая смесь материалов. Формирование может быть осуществлено двумя методиками, а именно: формирование в баке или формирование в контейнере. Данные методики формирования хорошо известны в данной области. Для электродов, имеющих отдельные участки, в способе требуются, по меньшей мере, две стадии намазывания пасты для помещения материала электрода батареи на токоприемник с его отверждением и сушкой или с отверждением, сушкой и формированием и с последующим нанесением материала электрода конденсатора.

Материал конденсатора предпочтительно составляет 0,5-15 мас.% в расчете на массу смешанного электродного материала, нанесенного на токоприемник, при этом остальным до баланса является материал электрода батареи, связующее вещество и любые необязательные дополнительные добавки. Материал конденсатора более предпочтительно составляет 2-10 мас.%.
 Материал конденсатора, использованный в данном случае, подходяще содержит:

5-85 мас.% сажи

20-80 мас.% активированного угля

0-25 мас.% углеродных материалов, иных, чем сажа и активированный уголь,

0-30 мас.% связующего и

0-20 мас.% добавки к материалу отрицательного электрода конденсатора

(например 1-10% такого материала добавки в случае ее присутствия).

Добавки к материалу отрицательного электрода конденсатора или к материалу конденсатора, смешанному с материалом отрицательного электрода батареи во время приготовления пасты, подобны вышеуказанным добавкам, хотя количество связующего вещества является другим. Количество связующего вещества, использованного для материала конденсатора, смешанного с материалом отрицательного электрода батареи, обычно меньше количества, использованного для изготовления электродов конденсатора.

Смешанный электрод второго класса

Смешанный электрод может содержать участок материала электрода батареи и участок материала электрода конденсатора. Использованный термин «участок» относится к любой секции, сегменту, слою, области или к любой другой части электрода, которая состоит из электродного материала установленного типа, который отличается от типа материала другого электрода. В качестве примера, электрод может быть изготовлен в виде электрода батареи с пастообразным покрытием на обеих сторонах материала электрода батареи и со слоем материала электрода конденсатора (участок), нанесенным на верхнюю часть материала электрода батареи на одной или обеих лицевых сторонах. Альтернативно слой материала электрода конденсатора может быть нанесен на одну лицевую сторону или на ее сегмент или часть, непосредственно на решетку. Следует отметить, что в данном контексте материал электрода батареи может содержать до 15 мас.% материала электрода конденсатора (для получения вышеуказанных преимуществ) и участок следует рассматривать как участок «материала электрода батареи», если преобладающее поведение участка электрода является, как у электрода батареи. Поэтому присутствие небольшого количества материала конденсатора в материале электрода батареи не приведет к тому, что участок будет рассматриваться не как участок электрода батареи.

Количество материала электрода конденсатора, образующего участок материала электрода конденсатора, может составлять 1-15 мас.% в расчете на массу материала электрода батареи, например 2%-7%.

Необходимо, чтобы устройства аккумулялирования энергии первого аспекта имели отрицательные электроды, которые накапливают энергию как емкостным образом, через посредство эффекта двойного электрического слоя, так и электрохимически и, следовательно, необходимо, чтобы устройство содержало или электроды смешанного типа (iii) или комбинацию электродов типа (i) и типа (ii). В соответствии с некоторыми вариантами устройство содержит ряд электродов типа (iii) и в соответствии с одним особым вариантом электроды типа (iii) содержат участки материала электрода батареи и материала электрода конденсатора. Участки материала электрода конденсатора могут быть образованы нанесением покрытия из материала электрода конденсатора на обе стороны электрода батареи.

Участки

Если не высказано противоположное указание, следует понимать, что электроды настоящего изобретения могут быть составными электродами (то есть они могут быть композитами материалов электрода батареи и материалов электрода конденсатора). Ссылки на электроды «на основе свинца», «на основе диоксида свинца», «батареи» и «конденсатора» включают в себя участки электрода, которые имеют точно установленную функцию в качестве преобладающей функции такого участка независимо от того, имеет или не имеет единый электрод другие участки другого преобладающего типа или назначения.

В соответствии с одним вариантом изобретения умышленно используют электроды, имеющие участки различных типов. В соответствии с таким вариантом осуществления один или несколько отрицательных электродов имеют, по меньшей мере, два участка, включающие участок материала электрода батареи и участок материала электрода конденсатора. В качестве одного примера, электрод, имеющий два участка, содержит токоприемник электрода, который может быть типа, указанного выше, имеющий одну лицевую сторону, намазанную материалом электрода батареи (таким как свинец), и противоположную сторону, намазанную материалом отрицательного электрода конденсатора. Альтернативно электрод батарейного типа, содержащий материал электрода батареи на обеих лицевых сторонах, может быть покрыт на одной стороне или на обеих сторонах или на любом другом его участке материалом электрода конденсатора. Один представляющий особый интерес тип смешанного электрода является электродом, содержащим материал электрода батарейного типа на обеих сторонах и верхний слой материала электрода конденсатора на указанных сторонах. Размещение покрытий для положительного электрода подходяще является противоположным, при этом верхним слоем является материал электрода батареи, который покрывает материал конденсатора.

Физическая конфигурация

Электроды могут иметь любую подходящую форму и поэтому могут быть в форме плоской пластины или в форме спирально намотанной пластины для формирования или призматических, или спирально намотанных элементов. В случае спирально намотанных элементов предшествующие ссылки на лицевые стороны электрода следует понимать как относящиеся к несвернутому электроду. Для простоты конструкции предпочтительны плоские пластины.

Электролит

В случае свинцово-кислотных аккумуляторных батарей может быть использован любой подходящий кислый электролит. Электролит может быть, например, в форме жидкости или геля. Предпочтителен сернокислотный электролит.

В случае других типов батарей электролит может быть водным или органическим электролитом, включающим щелочи, такие как гидроксид калия и другие гидроксиды, органические растворители, содержащие ион лития, полимерные электролиты, ионные жидкие электролиты в жидком или твердом состоянии и т.д. Подходящие электролиты для выбранных материалов положительного и отрицательного электрода батареи могут быть легко выбраны специалистами в данной области.

Шины или проводники

Шина устройства аккумулялирования энергии, такого как свинцово-кислотная батарея, может иметь любую подходящую конструкцию и может быть изготовлена из любого подходящего проводящего материала, известного в данной области. Термин «соединенный с», использованный в контексте шин, относится к электрическому соединению, хотя предпочтителен прямой физический контакт. В случае батарей других типов может быть использован любой проводник, который не включает электрическую схему, являющуюся внешней относительно батареи.

Другие признаки устройства аккумулялирования энергии

Обычно основные компоненты устройства аккумулялирования энергии, такого как аккумуляторная батарея, будут содержаться в сосуде, таком как аккумуляторный сосуд «батареи», причем дополнительные признаки соответствуют типу используемого устройства аккумулялирования энергии. Так например, в случае свинцово-кислотного устройства аккумулялирования энергии свинцово-кислотное

устройство аккумулирования энергии может иметь или конструкцию с заливным электролитом, или конструкцию, регулируемую клапаном. Когда свинцово-кислотное устройство аккумулирования энергии является свинцово-кислотным устройством аккумулирования энергии, регулируемым клапаном, устройство аккумулирования энергии может иметь любую подходящую конструкцию и может содержать, например, гелевый электролит. Специфические признаки блока устройства аккумулирования энергии, соответствующие указанным конструкциям, хорошо известны в области, к которой относится данное изобретение.

Давление группы пластин (например, положительных и отрицательных пластин вместе с сепараторами), собранных в аккумуляторном сосуде свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, может лежать в диапазоне 1-60 кПа для конструкции с заливным электролитом и в диапазоне 20-80 кПа для конструкции свинцово-кислотного устройства аккумулирования энергии, регулируемого клапаном.

Сепараторы

Обычно каждый из положительных и отрицательных электродов отделен от смежных электродов пористыми сепараторами.

Сепараторы поддерживают соответствующее разделительное расстояние между смежными электродами. Сепараторы, размещенные между непосредственно примыкающими поверхностями материала отрицательного электрода на основе свинца и поверхностями материала положительного электрода на основе диоксида свинца или между подобными поверхностями, могут быть изготовлены из любого подходящего пористого материала, обычно используемого в данной области, такого как пористые полимерные материалы или абсорбирующее стеклянное микроволокно («AGM»). Разделительное расстояние (соответствующее толщине сепаратора) обычно составляет 0,4-5 мм для данных сепараторов в зависимости от конструкций аккумуляторной батареи (конструкции с заливным электролитом или конструкции, регулируемые клапаном) и толщин положительных и отрицательных пластин. Подходящие полимерные материалы, применимые для образования сепараторов, включают полиэтилен и AGM. Подходящая толщина полиэтиленовых сепараторов составляет от 0,4 до 1,5 мм, тогда как толщина сепараторов из AGM составляет от 0,4 до 2,5 мм.

В случае сепараторов, размещенных между смежными поверхностями, несущими материал электрода конденсатора, сепараторы являются гораздо более тонкими, чем сепараторы между смежными электродами аккумуляторной батареи. Выгодно, чтобы сепараторы имели толщину от 0,01 до 0,1 мм, и наиболее предпочтительная толщина составляет от 0,03 до 0,07 мм. Данные сепараторы изготавливают из микропористого полимерного материала, такого как микропористый полипропилен. Другие сепараторы изготавливают из AGM, и толщина сепараторов данного типа составляет от 0,1 до 1 мм и предпочтительно от 0,1 до 0,5 мм.

Формирование свинцово-кислотных устройств аккумулирования энергии

В большинстве случаев необходимо, чтобы электроды устройства аккумулирования энергии батарейного типа подвергались стадии формирования. Операция формирования хорошо известна в данной области. Во время процесса формирования в случае свинцово-кислотных устройств аккумулирования энергии окислительное состояние материала на основе свинца, который намазан на электроды, превращается в активное состояние или заряженное. Понятно, что ссылки на материалы «на основе свинца» и «на основе диоксида свинца» относятся к самому свинцу и диоксиду свинца, к материалам, содержащим металл/диоксид металла, или к материалам, которые

превращаются в свинец или диоксид свинца на данном электроде, как это может быть в данном случае. В некоторых случаях возможно формирование электродов в большом сосуде (названном сосудом для формирования). В другом случае может быть необходимым, чтобы формирование происходило после совместной сборки
5 соответствующих деталей в аккумуляторном сосуде (формирование в контейнере или баке).

Устройство аккумуляирования энергии будет всегда содержать, по меньшей мере, один положительный и один отрицательный электрод. Число отдельных элементов
10 (изготовленных из отрицательного и положительного электродов) в аккумуляторной батарее зависит от требуемого напряжения каждой батареи. Для 36-вольтной батареи (которая может быть заряжена до 42 вольт) следует использовать 18 последовательно соединенных ячеек.

Размещение электродов

В соответствии с одним вариантом осуществления положительные и отрицательные электроды прокладывают в чередующемся порядке. В одном варианте каждый положительный электрод может иметь один отрицательный электрод на основе свинца с его одной стороны и один отрицательный электрод конденсатора или
20 лицевую сторону электрода с противоположной стороны. Соответственно, размещение электродов в одном варианте включает чередующиеся положительные и отрицательные электроды, при этом лицевые стороны отрицательных электродов, параллельные каждой наружной стороне положительного электрода, представляют собой поочередно сторону электрода на основе свинца и сторону отрицательного
25 электрода конденсатора.

Все отрицательные электроды (батареи, конденсатора и/или смешанные) соединены с отрицательной шиной и положительные электроды соединены с положительной шиной так, чтобы каждый электрод одной и той же полярности был соединен
30 параллельно в общей свинцово-кислотной аккумуляторной батарее.

Работа устройства

Как объяснялось выше, материал конденсатора в свинцово-кислотном устройстве аккумуляирования энергии имеет более низкое внутреннее сопротивление, чем материал свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и поэтому он будет первым
35 поглощать заряд, высвобождающийся во время высокоскоростного заряда или во время высокоскоростного разряда. Следовательно, материал конденсатора будет участвовать в высокоскоростной работе материала свинцово-кислотной аккумуляторной батареи и будет обеспечивать свинцово-кислотной аккумуляторной
40 батарее значительно более продолжительный срок службы. Более конкретно, неравномерное распределение сульфата свинца, образованного вдоль поперечного сечения отрицательных пластин, которое обычно происходит во время заряда и разряда батареи высоким током, сводится к минимуму, поскольку заряд и разряд высоким током обычно отбирается материалом конденсатора.

Каждый элемент аккумуляторной батареи одного варианта изобретения обеспечивает напряжение, равное 2 вольтам. Свинцово-кислотная аккумуляторная батарея одного варианта, подходящего для использования в широком диапазоне применений, может содержать 8 отрицательных электродов и 9 положительных
50 электродов, размещенных в чередующемся порядке. Варианты такого размещения и соответствующие количества электродов являются также подходящими, при условии что минимальным количеством каждого типа электродов является один электрод.

Примеры

Ссылочный Пример 1

Свинцово-кислотное устройство аккумуляирования энергии, подходящее для испытательных целей, было выполнено в виде устройства, схематически показанного на фиг. 1 и 2.

Устройство включает в себя два составных отрицательных электрода (1), которые включают в себя токоприемник (2) с намазанным на него материалом отрицательного электрода батареи (3) и с покрытием из материала электрода конденсатора (4) на каждой лицевой стороне или отвержденного или сформированного материала отрицательного электрода, которые формируют составные отрицательные электроды. Устройство также включает в себя положительные электроды из диоксида свинца (5), которые могут или не могут содержать, в зависимости от опыта, материал добавки. Положительные и отрицательные электроды размещены в чередующемся порядке, показанном на фиг. 1, в аккумуляторном сосуде батареи (7). Положительные электроды из диоксида свинца (5) могут иметь размеры: ширину 20-500 мм, высоту 20-1200 мм и толщину 0,6-5 мм. Составные отрицательные электроды (1, содержащие 3 и 4) имеют такой же диапазон размеров ширины и высоты, как у положительной пластины. Однако толщина составной отрицательной пластины слегка больше и составляет, например, от 0,8 до 5,5 мм вследствие наличия слоев материала электрода конденсатора, нанесенных на обе стороны отрицательного электрода. Электроды аккумуляторной батареи изготавливали в соответствии с методиками, раскрытыми выше в подробном описании.

В последующем описании, если не указано иначе, использованная сажа имела площадь удельной поверхности $250 \text{ м}^2/\text{г}$ (CABOT, USA) и активированный уголь имел удельную площадь поверхности $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ (Kurarekemikaru Co. Ltd. Japan).

Структура сердцевины конструкции составного отрицательного электрода (1) содержала свинцовый отрицательный электрод батареи и была изготовлена из материала и с использованием методик, полностью раскрытых в заявке РСТ/AU 2003/001404, полное содержание которой включено в данное описание в качестве ссылки. Состав пасты для свинцового отрицательного электрода содержал оксид свинца (1 кг), волокно от 0,6 до 1 г, BaSO_4 от 3,7 до 5 г, Vanisperse от 3,7 до 5 г, сажу от 0,26 до 12 г, H_2SO_4 (относительная плотность 1,400) от 57 до 80 см^3 , воду от 110 до 126 см^3 , отношение кислоты к оксиду составляло от 4 до 5,5% и плотность пасты составляла от 4,3 до 4,7 $\text{г}/\text{см}^3$.

Состав пастообразного материала конденсатора содержал 45% сажи, 35% активированного угля, 5% углеродного волокна, 2% карбоксиметилцеллюлозы и 13% неопрена.

Нанесение материала конденсатора на обе стороны свинцовой отрицательной пластины может быть осуществлено тремя следующими способами:

(i) нанесением пастообразного материала конденсатора (4) на обе стороны пастированной свинцовой отрицательной пластины (3) и затем подверганием составной пастированной отрицательной пластины отверждению, сушке и формированию;

(ii) нанесением пастообразного материала конденсатора (4) на обе стороны отвержденной и сухой свинцовой отрицательной пластины (3) и затем подверганием ее сушке и последующему формированию,

(iii) нанесением пастообразного материала конденсатора на обе стороны сформированной свинцовой отрицательной пластины и подверганием ее сушке.

Состав пасты для положительных электродов на основе диоксида свинца (5) содержал 1 кг оксида свинца, волокно от 0,5 до 1,0 г, H_2SO_4 (относительная плотность 1,400) от 65 до 95 см³, воду от 100 до 140 см³, отношение кислоты к оксиду составляло от 4,0 до 6,6 г/см³ и плотность пасты составляла от 4,0 до 4,5 г/см³. Оксид свинца материала положительного электрода превращался в диоксид свинца с использованием стандартных методик формирования.

Между смежными электродами размещали сепараторы (6). Они могут представлять собой сепараторы из абсорбирующего стеклянного микроволокна (AGM) или микропористого полипропилена.

В данном ссылочном Примере 1 положительные и отрицательные пластины имеют одинаковые размеры ширины и высоты, равные 76 мм, но разную толщину. Толщина положительной пластины составляет 1,6 мм, а толщина составной отрицательной пластины составляет 2,3 мм. Материал отрицательного электрода конденсатора наносили на обе стороны сформированной отрицательной пластины. Четыре положительных и пять отрицательных электродов вместе с восемью сепараторами из AGM собирали в аккумуляторном сосуде элемента (7) в виде конструкции, регулируемой клапаном. В такой конструкции весь залитый кислый раствор (8) поглощался материалами пластин и сепараторами. Положительные электроды соединяли с положительной шиной (9) и отрицательные электроды соединяли с отрицательной шиной (10). 5-час. емкость элемента составляла примерно 8 ампер-часов. Для испытательных целей принимали профиль заряда и разряда (линия 11), предназначенный для моделирования высокой скорости и условий приведения в движение гибридного электрического транспортного средства (HEV) при подъеме на холм и спуске с холма. Профиль состоял из частей разряда и заряда, показанных на фиг. 3. В профиле имеются три уровня разрядного тока:

(i) самый высокий уровень, предназначенный для моделирования ускорения HEV, пунктирная линия 12;

(ii) средний уровень, предназначенный для моделирования высокоскоростного вождения HEV, пунктирная линия 13;

(iii) самый низкий уровень, предназначенный для моделирования низкоскоростного или плавного вождения HEV, пунктирная линия 14.

В профиле имеются также два уровня зарядного тока:

(i) самый высокий уровень, предназначенный для моделирования заряда вследствие рекуперативного торможения HEV, пунктирная линия 15;

(iii) самый низкий уровень, предназначенный для моделирования заряда двигателя HEV, пунктирная линия 16.

Для каждого указанного профиля требуется ячейка емкостью 8 ампер-часов для разряда ниже 45% глубины разряда (линия 17).

Испытание

Две контрольных ячейки изготавливали из положительной пластины без добавок и отрицательной пластины без покрытия материалом конденсатора. Три «высокопроизводительных ячейки» изготавливали из положительной пластины без добавок, но отрицательная пластина содержала материал конденсатора, нанесенный на обе стороны. Две контрольных ячейки и три высокопроизводительных ячейки повторно подвергали вышеуказанному профилю до достижения напряжения элемента, равного 0 В или близкого к 0 В. Кроме того, во время периода заряда профиля не устанавливали ограничение для верхнего напряжения заряда. Результаты испытаний показаны на фиг. 4.

Два контрольных элемента выходили из строя после 150 и 180 циклов соответственно, как показано кривыми 18 и 19, тогда как высокопроизводительные элементы выходили из строя после 720, 1000 и 1750 циклов, как показано кривыми 20, 21 и 22. Результаты показывают, что высокопроизводительные ячейки обеспечивают, по меньшей мере, в четыре раза более продолжительный срок службы, чем контрольные ячейки. Изменения положительного и отрицательного потенциала во время совершения цикла при высокой скорости и в условиях приведения в движение при подъеме на холм и спуске с холма показаны на фиг. 5. Можно видеть, что имеются небольшие изменения потенциалов положительной пластины (кривые 23 и 24 для контрольных ячеек и кривые 25, 26 и 27 для высокопроизводительных ячеек) независимо от типа элементов, тогда как имеются существенные изменения потенциалов отрицательной пластины (кривые 28 и 29 для контрольных ячеек и кривые 30, 31 и 32 для высокопроизводительных ячеек). Потенциалы отрицательной пластины возрастают от -1 В до значений, близких к +1 В, и ход изменения потенциала отрицательной пластины каждой ячейки элемента следует ходу напряжения соответствующей ячейки. Это указывает на то, что выход ячейки из строя при таком профиле обусловлен производительностью отрицательных пластин. Поскольку высокопроизводительные ячейки собраны с использованием отрицательных пластин, покрытых материалом конденсатора, становится понятным продолжительный срок службы таких ячеек.

Ссылочный Пример 2

В данном примере использовали три ячейки, изготовленные из положительных и отрицательных пластин, имеющих одинаковую ширину и высоту, а именно 102 и 107 мм соответственно. Толщина положительных пластин в каждой ячейке была подобной, а именно 1,45 мм, но толщина отрицательной пластины была другой. Каждый элемент состоял из четырех положительных и пяти отрицательных пластин. Две ячейки были контрольными ячейками (без добавки в материале положительного электрода и без материала конденсатора, наносимого на отрицательные пластины) и имели отрицательные пластины толщиной 1,35 мм. Одна ячейка была «высокопроизводительной ячейкой» (без добавки в материале положительного электрода, но с материалом конденсатора, нанесенным на обе стороны отрицательных пластин) и имела отрицательные пластины толщиной 1,6 мм. Каждая ячейка имела 2-час. емкость, равную 25 ампер-часов. Профиль, использованный для оценки данных элементов, показан на фиг. 6. Данный профиль использован для моделирования приведения в действие HEV в городских условиях и состоит из одной ступени разрядного тока и трех ступеней зарядного тока. Амплитуда каждой ступени тока равна многократной величине 2-час. емкости (C_2), а именно $5C_2$ для разрядного тока и $4,5C_2$, $2,5C_2$ и $1C_2$ для зарядных токов. Первоначально ячейки разряжали при 2-час. номинальной емкости для SoC 60% и затем повторно подвергали вышеуказанному профилю при 40°C до достижения предельного напряжения зарядки каждой ячейки, равного 1,75 В. Результаты испытаний показаны на фиг. 7. Две контрольных ячейки достигали предельного напряжения зарядки 1,75 В после 10000 и 13000 циклов (кривые 33 и 34), тогда как высокопроизводительная ячейка достигала такого же значения напряжения после 26000 циклов (кривая 35). Указанный срок службы, по меньшей мере, в два раза превышает срок службы контрольных ячеек. Изменения потенциалов отрицательной и положительной пластины контрольных ячеек и высокопроизводительных ячеек во время цикла показаны на фиг. 8. В потенциалах отрицательной пластины контрольных ячеек (кривые 36 и 37) и

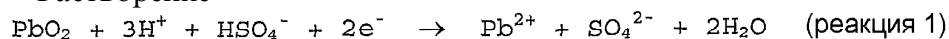
высокопроизводительных ячеек (кривая 38) во время совершения цикла не имеется значительных изменений. Тем не менее, наблюдались значительные изменения потенциала положительной пластины. По мере продолжения циклов потенциал положительной пластины уменьшался, но скорости снижения были выше для контрольных ячеек (кривые 39 и 40) по сравнению с высокопроизводительными ячейками (кривая 41). Это указывает на то, что производительность ячеек ограничивается производительностью положительных пластин. Положительные пластины не могут эффективно получать заряд во время приведения в движение в городских условиях. Поскольку производительность ячейки при указанном профиле ограничена производительностью положительной пластины, увеличение числа циклов высокопроизводительной ячейки является не столь высоким, как увеличение числа циклов при высокой скорости и в условиях приведения в движение при подъеме на холм и спуске с холма (ограничена производительность отрицательной пластины). Установлено, что для дополнительного повышения числа циклов «высокопроизводительных ячеек» при вождении в городских условиях следует усовершенствовать положительную пластину.

Пример 3

Процессы разряда и заряда на положительной пластине и растворение сульфата свинца при различной концентрации раствора серной кислоты показаны ниже и представлены на фиг. 9.

Процесс разряда:

Растворение

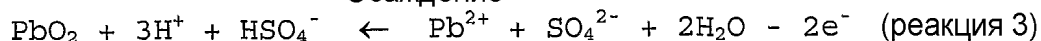


Осаждение $\uparrow\downarrow$



Процесс заряда:

Осаждение



Растворение $\uparrow\downarrow$



Во время разряда происходит превращение диоксида свинца в сульфат свинца на двух стадиях. Сначала диоксид свинца на положительной пластине взаимодействует с HSO_4^- и H^+ с образованием Pb^{2+} , SO_4^{2-} и H_2O , то есть происходит так называемый «процесс растворения» (реакция 1). Затем Pb^{2+} соединяется с SO_4^{2-} с образованием PbSO_4 , то есть происходит так называемый «процесс осаждения» или «процесс отложения» (реакция 2). Первая стадия является электрохимической реакцией и поэтому включает в себя движение и перенос электронов. Электроны переходят с противоположной отрицательной пластины в положительную пластину и двигаются к активным участкам (то есть к диоксиду свинца), где происходит перенос электронов. Движение электронов в положительном материале происходит через проводящие пути. В матрице положительного материала необходимы более проводящие пути. В противном случае, потенциал положительной пластины будет падать вследствие действия сопротивления. Следовательно, скорость электрохимической реакции зависит от движения электронов, диффузии HSO_4^- и эффективной площади поверхности диоксида свинца. С другой стороны, вторая стадия является химической реакцией и протекает со скоростью, зависящей от кислоты. Растворимость сульфата свинца не повышается с повышением концентрации серной кислоты. Скорее она достигает

максимального значения при концентрации серной кислоты 10 мас.% (относительная плотность 1,07) и затем быстро уменьшается при дальнейшем повышении концентрации (фиг. 9, кривая (d)). Поэтому Pb^{2+} будет осаждаться в виде сульфата свинца при концентрациях выше кривой растворимости. При данной концентрации Pb^{2+} выше ~1 мг/л осаждение (или отложение) Pb^{2+} в виде сульфата свинца будет происходить быстрее в местоположениях пластины с высокими концентрациями кислоты.

После разряда концентрация кислого раствора уменьшается, потому что превращение диоксида свинца в сульфат свинца требует расхода серной кислоты.

Во время заряда происходит превращение сульфата свинца в диоксид свинца также во время двух реакций, а именно растворения (реакция 4) и осаждения (реакция 3). Однако природа данных реакций отличается от природы соответствующих реакций разряда. Растворение теперь является химической реакцией, тогда как последующее осаждение является электрохимической реакцией. Сульфат свинца сначала диссоциирует на ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-} (реакция 4). Затем Pb^{2+} отдает два электрона и восстанавливается в диоксид свинца в присутствии H_2O (реакция 3). Одновременно SO_4^{2-} объединяется с H^+ с образованием HSO_4^- . Электроны переходят из активных участков (то есть сульфата свинца) через проводящие пути в материале положительной пластины в элементы решетки и затем к противоположной отрицательной пластине. Кроме окисления Pb^{2+} в диоксид свинца происходит одновременно конкурирующая реакция выделения кислорода. После заряда концентрация раствора серной кислоты повышается, потому что превращение сульфата свинца в диоксид свинца требует расхода воды.

Как следует из вышепредставленного обсуждения, для повышения зарядной способности положительной пластины предлагается следующее:

(i) После разряда концентрация раствора серной кислоты внутри положительной пластины должна быть уменьшена до низкого значения, равного примерно 5-20 мас.% (примерно 10 мас.%), для ускорения диссоциации сульфата свинца с образованием Pb^{2+} и SO_4^{2-} для последующего процесса заряда. Удельный вес для данных концентраций составляет примерно 1,03-1,16 г/см³. Способ уменьшения концентрации раствора серной кислоты до низкого значения после разряда включает использование меньшего объема кислого раствора в положительной пластине. Это может быть достигнуто использованием положительной пластины, изготовленной из пасты с высокой плотностью (такой как 4,4-4,7 г/см³). Необходимость использования пасты с высокой плотностью обусловлена тем, что повышение плотности пасты будет снижать пористость материала пластины и вследствие этого уменьшать объем пор для удержания кислого раствора. Кроме того, положительная пластина с высокой плотностью пасты (например, с меньшей пористостью) будет замедлять диффузию серной кислоты из объема раствора внутрь пластины.

(ii) Процесс заряда требует плавного движения электронов внутри матрицы положительного материала. Поэтому добавление проводящих материалов будет создавать более проводящие пути внутри положительного материала.

(iii) Поскольку выделение кислорода является реакцией, которая конкурирует с реакцией превращения диоксида свинца к концу процесса заряда, к положительному материалу следует добавлять добавки, подавляющие кислород.

Вкратце, для повышения зарядной способности положительной пластины свинцово-кислотной аккумуляторной батареи пластина (положительный электрод батареи)

должна быть изготовлена из положительного материала, содержащего проводящие добавки, которые повышают зарядную способность электрода, и предпочтительно также использование пасты с высокой плотностью и добавкой(ами), подавляющей(ими) кислород.

5 Ссылочный Пример 4

Для оценки зарядной способности положительной пластины с добавками или без добавок на фиг. 10 представлен упрощенный профиль заряда и разряда. Профиль включает:

- 10 (a) Разряд полностью заряженной ячейки до состояния (SoC) 20% при 1-час. номинальной емкости;
- (b) Повторный заряд ячейки до SoC 80% при 1-час. номинальной емкости;
- (c) Разряд ячейки до SoC 20% при 1-час. номинальной емкости;
- 15 (d) Повторение стадий (b) и (c) до достижения напряжения ячейки или потенциала положительной пластины 1,67 В или 0,75 В соответственно.

Количество электричества на входе и количество электричества на выходе из ячейки во время стадии (b) и (c) поддерживают при равном значении.

Испытание

20 Пять трехпластинчатых ячеек (одна положительная пластина и две отрицательных) изготавливали в виде конструкции с залитым электролитом с использованием микропористых полипропиленовых сепараторов. Кроме того, общее количество отрицательного материала в каждой ячейке было больше количества положительного материала, и поэтому ожидалось, что производительность ячейки будет ограничена
25 производительностью положительной пластины. При данной конфигурации ячейки можно проверить действие добавок на производительность положительной пластины при их добавлении к положительному материалу. Положительные и отрицательные пластины имели одинаковые размеры ширины и высоты, равные 76 мм, и разную
30 толщину, то есть толщина положительной пластины составляла 1,45 мм и толщина отрицательной пластины составляла 1,35 мм. Одна из ячеек содержала нелегированную положительную пластину (контрольная ячейка), и остальные элементы содержали положительную пластину, легированную углеродными нанотрубками при концентрации 0,25, 0,5, 1,0 и 1,5% массы. Отрицательные пластины
35 всех ячеек в данном примере представляли собой отрицательную пластину без покрытия материалом конденсатора. Ячейки повторно подвергали вышеуказанному профилю при температуре окружающей среды (21°C). Результаты испытаний показаны на фиг. 11. Ясно, что производительность ячейки возрастает в следующем
40 порядке: ячейка с содержанием углеродных нанотрубок 1,5% (кривая 46) < контрольной ячейки (кривая 42) < ячейки с содержанием углеродных нанотрубок 1% (кривая 45) < ячейки с содержанием углеродных нанотрубок 0,5% ≈ ячейке с содержанием углеродных нанотрубок 0,25%. Следует отметить, что ячейка с содержанием углеродных нанотрубок 0,25% завершала работу после 160 циклов, но
45 данные были утрачены после 103 циклов вследствие неправильного срабатывания системы регистрации данных хода процесса. Изменения потенциалов положительной пластины всех типов ячеек показаны также на фиг. 12. Изменение потенциалов положительной пластины каждой ячейки (то есть кривая 51 для ячейки с содержанием углеродных нанотрубок 1,5%, кривая 47 для контрольной ячейки, кривая 50 для
50 ячейки с содержанием углеродных нанотрубок 1,0%, кривая 49 для ячейки с содержанием углеродных нанотрубок 0,5% и кривая 48 для ячейки с содержанием углеродных нанотрубок 0,25%) следует направлению напряжения соответствующей

ячейки. Это указывает на то, что производительность всех ячеек ограничена производительностью их положительных пластин.

В результате анализа вышепредставленных данных производительности может возникнуть вопрос: «почему уменьшается производительность положительной пластины, когда добавляется большее количество проводящего материала (углеродные нанотрубки)». Авторы установили, что причина этого состоит в том, что углеродная нанотрубка является пористым материалом. Когда содержание данного материала увеличивалось до определенного значения, плотность положительной активной пасты уменьшалась. Следовательно, увеличивался объем кислого раствора в положительном материале и, как указывалось в Примере 3, концентрация раствора серной кислоты внутри пластины после разряда все еще находилась при высоком значении. Это будет замедлять диссоциацию сульфата свинца на Pb^{2+} и SO_4^{2-} . Кроме того, уменьшение плотности пасты будет уменьшать связность отдельных частиц в матрице материала.

Пример 5

Профиль, использованный в данном примере, подобен профилю в ссылочном Примере 2, фиг. 6. Изготавливали пять ячеек с использованием положительных и отрицательных пластин, имеющих одинаковые размеры ширины и высоты (то есть ширину 44 мм и высоту 71 мм), но разные толщину, плотность, а также добавки к положительному материалу. Ячейки подвергали испытаниям, следуя методике ссылочного Примера 2. Результаты испытаний показаны на фиг. 13. Условия, использованные для каждой ячейки (то есть толщина пластины, плотность, добавки), и производительность являются следующими:

(i) Контрольная ячейка, показанная кривой 51, имела положительную пластину толщиной 1,55 мм, плотность пасты $4,0 \text{ г/см}^3$, без добавки; отрицательную пластину толщиной 1,65 мм, плотность пасты $4,1 \text{ г/см}^3$, без покрытия материалом конденсатора. Данная ячейка совершала 45000 циклов и выходила из строя из-за низкой производительности положительных пластин.

(ii) Ячейка, показанная кривой 52, имела положительную пластину толщиной 1,55 мм, плотность пасты $4,5 \text{ г/см}^3$, без добавки; отрицательную пластину толщиной 1,65 мм, плотность пасты $4,1 \text{ г/см}^3$, без покрытия материалом конденсатора. Данная ячейка совершала 56000 циклов и выходила из строя из-за низкой производительности положительных пластин.

(iii) Ячейка, показанная кривой 53, имела положительную пластину толщиной 1,55 мм, плотность пасты $4,0 \text{ г/см}^3$, добавку углеродных нанотрубок при содержании 0,5%; отрицательную пластину толщиной 2,4 мм, плотность пасты $4,1 \text{ г/см}^3$ и пластина была покрыта материалом отрицательного электрода конденсатора. Данная ячейка совершала до 113000 циклов и все еще находилась в рабочем состоянии.

(iv) Ячейка, показанная кривой 54, имела положительную пластину толщиной 1,65 мм, плотность пасты $4,0 \text{ г/см}^3$, добавку стеклянных чешуек, покрытых диоксидом олова, при ее содержании 2%; отрицательную пластину толщиной 2,4 мм, плотность пасты $4,1 \text{ г/см}^3$ и пластина была покрыта материалом отрицательного электрода конденсатора. Данная ячейка совершала до 116000 циклов и все еще находилась в рабочем состоянии.

(v) Ячейка, показанная кривой 55, имела положительную пластину толщиной 1,65 мм, плотность пасты $4,0 \text{ г/см}^3$, добавку материала положительного электрода конденсатора при ее содержании 1%; отрицательную пластину толщиной 2,4 мм,

плотность пасты $4,1 \text{ г/см}^3$, и пластина была покрыта материалом отрицательного электрода конденсатора. Данная ячейка совершала до 110000 циклов и все еще находилась в рабочем состоянии.

Пример 6

Профиль, использованный в данном примере, является упрощенным профилем разряда и заряда, использованным для моделирования условий приведения в движение гибридных автобусов и грузовых автомобилей, фиг. 14. Профиль состоит из разряда током 4 А в течение 60 сек и заряда током 4 А в течение 60 сек. Имеются два простоя между разрядным и зарядным или зарядным и разрядным импульсами, продолжительность каждого из которых составляет 10 сек. Сначала полностью заряженную ячейку разряжали до состояния заряда 50% и затем повторно подвергали данному профилю до достижения напряжения ячейки 1,83 В. Испытание следует также заканчивать, когда напряжение во время зарядной части профиля достигает значения 2,83 В.

Ячейки, использованные для вышеуказанного испытания, состояли из 4 положительных и 5 отрицательных электродов. Положительные и отрицательные пластины имеют одинаковый размер ширины и высоты, равный 76 мм, но разную толщину, то есть положительная пластина имеет толщину 1,6 мм и отрицательная пластина имеет толщину 2,3 мм. Кроме того, все ячейки были изготовлены из составных отрицательных пластин одинакового состава, но с различными добавками в материале положительной пластины. В Таблице 1 показаны условия ячеек и срок службы ячеек.

Действие добавок на срок службы ячейки

Тип ячейки	Добавки к материалу положительного электрода	Циклическая производительность (циклы)
R-1	Nil	1656
R-2	0.25 wt.% графит	1600
R-3	0.5 wt.% графит	1850
R-4	1.0 wt.% графит	1750
R-5	1 wt.% материал конденсатора	1654
R-6	1.5 wt.% материал конденсатора	1365
R-7	2.0 wt.% материал конденсатора	1155
A-1	0.1 wt.% фуллерен	2319
A-2	0.25 wt.% фуллерен	2282
A-3	0.1 wt.% углеродная нанотрубка	1970
A-4	0.25 wt.% углеродная нанотрубка	2797
A-5	0.50 wt.% углеродная нанотрубка	2207
A-6	0.75 wt.% углеродная нанотрубка	1896*
A-7	0.25 wt.% Углеродное волокно, выращенное из паров	2724
A-8	0.5 wt.% Углеродное волокно, выращенное из паров	2486

Желательно, чтобы число циклов заряда и разряда было, по меньшей мере, на 10%, в большинстве случаев, по меньшей мере, на 15%, выше числа циклов заряда и разряда контрольной ячейки. Графит и материал конденсатора не позволяют достигнуть требуемого уровня и/или производительность уменьшается с увеличением количества добавки. И наоборот, данный уровень достигается при соответствующем выборе добавки и ее количества. * означает, что производительность при использовании углеродных нанотрубок уменьшается вследствие причин, установленных в последнем абзаце ссылоного Примера 4.

В последующем описании представлены примеры различных конфигураций аккумуляторных батарей.

Пример 7

Дополнительный вариант конфигурации батареи Примера 1 показан на фиг. 15. Для облегчения сравнения при ссылке на общие признаки двух аккумуляторных батарей использованы одинаковые цифровые обозначения.

Аккумуляторная батарея данного примера содержит знакопеременный ряд положительных и отрицательных электродов. Размещение электродов в порядке слева направо: свинцовый отрицательный электрод батареи (3), положительный электрод батареи из диоксида свинца (5), отрицательный электрод, содержащий материал конденсатора (4), второй положительный электрод батареи из диоксида свинца (5), второй свинцовый отрицательный электрод батареи (3). Каждый положительный электрод соединен с положительным проводником и отрицательный электрод,

содержащий материал конденсатора, и свинцовые отрицательные электроды соединены с отрицательным проводником. Каждый положительный и отрицательный проводники соединены, соответственно, с положительными и отрицательными клеммами аккумуляторной батареи. Вид сверху данного устройства показан на фиг. 16.

Пример 8

Вариант батареи Примера 1 показан на фиг. 17 и 18. Для облегчения сравнения при ссылке на общие признаки двух аккумуляторных батарей использованы одинаковые цифровые обозначения.

Вариант осуществления данного примера включает три положительных пластинчатых электрода из диоксида свинца (5) и два составных отрицательных электрода (1). Составные отрицательные электроды содержат токоприемник или решетку (2) со свинецсодержащей пастой вышеуказанного состава, нанесенной на одну сторону токоприемника или решетки (2) и с пастой из углеродного материала конденсатора с высокой площадью поверхности (4), нанесенной на другую сторону решетки. При данной конфигурации толщина положительной пластины из диоксида свинца, размещенной между двумя составными отрицательными электродами, может быть уменьшена, вследствие чего уменьшится вес батареи.

Пример 9

Вариант батареи Примера 1 показан на фиг. 19, 20 и 21. Для облегчения сравнения при ссылке на общие признаки двух аккумуляторных батарей использованы одинаковые цифровые обозначения.

Вариант осуществления данного примера включает три положительных пластинчатых электрода из диоксида свинца (5) и два составных отрицательных электрода (1). Составные отрицательные электроды содержат токоприемник или решетку (2) со свинецсодержащей пастой вышеуказанного состава, нанесенной на нижнюю часть (3) его решетки (2), и с пастой из углеродного материала конденсатора с высокой площадью поверхности, нанесенной на верхнюю часть (4) его решетки (2). Следует отметить, что углеродный материал конденсатора с высокой площадью поверхности может быть нанесен не только на верхнюю часть, но может быть также нанесен на любые участки решетки (2) (например, на дно, левую или правую сторону решетки). Поскольку материал конденсатора значительно легче материала свинцового отрицательного электрода, то вес батареи уменьшится.

Формирование электрода проводят способом, известным в данной области. В разновидности этого варианта осуществления, которая является более простой для производства, изготавливают свинцовый отрицательный электрод со свинцом, намазанным общепринятыми методиками на основную часть тела, и после отверждения и сушки на верхний участок решетки наносят материал конденсатора с последующим формированием. Положительные электроды (5) и отрицательные составные электроды (1) размещают в чередующемся порядке в аккумуляторном сосуде (7) батареи, как показано на фиг. 19.

Положительные электроды из диоксида свинца (5) и отрицательные составные электроды (1) варианта осуществления, показанного на фиг. 20, могут быть шириной 20-500 мм, высотой 20-1200 мм и толщиной 0,6-5,0 мм. Углеродный участок (4) отрицательного электрода может занимать 5,0 мм толщины отрицательного электрода.

Между соседними электродами размещены сепараторы (6). Сепараторы (6) из абсорбирующего стеклянного микроволокна (AGM) толщиной 0,8-5,2 мм

расположены между электродом из диоксида свинца (5) и отрицательным электродом (1).

Аккумуляторный сосуд (7) батареи заливают раствором серной кислоты (8). Положительные электроды соединяют с положительной шиной (9) и отрицательные электроды соединяют с отрицательной шиной (10).

Пример 10

Дополнительная разновидность конфигурации батареи Примера 1 показана на фиг. 22 и 23. Устройство включает в себя три составных отрицательных электрода (3'), которые подобны составному отрицательному электроду (1) Примера 1, и два положительных электрода (1'). Каждый положительный электрод включает токоприемник (2) с намазанным на него материалом положительного электрода батареи (5) и с покрытием из материала электрода конденсатора (4') на каждой стороне или отвержденного или сформированного материала положительного электрода, которые формируют составные положительные электроды. Материал положительного электрода, являющийся диоксидом свинца, в зависимости от опыта, может содержать или может не содержать добавки.

Положительные и отрицательные электроды размещали в чередующемся порядке в аккумуляторном сосуде (7) батареи, как показано на фиг. 22. Составные положительные электроды (1', содержащие 5 и 4') имели такой же диапазон размеров ширины и высоты, какой имели составные отрицательные пластины. Толщина составной положительной пластины находится в диапазоне от 0,8 до 6,5 мм вследствие наличия слоев материала электрода конденсатора, нанесенного на обе стороны положительного электрода. Электроды батареи, включающие слой материала конденсатора, изготавливали, следуя методике Примера 1.

Ячейки, использованные для данной конфигурации батареи, изготавливали из 4 положительных и 5 отрицательных электродов. Положительные и отрицательные пластины имеют одинаковый размер ширины и высоты, равный 76 мм, но разную толщину, а именно толщина положительной пластины находится в диапазоне от 2,0 до 2,5 мм и толщина отрицательной пластины составляет 2,3 мм. Кроме того, все ячейки содержали составные отрицательные пластины одинакового состава и имели положительные пластины идентичного состава за исключением различных количеств добавок материала конденсатора, нанесенного на положительные пластины из диоксида свинца, показанных в Таблице 2. Ячейки подвергали профилю Примера 6 (фиг. 14) и следовали методике испытаний данного примера. Состояния ячейки и срок службы (число циклов заряда и разряда) показаны в Таблице 2.

Таблица 2

Влияние количества материала конденсатора, нанесенного на поверхность положительного электрода, на производительность ячейки

Тип ячейки	Количество материала конденсатора, нанесенного на поверхность положительной пластины (мас.%) [*]	Циклическая производительность (циклы)
R-1	Без материала конденсатора	1656
B-1	4 мас.%	2629
B-2	2 мас.%	3309

^{*} Массовое процентное содержание материала конденсатора в расчете на массу материала положительного электрода

Пример 11

Разновидность конфигурации батареи Примера 10 показана на фиг. 24 и 25. Для облегчения сравнения при ссылке на общие признаки двух аккумуляторных батарей использованы одинаковые цифровые обозначения.

Вариант осуществления данного примера включает в себя три составных

отрицательных электрода (3) и два составных положительных электрода (1). Каждый положительный электрод включает токоприемник (2) с покрытием из материала электрода конденсатора (4') и с последующим намазанным на него слоем материала положительного электрода батареи (5), которые формируют составные

положительные электроды.

Во время заряда и разряда на границе раздела токоприемник (или сплав решетки) - положительный материал происходит два явления, а именно переход электронов и создание коррозионного слоя.

Прежде всего, во время заряда и разряда электроны будут перемещаться между токоприемником и положительным материалом. Переход электронов будет происходить быстрее (или более плавно), если площадь поверхности границы раздела является большой. Обнаружено, что нанесение покрытия из материала конденсатора на основе углерода на токоприемник способствует этому.

Во-вторых, токоприемник в устройстве может подвергнуться опасности коррозии. Фазовый состав продукта коррозии является, главным образом, PbO_x (где x = от 1 до 2). Продукт коррозии представляет собой непроводящий оксид свинца, когда значение x является близким к 1 (то есть меньше 1,5), или проводящий диоксид свинца, когда значение x является близким к 2. Если большая часть продуктов коррозии состоит из оксида свинца, сопротивление положительной пластины будет возрастать. Значение x зависит от состава сплава решетки, концентрации кислоты и режима работы батарей. Поскольку углеродный материал является более твердым, чем свинцовый сплав, углеродные частицы могут пробиваться на поверхность решетки при нанесении материала конденсатора на решетку из свинцового сплава. Было обнаружено, что данное явление будет вызывать прерывание образования коррозионного слоя во время последующего цикла (коррозионный слой не может образовываться на поверхности углеродных частиц), которое сводит к минимуму уровень коррозии и повышает производительность.

Преимущества, полученные от нанесения материала конденсатора на сплав решетки, состоят в: (i) ускорении потока электронов между сплавом решетки и положительным материалом за счет повышения площади поверхности на границе раздела и (ii) сведении к минимуму образования сплошного коррозионного слоя, окружающего поверхность решетки. Полностью уменьшается внутреннее сопротивление положительной пластины, и, следовательно, можно сделать более высокими скорости разряда и заряда пластины.

Кроме покрытия токоприемника материалом электрода конденсатора материал положительного электрода, являющийся диоксидом свинца, нанесенный сверху, должен содержать добавку, повышающую зарядную способность, такую как диоксид олова, углеродное нановолокно и/или фуллерен, для повышения эффективности заряда составной положительной пластины.

Примеры предпочтительного состава составных отрицательных и положительных пластин даны в Таблице 3.

В вышеуказанных вариантах и примерах может быть сделано много изменений без отклонения от сущности и объема данного изобретения.

Таблица 3

Предпочтительный состав составных положительных и отрицательных пластин

Компоненты	Составная отрицательная пластина	Составная положительная пластина
------------	----------------------------------	----------------------------------

	Сплавы решетки	от 0,07 до 0,09 мас.% Ca от 0,3 до 0,5 мас.% Sn (остальное Pb) Могут быть использованы другие сплавы	от 0,06 до 0,1 мас.% Ca от 0,3 до 0,6 мас.% Sn от 0 до 0,01 мас.% Ba (остальное Pb) Могут быть использованы другие сплавы
5	Материал конденсатора	45 мас.% сажи 35 мас.% активированного угля 20 мас.% связующего вещества Состав может изменяться, как указано прежде	45 мас.% сажи 35 мас.% активированного угля 20 мас.% связующего вещества Состав может изменяться, как указано прежде
10	Расположение слоя материала конденсатора	Нанесен на обе поверхности слоя материала на отрицательной пластине батареи при общем содержании от 4 до 5 мас.% относительно массы материала отрицательной пластины батареи. Допускается широкий диапазон 1-7 мас. %	Нанесен на решетку из свинцового сплава при общем содержании примерно 5 мас.% относительно массы материала положительной пластины. Допускается широкий диапазон 1-6 мас. %
15	Материал отрицательной и положительной пластины	92 мас.% PbO (более широко 90-95% PbO) 0,07 мас.% пластикового волокна (более широко 0,05-0,1% пластикового волокна) 1,4 мас.% BaSO ₄ (более широко 1-2% BaSO ₄) 0,3 мас.% Vanisperse (более широко 0,1-0,6% Vanisperse) 1,11 мас.% сажи (более широко 0,5-3% сажи) 5,12 мас.% H ₂ SO ₄ (более широко 4-6% H ₂ SO ₄) Оксид свинца и H ₂ SO ₄ превращаются при формировании в губчатый свинец.	95 мас.% PbO (более широко 90-98% PbO) 0,076 мас.% пластикового волокна (более широко 0,05-0,1% пластикового волокна) 4,924 мас.% H ₂ SO ₄ (более широко 3-7% H ₂ SO ₄) PbO и H ₂ SO ₄ превращаются при формировании в диоксид свинца
20	Добавки к материалу пластины	Отсутствуют	От 0,25 до 0,5 мас.% углеродных нанотрубок или фуллерена или в большинстве случаев 0,1-15 мас.%. Следует отметить, что вместо них могут быть использованы VGCF и проводящий диоксид олова при таких же уровнях

25

Формула изобретения

1. Устройство аккумулирования энергии, содержащее: по меньшей мере один отрицательный электрод, причем каждый отрицательный электрод отдельно выбран из:

30

- (i) электрода, содержащего материал отрицательного электрода батареи;
- (ii) электрода, содержащего материал электрода конденсатора;
- (iii) смешанного электрода, содержащего или

35

- смесь материалов электрода батареи и электрода конденсатора, или
- участок материала электрода батареи и участок материала электрода конденсатора, или
- их комбинацию,

40

при этом устройство аккумулирования энергии содержит или, по меньшей мере, один электрод типа (iii) или содержит, по меньшей мере, один электрод каждого из типов (i) и (ii),

по меньшей мере, один положительный электрод,

причем положительный электрод содержит материал положительного электрода батареи, смешанный с добавкой, повышающей зарядную способность.

45

2. Устройство аккумулирования энергии по п.1, в котором добавка, повышающая зарядную способность, выбрана из одной добавки или смеси, содержащей:

(a) углеродный наноматериал, углеродное волокно, выращенное из паров, фуллерен или их смесь, и

50

(b) проводящие материалы на основе диоксида олова.

3. Устройство аккумулирования энергии по п.2, в котором количество добавки, повышающей зарядную способность, в материале положительного электрода составляет 0,05-10 мас.% в расчете на общую массу материала положительного

электрода.

4. Устройство аккумуляирования энергии по п.3, в котором количество добавки, повышающей зарядную способность, составляет от 0,1 до 1,0 мас.%.
 5

5. Устройство аккумуляирования энергии по п.2, в котором устройство аккумуляирования энергии представляет собой свинцово-кислотное устройство аккумуляирования энергии, в котором отрицательный материал батареи является губчатым свинцом и положительный материал батареи является диоксидом свинца, и где устройство дополнительно содержит серно-кислотный электролит.

10 6. Устройство аккумуляирования энергии по п.5, в котором удельная плотность серно-кислотного электролита составляет 1,26-1,32.

7. Устройство аккумуляирования энергии по п.5, в котором плотность пасты из материала положительного электрода батареи на положительном электроде составляет от 4,4 до 4,7 г/см³.
 15

8. Устройство аккумуляирования энергии по п.5, в котором положительный электрод содержит токоприемник, имеющий толщину от 0,8 до 2,2 мм.

9. Устройство аккумуляирования энергии по п.5, в котором материал положительного электрода батареи содержит добавку, подавляющую кислород.

20 10. Устройство аккумуляирования энергии по п.9, в котором добавка, подавляющая кислород, выбрана из одного или нескольких следующих соединений:

оксид, гидроксид или сульфат сурьмы,
 оксид, гидроксид или сульфат висмута,
 оксид, гидроксид или сульфат мышьяка.

25 11. Устройство аккумуляирования энергии по п.10, в котором добавка, подавляющая кислород, присутствует в следующих количествах:

0-500 промилле сурьмы
 100-1000 промилле висмута

30 0-500 промилле мышьяка,

где уровни промилле относятся к частям на миллион в расчете на оксид свинца в пасте материала положительного электрода батареи, нанесенной на положительный электрод.

35 12. Устройство аккумуляирования энергии по п.5, в котором материал отрицательного электрода конденсатора содержит:

5-85 мас.% сажи,
 20-80 мас.% активированного угля,
 0-25 мас.% углеродного материала иного, чем сажа и активированный уголь,
 40 0-30 мас.% связующего и
 0-20 мас.% добавки к материалу конденсатора.

13. Устройство аккумуляирования энергии по п.12, в котором добавка к материалу конденсатора включает одну или более добавок, выбранных из оксидов, гидроксидов или сульфатов цинка, кадмия, висмута, свинца, серебра.

45 14. Устройство аккумуляирования энергии по п.1, в котором отрицательные электроды содержат смешанные электроды, содержащие смесь материалов электрода батареи и электрода конденсатора, причем количество материала конденсатора составляет 0,5-15 мас.% смеси.

50 15. Устройство аккумуляирования энергии по п.14, в котором количество материала конденсатора составляет 2-10 мас.% смеси материалов электрода батареи и электрода конденсатора.

16. Устройство аккумуляирования энергии по п.1, в котором отрицательные

электроды содержат смешанные электроды, содержащие участок материала электрода батареи и участок материала электрода конденсатора.

17. Устройство аккумулирования энергии по п.16, в котором участок материала электрода батареи содержит слой материала электрода батареи, покрывающий
5 лицевые стороны токоприемника, и участок материала электрода конденсатора находится в виде слоя материала электрода конденсатора, покрывающего обе лицевые стороны материала электрода батареи.

18. Устройство аккумулирования энергии по п.17, в котором количество материала электрода конденсатора, образующего участок материала электрода конденсатора,
10 составляет от 1 до 15 мас.% массы материала электрода батареи.

19. Устройство аккумулирования энергии по п.18, в котором количество материала электрода конденсатора, образующего участок, составляет от 1 до 7 мас.% массы
15 материала электрода батареи.

20. Устройство аккумулирования энергии по п.1, в котором положительные электроды содержат токоприемник, участок материала конденсатора и участок
материала положительного электрода батареи.

21. Устройство аккумулирования энергии по п.20, в котором материал конденсатора покрывает токоприемник и материал положительного электрода
20 батареи покрывает материал конденсатора.

22. Устройство аккумулирования энергии по п.20, в котором количество материала конденсатора положительного электрода составляет 1-6 мас.% массы материала
положительного электрода батареи.

23. Устройство аккумулирования энергии по п.1, в котором устройство,
подвергаемое циклическому испытанию при заданных режимах, раскрытых в
Примере 6, дает число циклов, которое, по меньшей мере, на 10% больше числа циклов
идентичного устройства без добавки, повышающей зарядную способность.

24. Устройство аккумулирования энергии по п.23, число циклов которого, по
30 меньшей мере, на 15% больше числа циклов идентичного устройства без добавки, повышающей зарядную способность.

25. Устройство аккумулирования энергии по п.1, содержащее:
множество отрицательных электродов, причем каждый отрицательный электрод
35 содержит:

токоприемник с покрытием из материала отрицательного электрода батареи,
содержащего:

90-95 мас.% PbO

40 0,05-0,1 мас.% пластикового волокна

1-2 мас.% BaSO₄

0,1-0,6 мас.% Vanisperse

0,5-3 мас.% сажи

4-6 мас.% H₂SO₄, в котором PbO и H₂SO₄ после формирования могут
45 присутствовать в виде губчатого свинца,

и покрытие из материала конденсатора на обеих лицевых сторонах материала
отрицательного электрода батареи находится на уровне 1-7 мас.% в расчете на
количество материала отрицательного электрода батареи, при этом материал
50 конденсатора содержит:

5-85 мас.% сажи,

20-80 мас.% активированного угля

5-25 мас.% связующего, и

множество положительных электродов, причем каждый положительный электрод содержит:

токоприемник с покрытием из материала конденсатора, содержащего:

5-85 мас.% сажи

20-80 мас.% активированного угля

5-25 мас.% связующего, и

покрытие из материала положительного электрода батареи на обеих лицевых сторонах материала конденсатора, при этом материал положительного электрода

батареи содержит:

90-98 мас.% PbO

0,05-0,1 мас.% пластикового волокна

3-7 мас.% H₂SO₄ и

0,1-15 мас.% добавки, выбранной из группы, состоящей из углеродного наноматериала, углеродного волокна, выращенного из паров, фуллерена, проводящего материала на основе диоксида олова и их смесей,

в котором PbO и H₂SO₄ после формирования могут присутствовать в виде диоксида свинца, и в котором количество материала конденсатора в положительном электроде составляет 1-6 мас.% массы материала положительного электрода батареи.

26. Электрод для устройства аккумулирования энергии, содержащий токоприемник и, по меньшей мере, один участок, который намазан пастообразным покрытием, при этом пастообразное покрытие содержит смесь материала электрода батареи и 0,05-15 мас.% массы пастообразного покрытия из одного или нескольких материалов:

(а) материал электрода конденсатора, содержащий:

5-85 мас.% сажи

20-80 мас.% активированного угля

0-25 мас.% углеродного материала иного, чем сажа или активированный уголь,

такого как углеродное волокно, графит, углеродная нанотрубка и/или фуллерен,

0-30 мас.% связующего вещества и

0-20 мас.% добавки к материалу конденсатора,

(b) углеродный наноматериал, VGCF и/или фуллерен и

(c) проводящий материал на основе диоксида олова.

27. Электрод по п.26, причем электрод является положительным электродом, материал электрода батареи является диоксидом свинца или оксидом свинца, который может превращаться в диоксид свинца, и материал, смешанный с материалом электрода батареи, выбран из (b) и (c) и их смесей.

28. Электрод по п.26, причем электрод является отрицательным электродом, материал электрода батареи является губчатым свинцом или оксидом свинца, который может превращаться в губчатый свинец, и материал, смешанный с материалом электрода батареи, является (a) материалом.

29. Гибридная батарея-конденсатор, содержащая:

по меньшей мере, один положительный электрод, содержащий материал положительного электрода батареи, смешанный с добавкой, повышающей зарядную способность,

по меньшей мере, один отрицательный электрод или участок электрода, содержащий материал отрицательного электрода батареи,

материал конденсатора, включенный, по меньшей мере, в один отрицательный электрод устройства, или

в виде смеси с материалом отрицательного электрода батареи;

в виде участка материала конденсатора на отрицательном электроде, содержащем материал электрода батареи;

на отдельном отрицательном электроде, несущем материал электрода конденсатора и не имеющем материала электрода батареи; или

в комбинацию указанных местоположений и электролит в контакте с электродами.

30. Гибридная батарея-конденсатор по п.29, в которой добавка, повышающая зарядную способность, выбрана из одной добавки или смеси, содержащей:

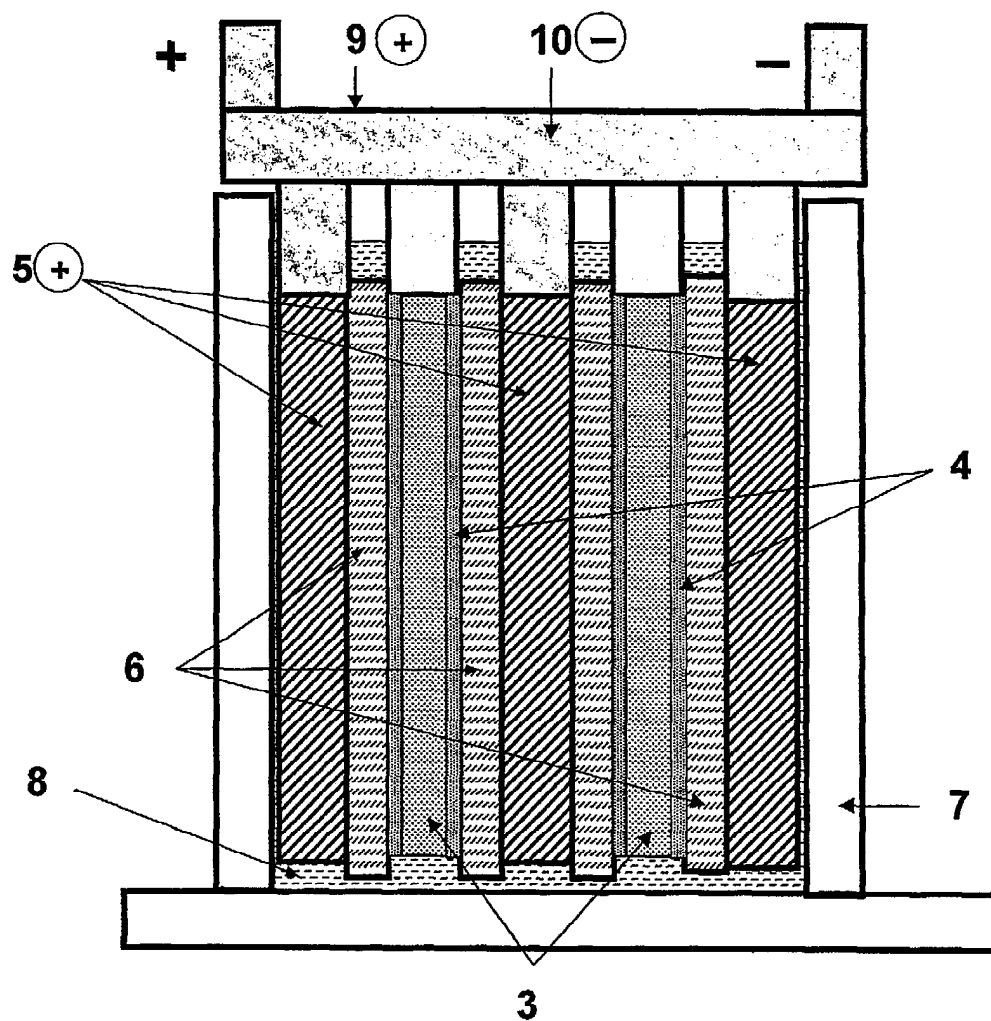
(а) углеродный наноматериал, углеродное волокно, выращенное из паров, фуллерен или их смесь, и

(b) проводящие материалы на основе диоксида олова.

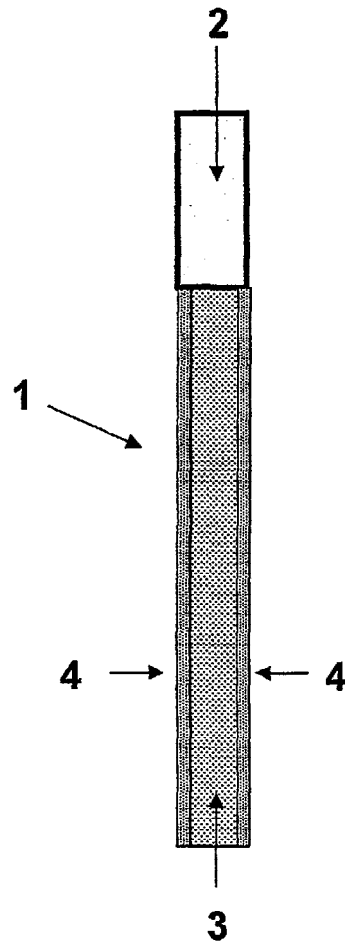
31. Гибридная батарея-конденсатор по п.29, в которой положительные электроды содержат токоприемник, участок материала конденсатора и участок материала вышеуказанного положительного электрода батареи.

32. Гибридная батарея-конденсатор по п.31, в которой материал конденсатора покрывает токоприемник и материал положительного электрода батареи покрывает материал конденсатора.

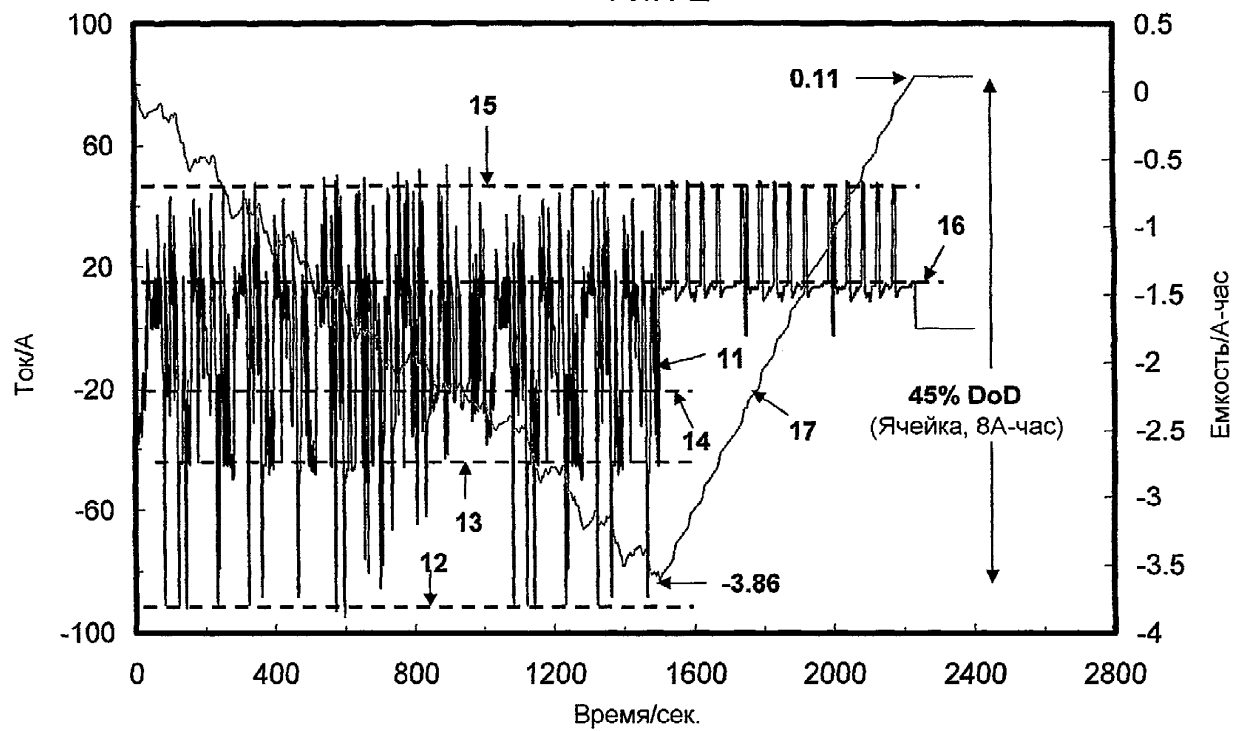
33. Гибридная батарея-конденсатор по п.31, в которой количество материала конденсатора положительного электрода составляет 1-6 мас.% массы материала положительного электрода батареи.



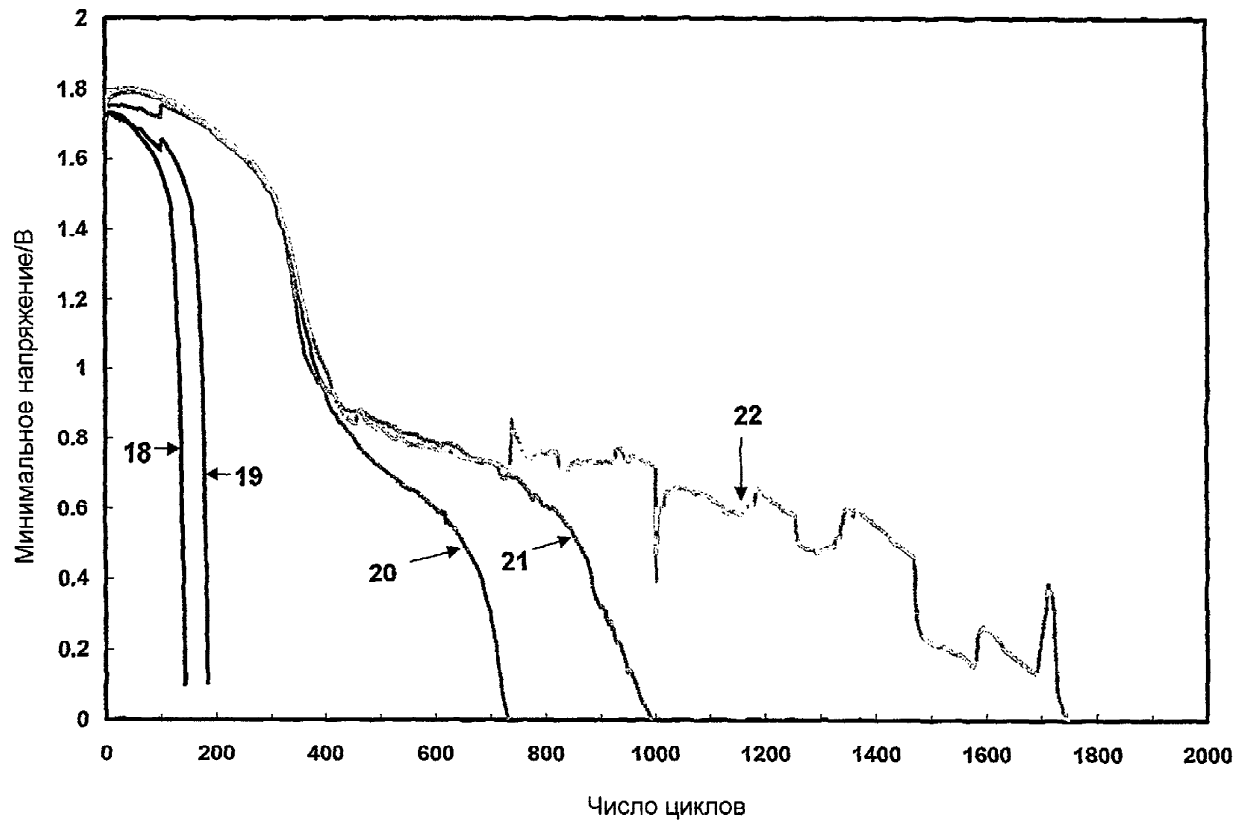
Фиг. 1



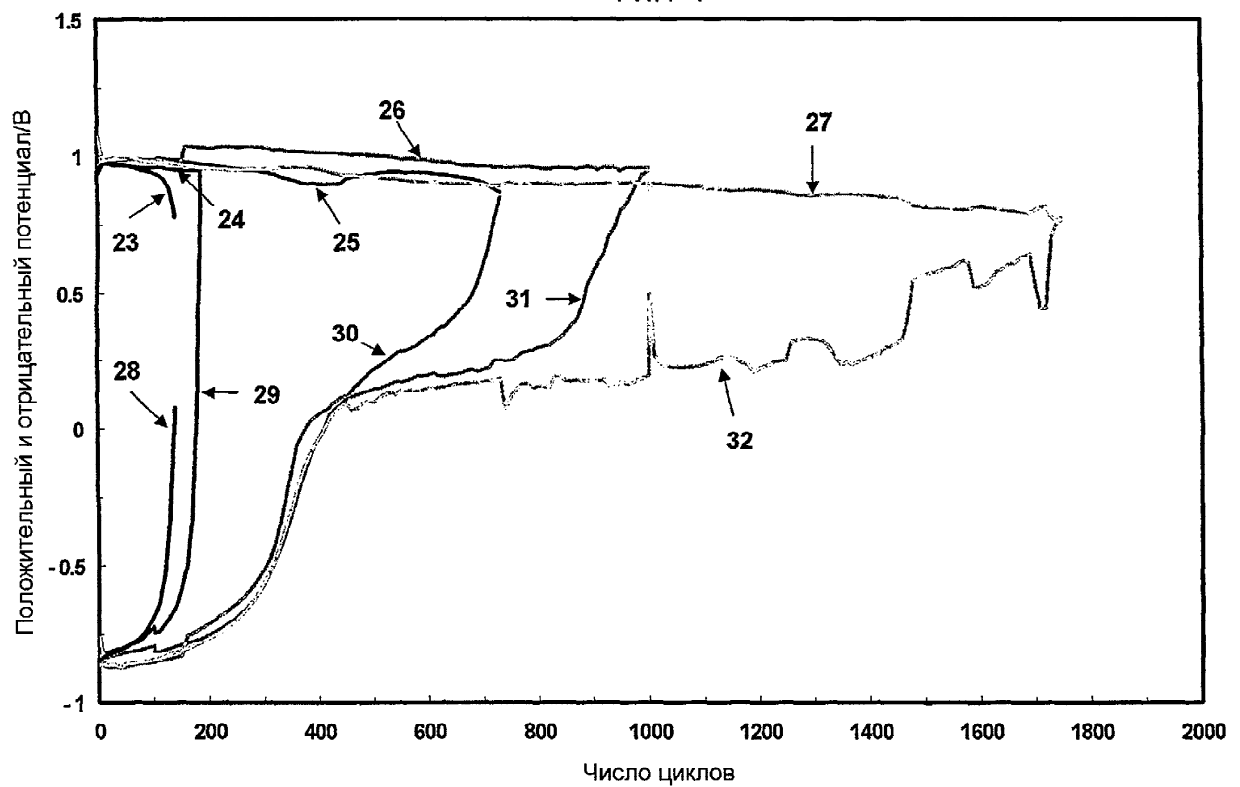
Фиг. 2



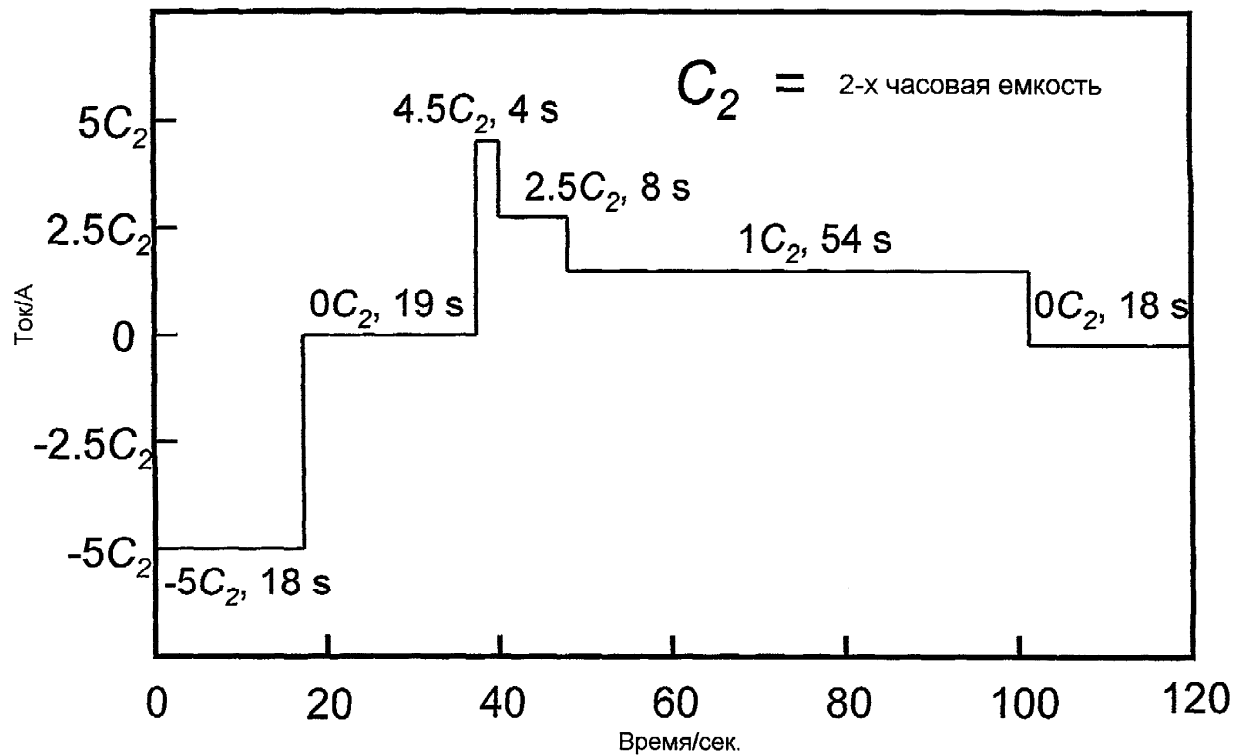
Фиг. 3



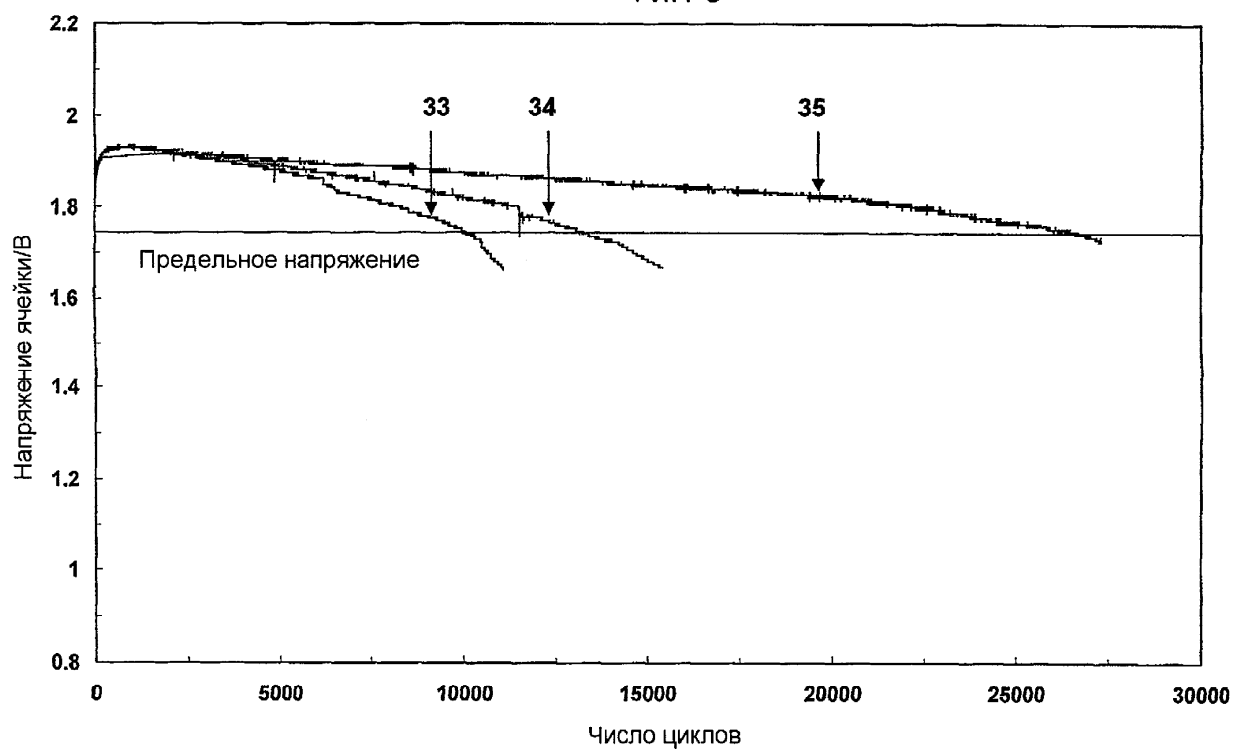
Фиг. 4



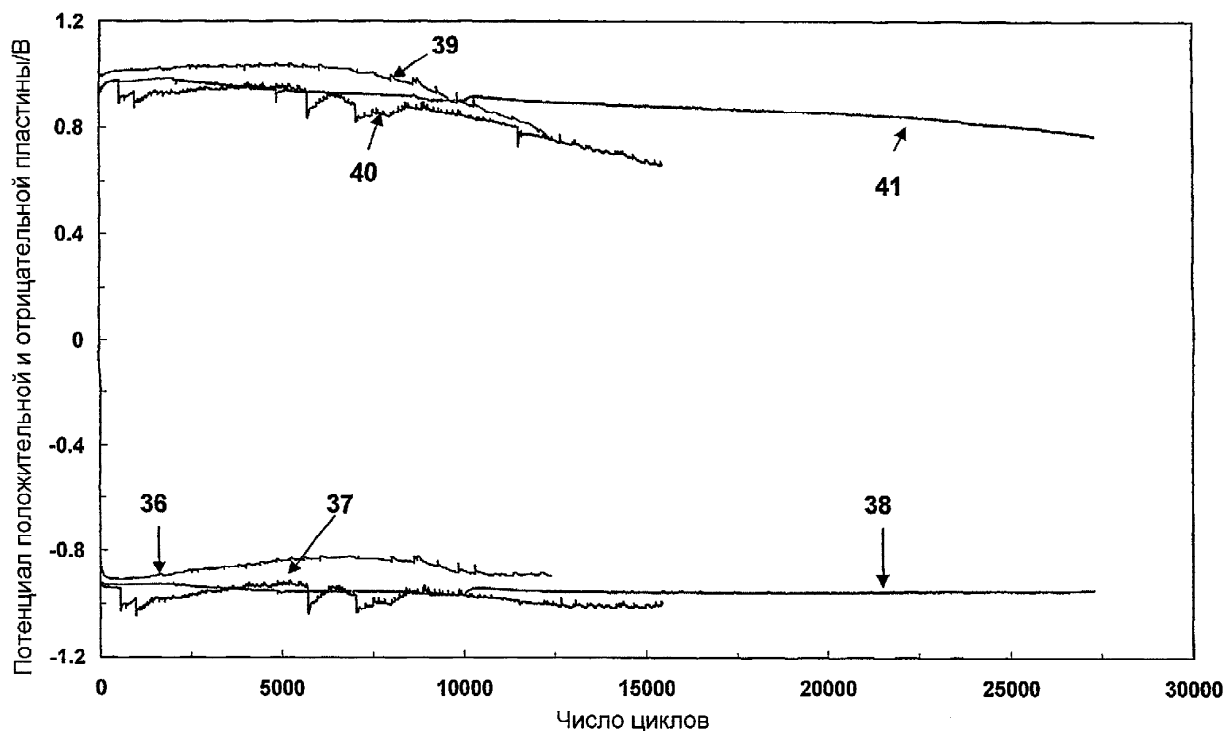
Фиг. 5



Фиг. 6

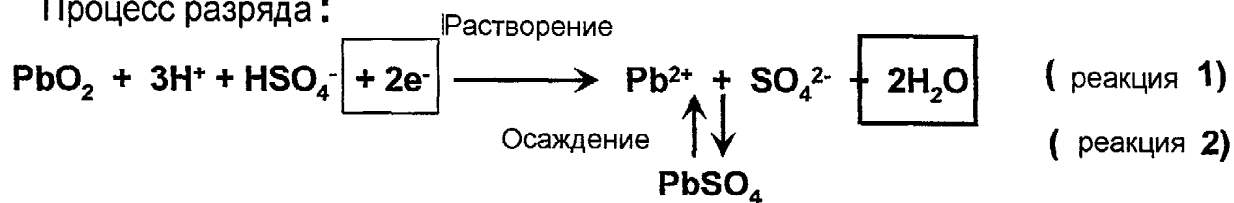


Фиг. 7

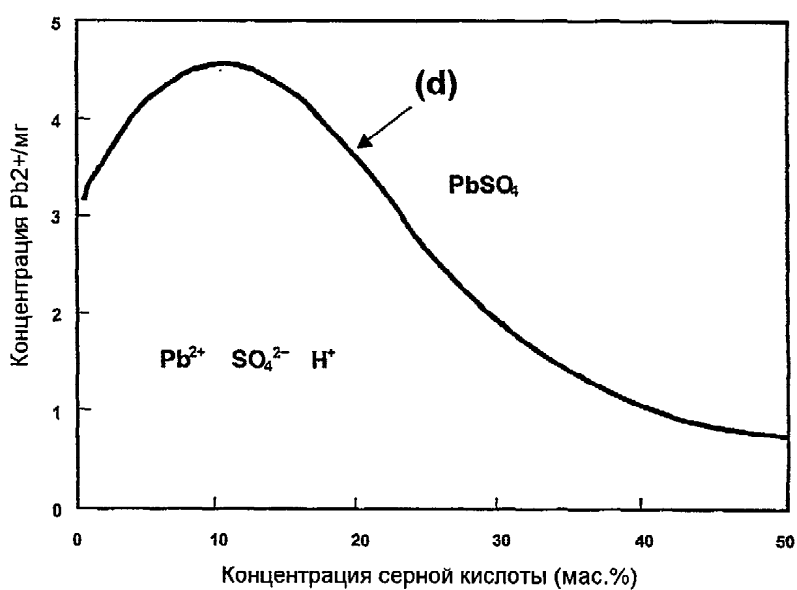
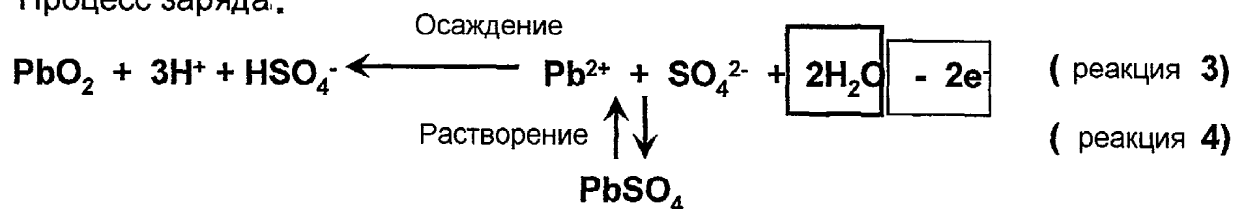


Фиг. 8

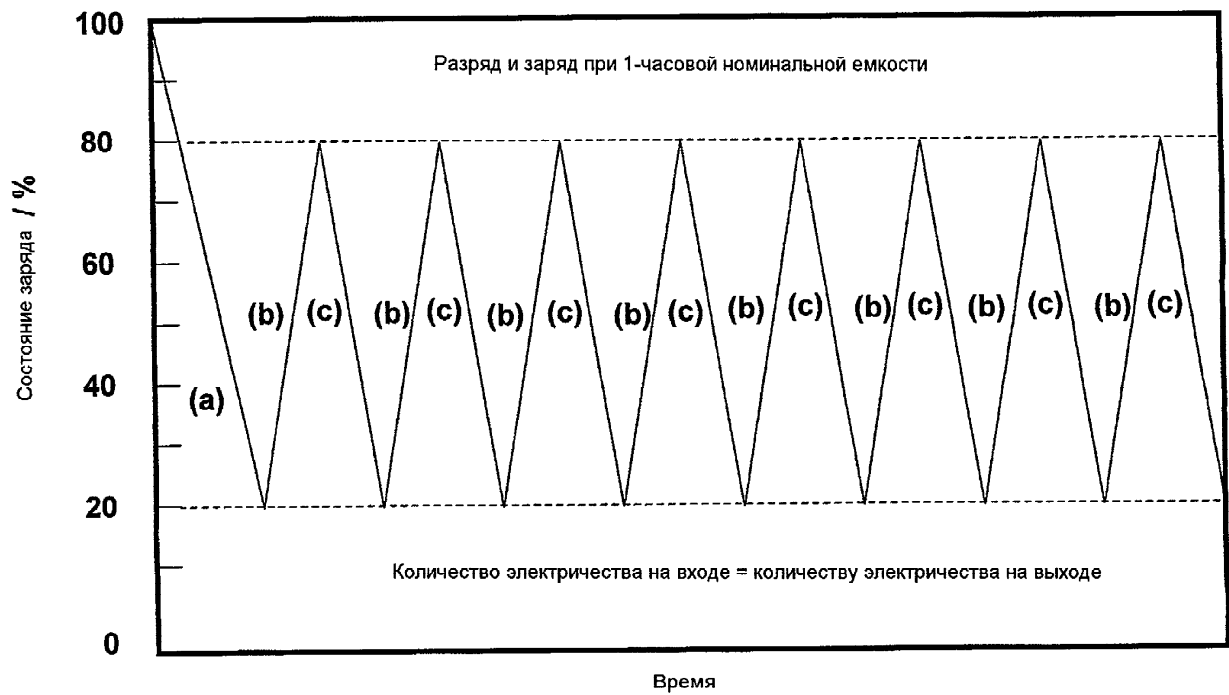
Процесс разряда:



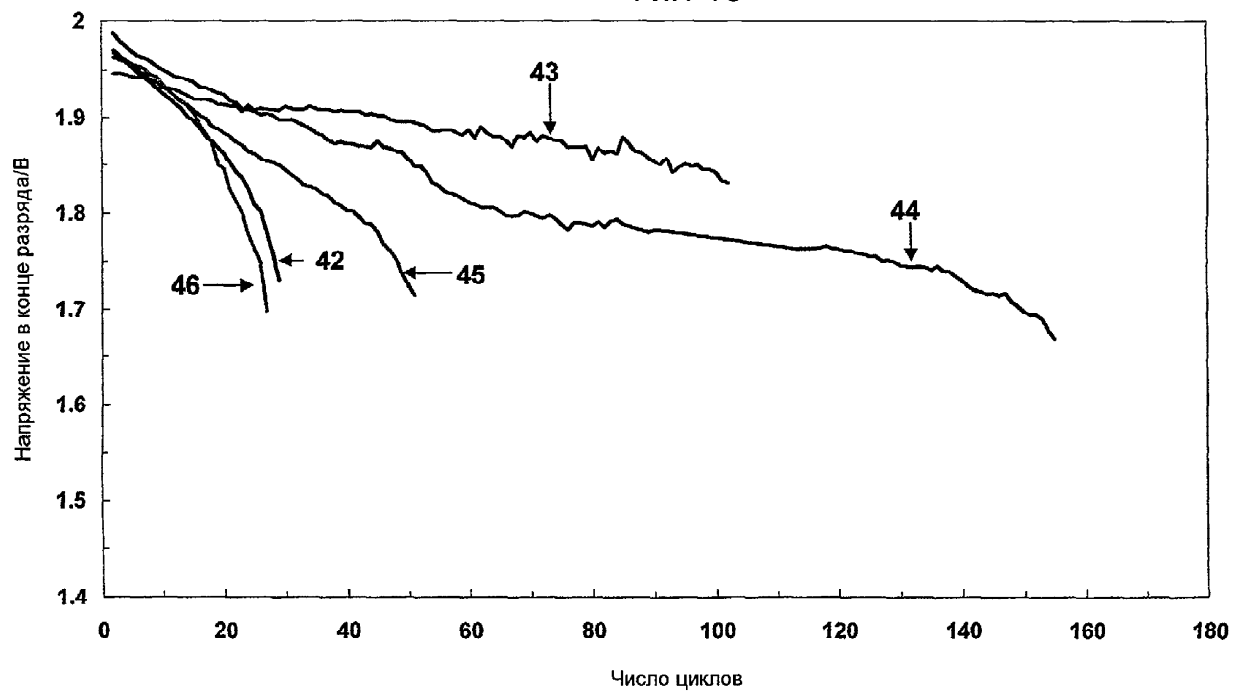
Процесс заряда:



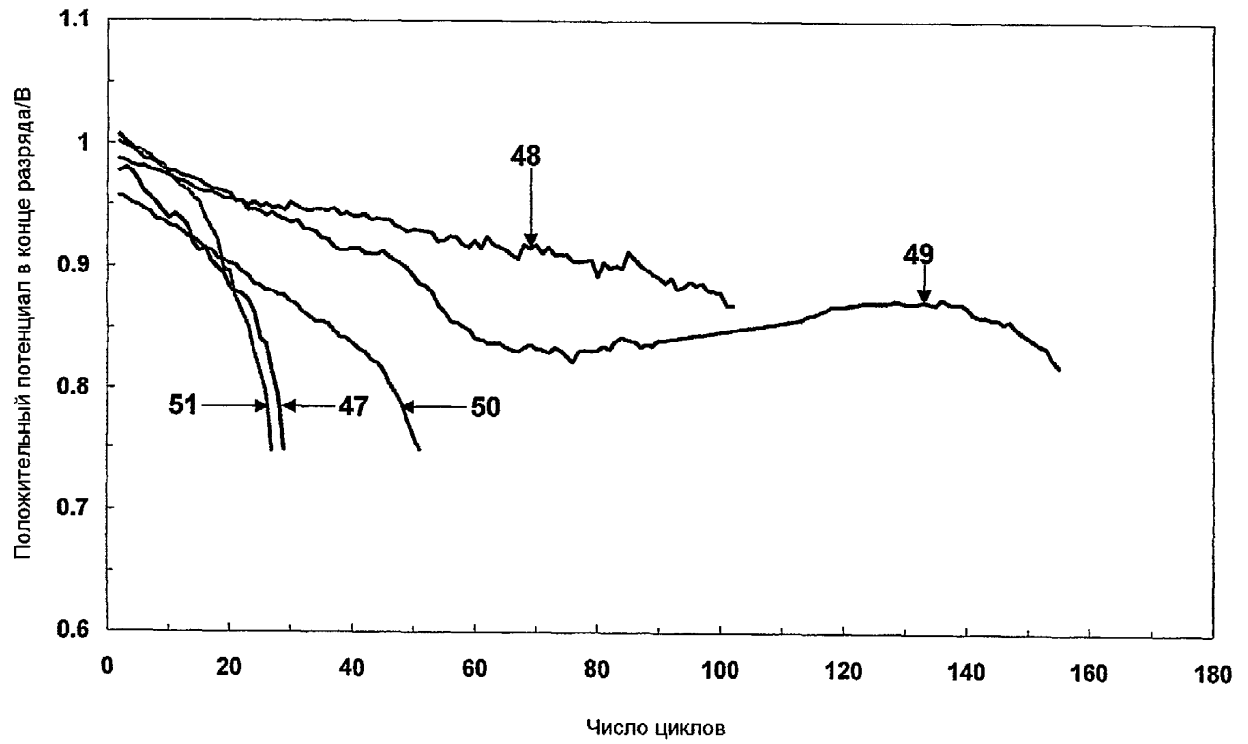
Фиг. 9



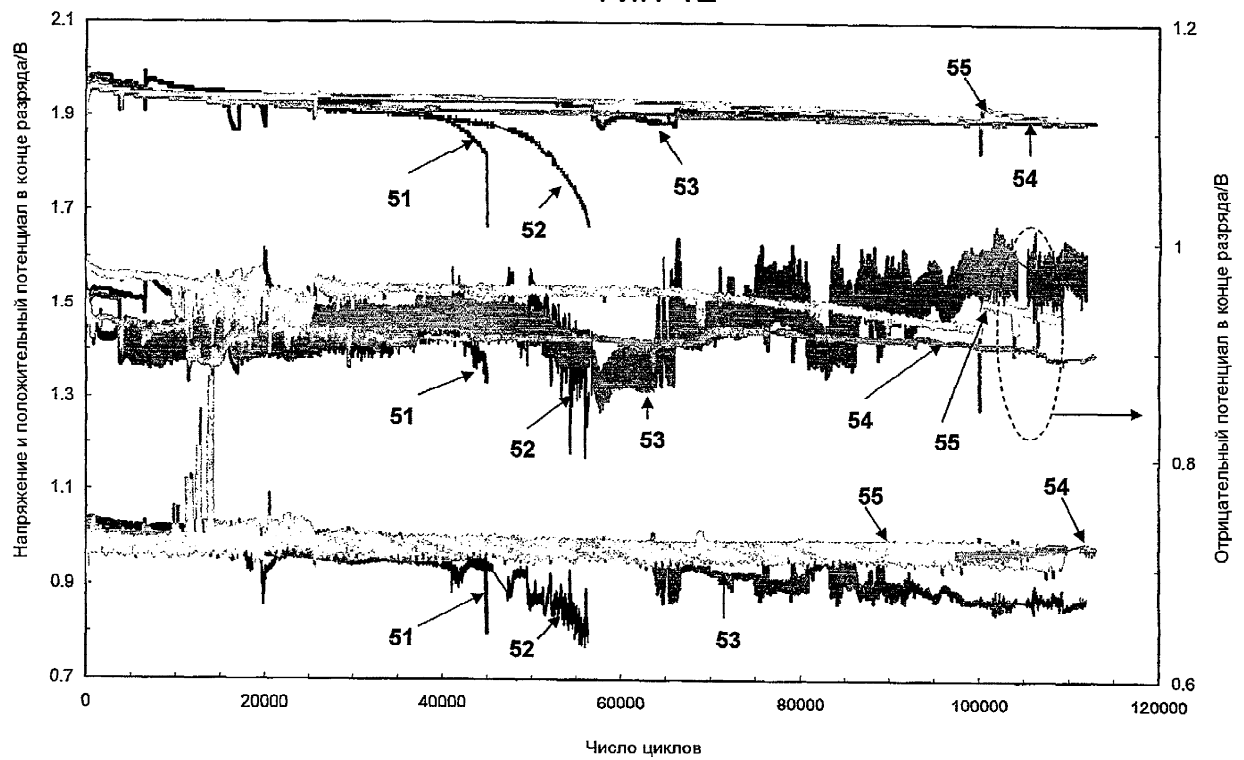
Фиг. 10



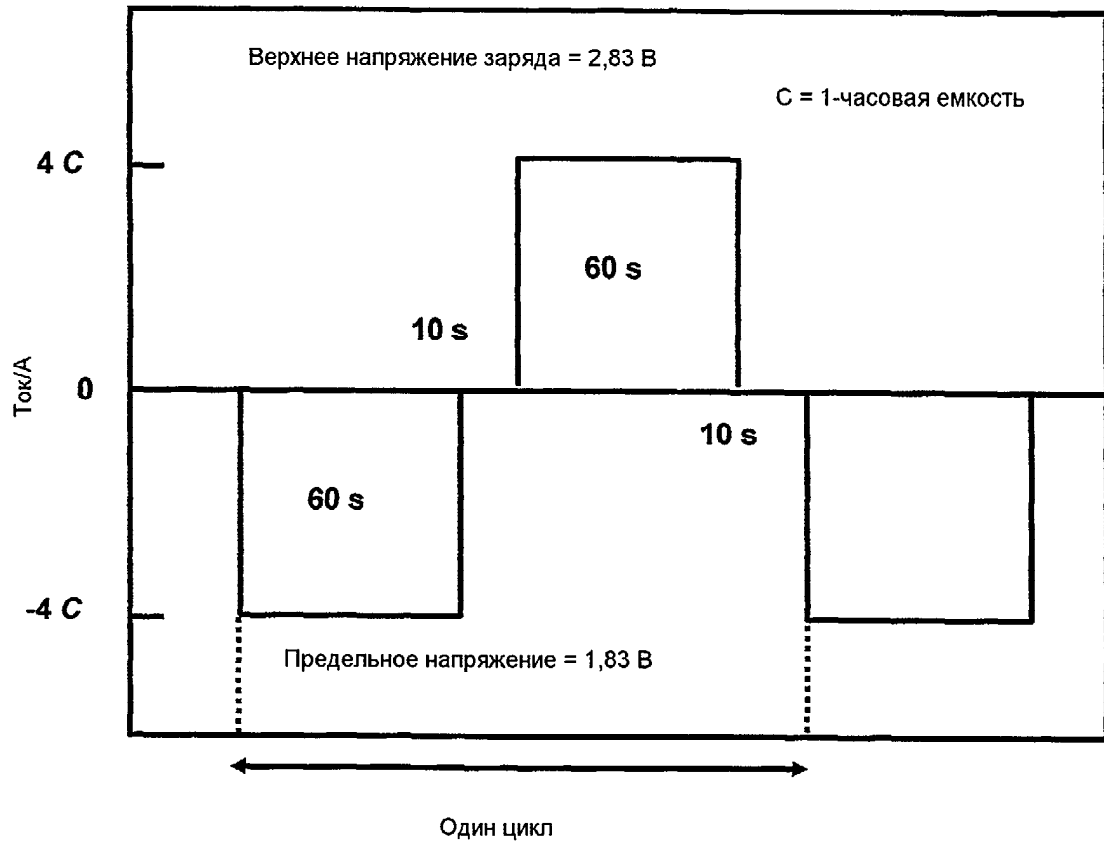
Фиг. 11



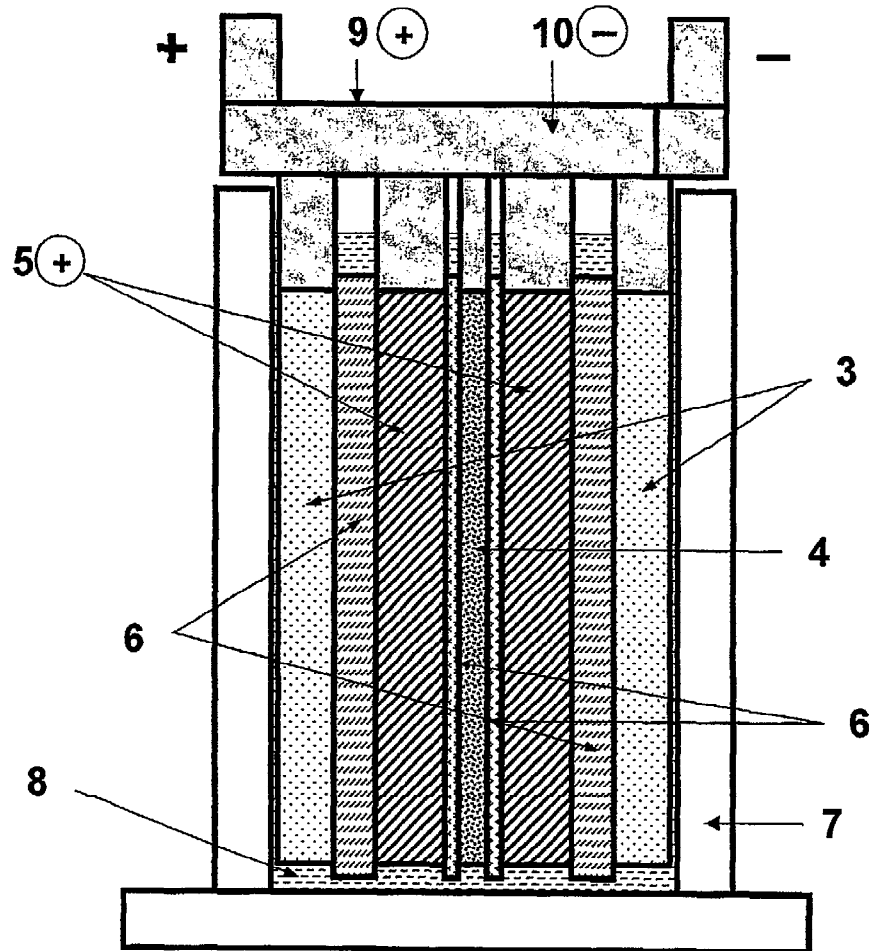
Фиг. 12



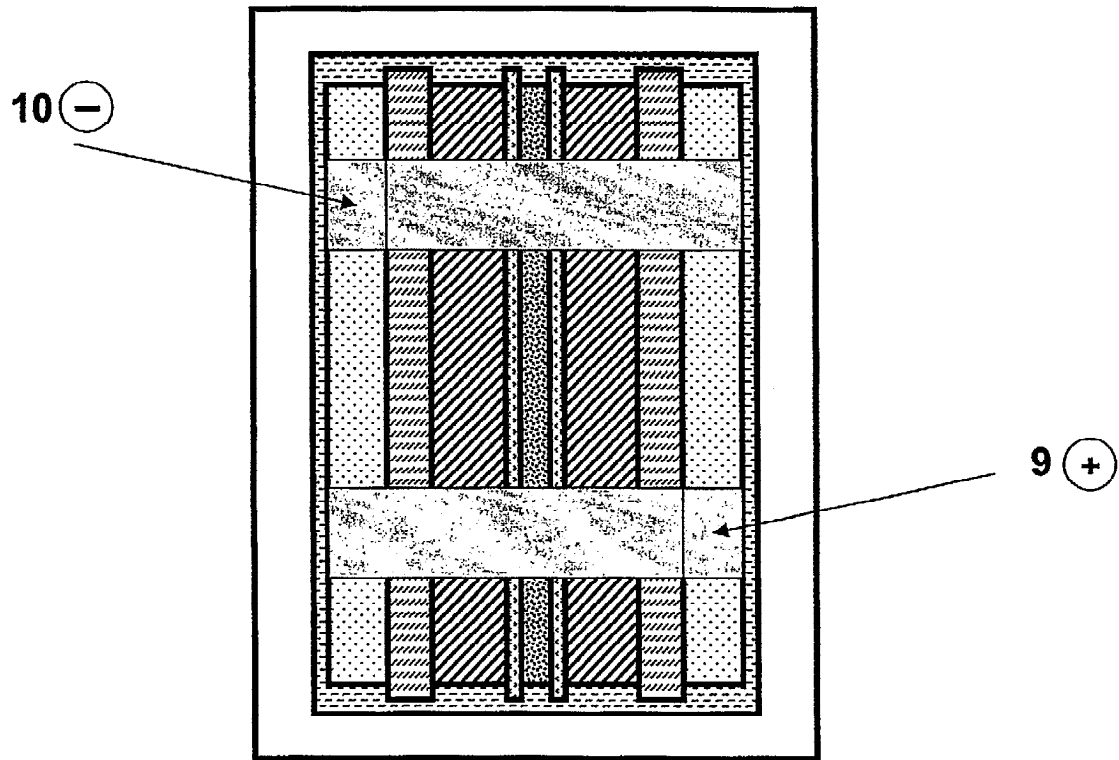
Фиг. 13



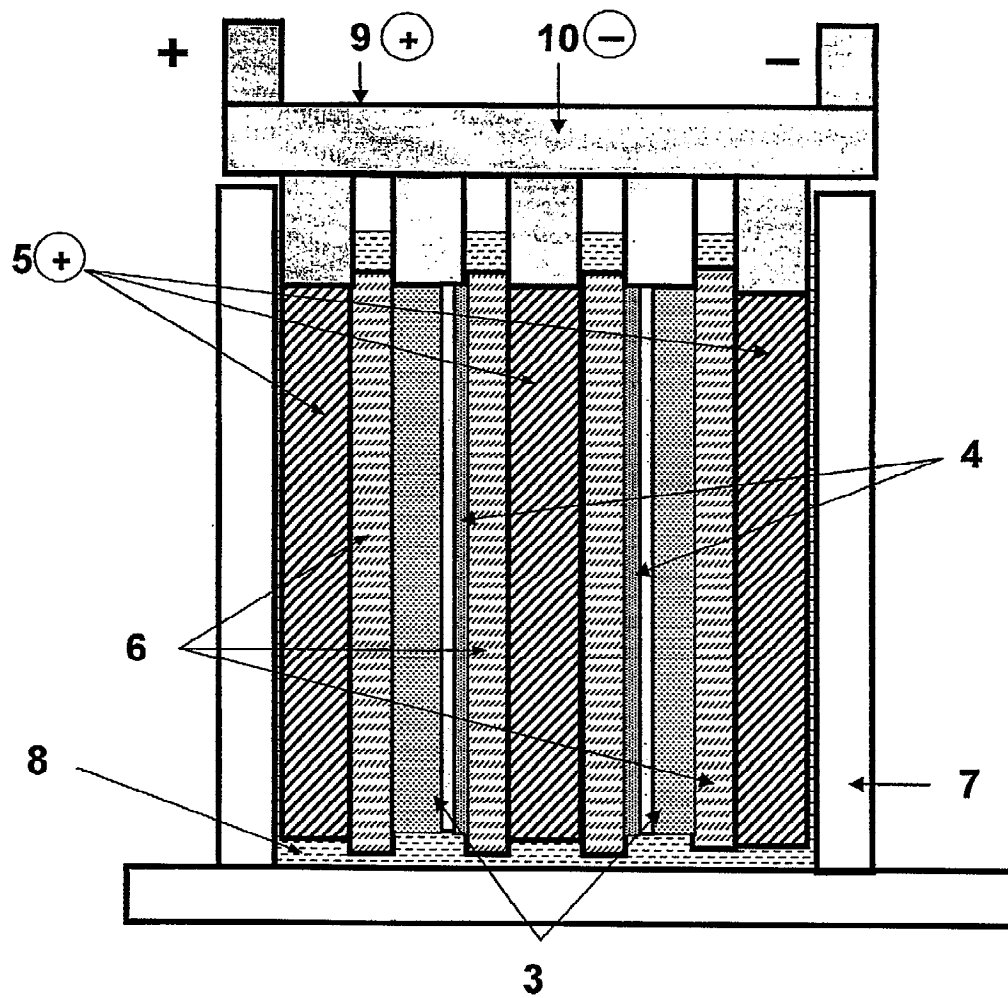
Фиг. 14



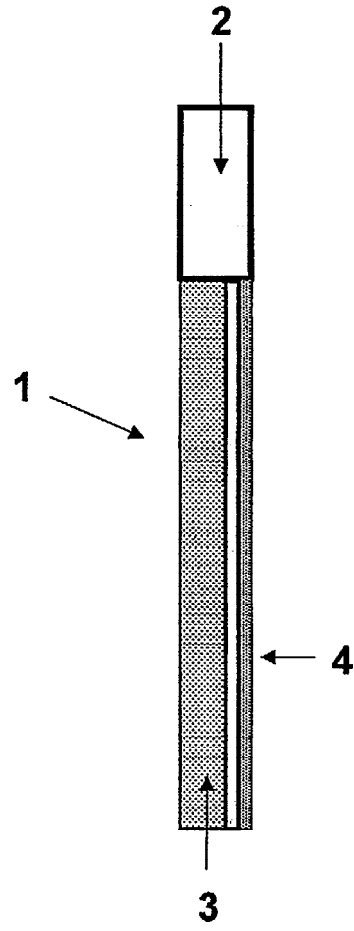
Фиг.15



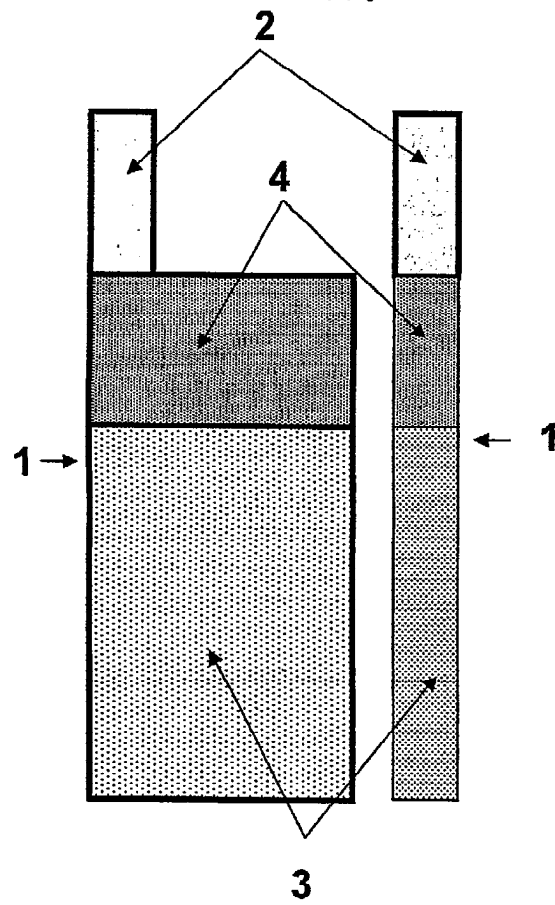
Фиг.16



3
Фиг.17

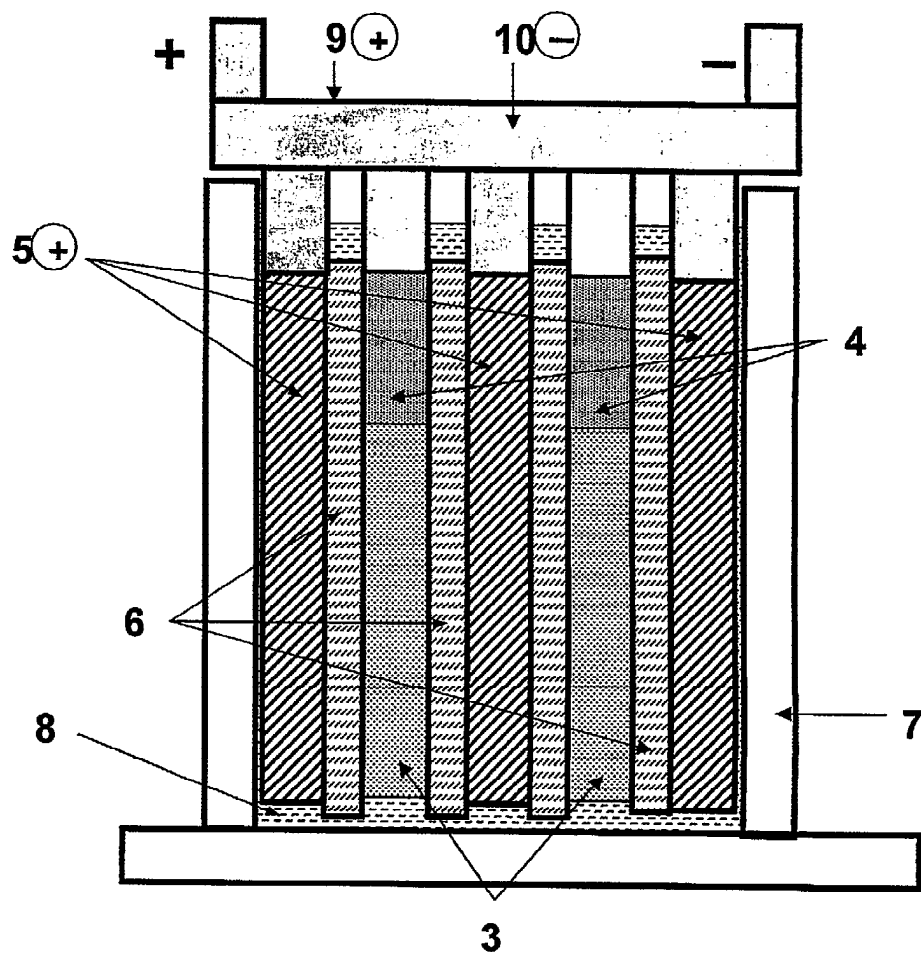


Фиг.18

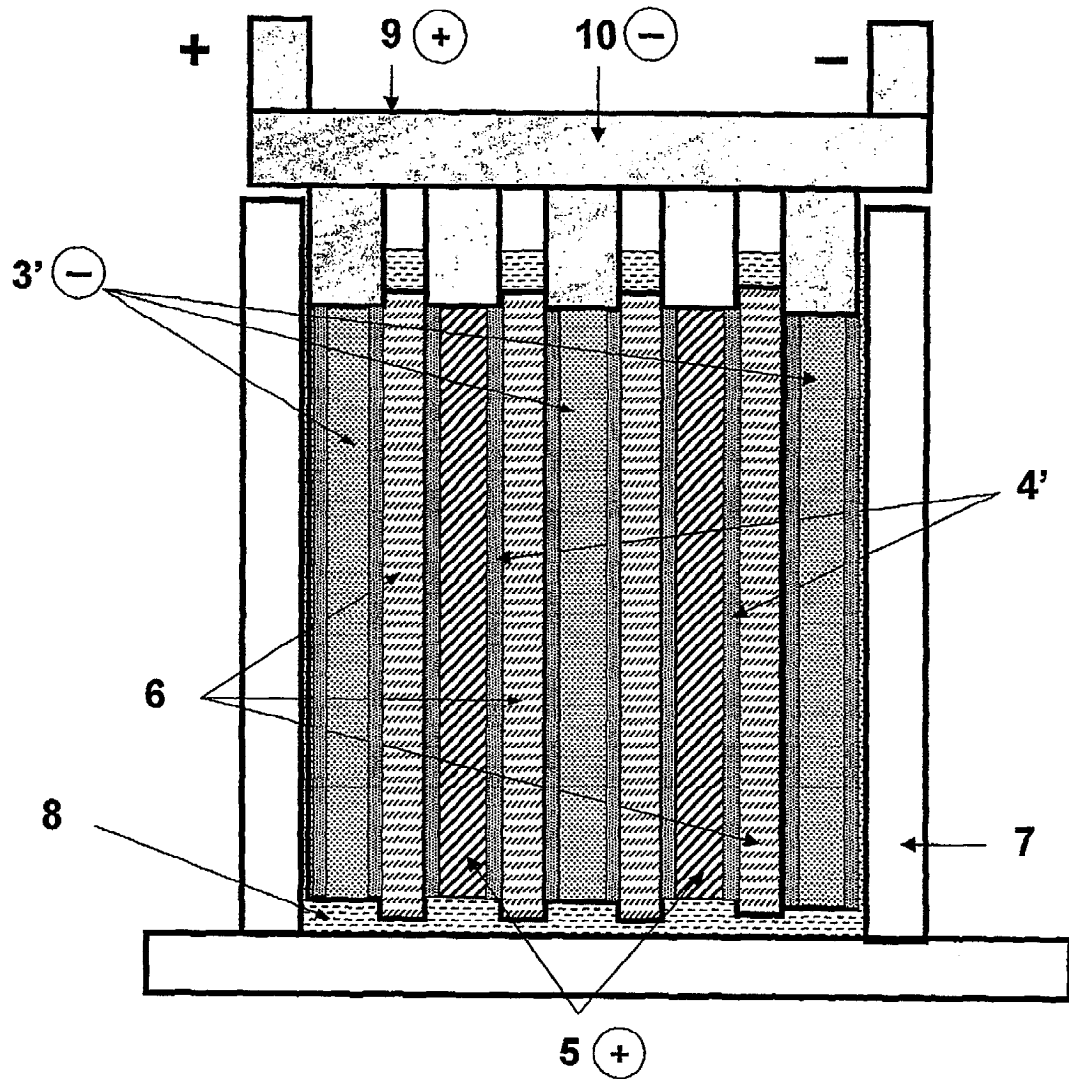


Фиг.19

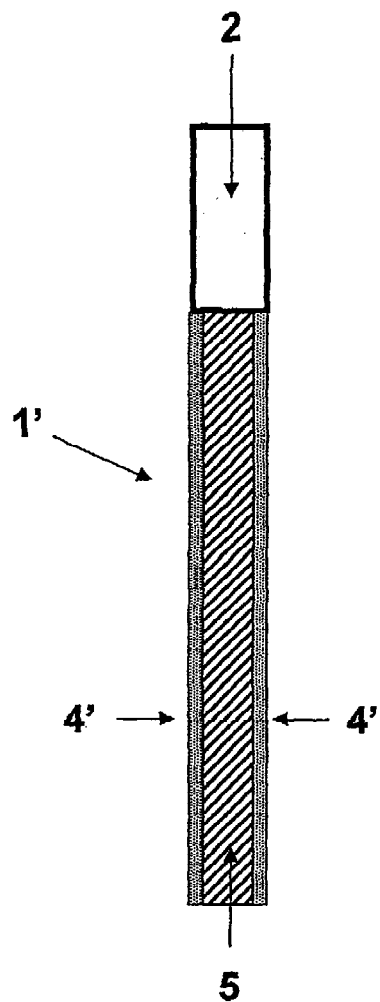
Фиг.20



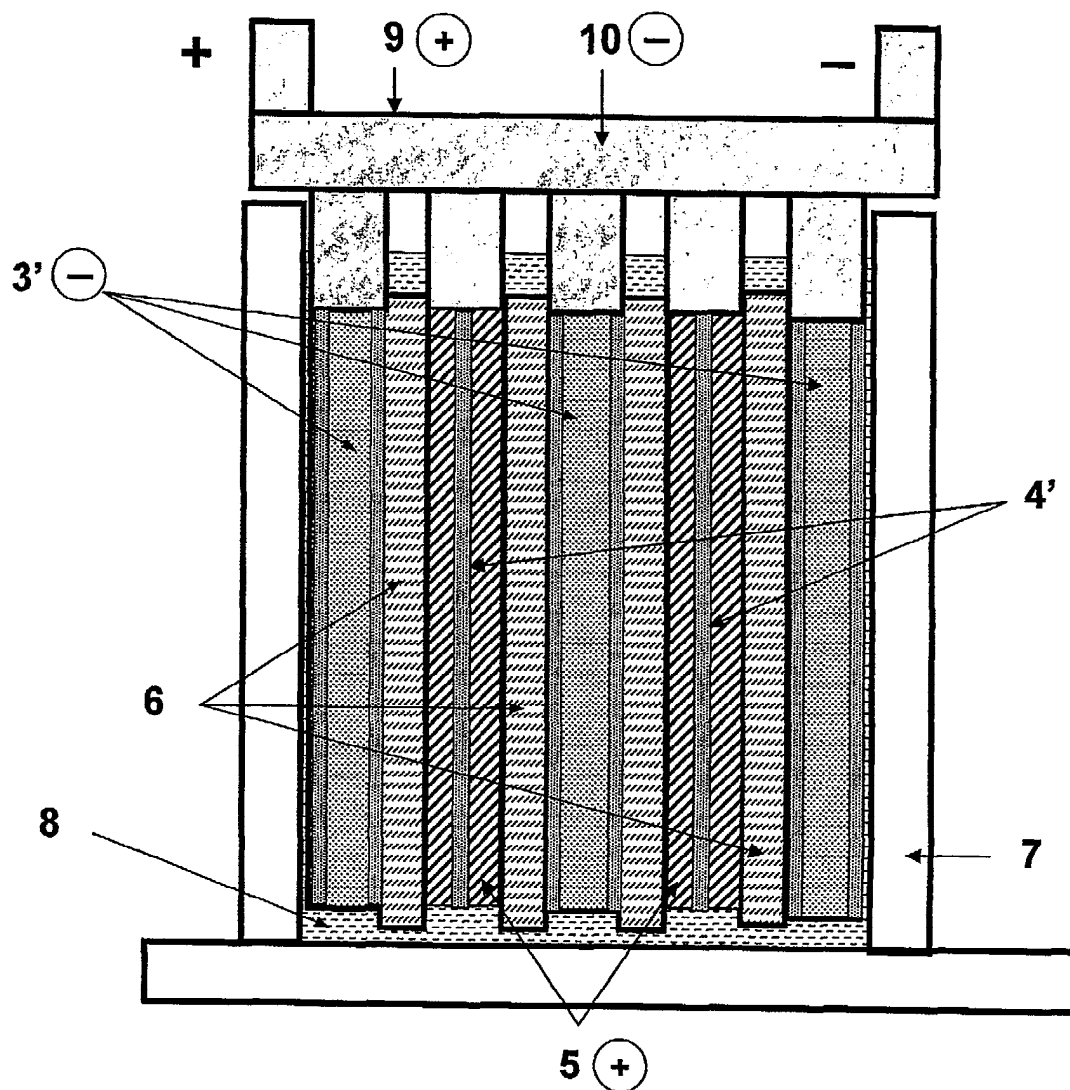
3
Фиг.21



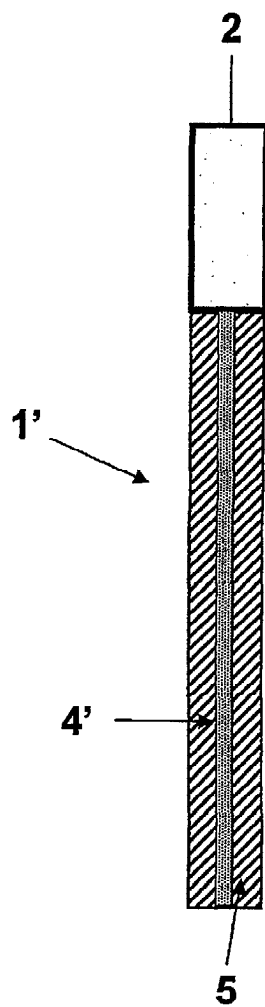
Фиг.22



Фиг.23



Фиг.24



Фиг.25