



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103765642 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280030941. 9

(22) 申请日 2012. 06. 21

(30) 优先权数据
61/500, 561 2011. 06. 23 US
61/638, 454 2012. 04. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/043538 2012. 06. 21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/177869 EN 2012. 12. 27

(73) 专利权人 分子钢筋设计有限责任公司
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 克莱夫·P·博什尼亚克
库尔特·W·斯沃格

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 彭鲲鹏

(51) Int. Cl.
H01M 4/68(2006. 01)

(56) 对比文件
US 7070753 B2, 2006. 07. 04,
CN 1505186 A, 2004. 06. 16,

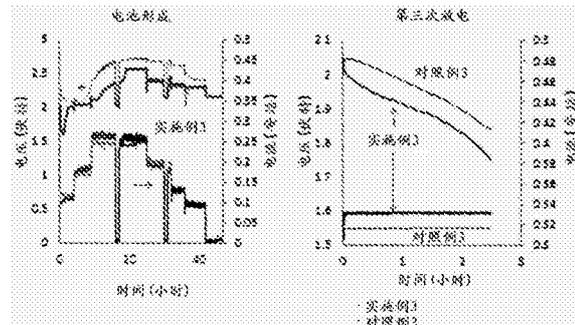
CN 101368301 A, 2009. 02. 18,
CN 101428783 A, 2009. 05. 13,
CN 101538032 A, 2009. 09. 23,
CN 101320800 A, 2008. 12. 10,
Wang Xing-hua et al..Effect of MWCNTs as additives in lead acid battery. 《Journal of Material Science &Engineering》.2007, 第25卷(第6期), 全文.
F. Aviles et al..Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization.. 《Carbon》.2009, 第47卷第2970-2975页.

审查员 李瑶

权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称
包含离散的碳纳米管的铅酸电池制剂

(57) 摘要
本发明公开了用于改善铅酸电池性能的离散的碳纳米管的组合物。还公开了用离散的碳纳米管形成铅酸电池的方法。



1. 一种用于铅酸电池构造的组合物,其包含:
多根离散的碳纳米管,所述碳纳米管不是纠缠成团的,其长径比为10至500,并且氧化水平为1wt%至15wt%;
其中所述离散的碳纳米管是端部开口的。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含至少一种表面活性剂或分散助剂,其中所述表面活性剂或分散助剂包含硫酸盐或酯部分。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含水,其中所述碳纳米管分散在水中以形成增量剂材料或电池糊料。
4. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述表面活性剂或分散助剂是选自以下的磺化聚合物:木素磺酸盐或酯、磺化聚苯乙烯及其组合。
5. 一种用于铅酸电池的电池糊料的材料,其包含:
不是纠缠成团的、长径比为10至500并且氧化水平为1wt%至15wt%的多根离散的碳纳米管;
有机材料;
无机盐;和
非纤维碳部分。
6. 根据权利要求5所述的材料,其中所述无机盐选自:硫酸钡、硫酸铅、硫酸钙和锡氧化物。
7. 根据权利要求5所述的材料,其中所述非纤维碳部分选自:炭黑、石墨和石墨烯。
8. 一种用于制备铅酸电池材料的方法,其包括步骤:
 - (a)选择长径比为10至500的离散的碳纳米管;
 - (b)选择氧化水平为按重量计1%至15%的离散的碳纳米管;
 - (c)选择具有至少一部分端部开口的管的离散的碳纳米管;
 - (d)将所述碳纳米管与液体共混以形成液体/碳纳米管混合物;
 - (e)将所述液体/碳纳米管混合物与磺化聚合物组合;
 - (f)将pH调节至期望水平;
 - (g)将所述液体/碳纳米管混合物与至少一种表面活性剂组合;
 - (h)搅拌所述液体/碳纳米管混合物至足以使所述碳纳米管分散以形成液体/分散碳纳米管的混合物的程度;
 - (i)将所述液体/分散碳纳米管的混合物与至少一种无机盐组合以形成碳纳米管/盐混合物;
 - (j)将非纤维碳部分与所述碳纳米管/盐混合物组合以形成碳纳米管/非纤维碳混合物;
 - (k)干燥所述碳纳米管/非纤维碳混合物;以及
 - (l)将所述碳纳米管/非纤维碳混合物与含铅组分混合以形成电池糊料混合物;
其中所述离散的碳纳米管不是纠缠成团的。
9. 一种电池,其包含:
根据权利要求1所述的组合物。
10. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含选自以下的导电聚合物:聚苯胺、聚亚苯基

亚乙烯基、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙炔、聚噻吩、聚苯硫醚,及其混合物、共聚物和衍生物。

11. 一种电池糊料,其包含:

根据权利要求1所述的组合物;

其中所述电池糊料与不含碳纳米管的糊料相比表现出对碳/铅电极、铅电极或碳电极的粘附性改善至少10%。

12. 一种电池,其包含:

根据权利要求1所述的组合物;

其中电池糊料在任意温度下对于给定电解质浓度表现出与不含碳纳米管的电池在相同电解质浓度和温度下相比离子传输增大10%或更多。

13. 一种用于储能装置的负电极,其包含:

集电器;

固定于所述集电器至少一面的耐腐蚀导电涂层;

包含碳颗粒和碳纳米管的片,所述碳纳米管是离散的而不是纠缠成团的、包含按重量计1%至15%的氧化物并且长径比为10至500,所述片粘附至所述耐腐蚀导电涂层;

从所述负电极一侧延伸的极耳部分;

封装所述极耳部分的包含铅或铅合金的接线片;以及

在所述接线片上方包含铅或铅合金并且封装至少一部分所述接线片的铸焊带。

14. 一种铅酸电池,其包含:

根据权利要求1所述的组合物;

其中至少一个电极包含电池糊料,所述电池糊料沿所述电池糊料厚度具有根据权利要求1所述的组合物的浓度梯度。

15. 根据权利要求14所述的铅酸电池,其中根据权利要求1所述的组合物的最高浓度在集电器的表面处或隔离器表面处。

16. 根据权利要求1所述的用于铅酸电池构造的组合物在配备有用于改善燃料效率的起止技术或者能量再生制动系统的交通工具中的用途。

17. 根据权利要求1所述的用于铅酸电池构造的组合物在不间断电源和电源平滑中的用途。

包含离散的碳纳米管的铅酸电池制剂

[0001] 本申请要求2011年6月23日提交的题为“LEAD-ACID BATTERY FORMULATIONS COMPRISING DISCRETE CARBON NANOTUBE FIBERS”的美国临时专利申请序列号61/500,561和2012年4月25日提交的题为“LEAD-ACID BATTERY FORMULATIONS COMPRISING DISCRETE CARBON NANOTUBE FIBERS”的美国临时专利申请序列号61/638,454的优先权,其各自的全部内容均通过引用并入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于制备具有离散的碳纳米管,或离散的碳纳米管与石墨烯片或经氧化的石墨烯片的混合物的铅酸电池的方法和新型组合物。

背景技术

[0003] 碳纳米管可按管中壁的数目分类为单壁、双壁和多壁。碳纳米管的每个壁可进一步分类为手性形式或非手性形式。碳纳米管目前被制造成团聚的纳米管球或束。预测在电池中使用碳纳米管和石墨烯作为增强性能添加剂对于机动车辆,一般地对于电存储具有显著的效用。然而,由于一般不能可靠地生产个体化的碳纳米管,所以阻碍了碳纳米管在这些应用中的使用。

[0004] 铅酸电池的性能目标是在指定的高倍率放电情况中使比功率(功率/单位重量,以瓦特/千克为单位测量)最大化,并且使电池寿命最大化,所述电池寿命不仅在于环境耐久性而且最重要地在于循环寿命(可充电和放电的次数)。

[0005] 腐蚀(正极板上)和硫酸盐化(负极板)二者限定了现今铅酸电池的两种关键的失效模式(failure mode)。关于腐蚀失效,该失效模式随着温度升高约70 ℉,和/或如果电池处于放电状态而开始加速。为了减轻腐蚀过程的作用,大多数电池公司将其研究集中于开发更耐腐蚀的铅合金以及减小在新制造的栅板中的机械应力的栅板制造方法。不管是哪种合金或栅板制造方法,基本所有的电池制造商都基于铅合金和栅板线横截面积来设计电池使用寿命。通常,这种设计转变为栅板厚度和对应板厚度的改变。较厚的栅板提供较长的寿命,但是通常牺牲了功率密度、成本、重量和体积。

[0006] 关于硫酸盐化失效,当铅酸电池处于开路,或者维持部分或完全放电状态一段时间时,在放电反应中形成的硫酸铅重结晶以形成低表面积更大的硫酸铅晶体,其常称为硬硫酸铅。这种低表面积的非导电硫酸铅阻断了再充电所需的导电通路。这些晶体,尤其是距离电极栅板最远的那些晶体,难以转化回充电的铅和二氧化铅活性材料。甚至是很好保养的电池也将随时间失去一些容量,原因是在每次再充电期间不完全再充电的大的硫酸铅晶体的持续生长。因为密度为6.287g/立方厘米的这些硫酸盐晶体的体积也比原始糊料大约37%,所以它们使板发生机械变形并促使材料分开。所导致的板的膨胀和变形也导致活性材料与电极分离,从而产生相当的性能损失。硫酸盐化是娱乐应用中在旺季结束时的电池储存期间的主要问题。船、摩托车、雪上汽车在其不使用(off-use)月份中休眠,并且在保持不充电下放电至0%的充电状态,导致了电池渐进的硫酸盐化。因此,电池再也不能被再充

电,被不可逆地破坏并且必须更换。

[0007] 随着使用者已开始了解到移动电话和膝上型计算机中的便携式电池产品,他们相应地变得适应于使电池下降至几乎没电,然后使其在几小时内回到满的完全充电和功率容量的方法。常规的铅酸电池由于其固有设计和活性材料应用限制,所以在应用中在每次放电事件期间移除小于约80%的额定容量时仅提供相对良好的循环寿命。当在应用中单次放电期间消耗100%的额定容量时,该类型电池的可放电和再充电的次数(即,循环寿命)显著降低。历史上使用的铅酸电池的许多新产品需要使循环寿命显著增加。最著名的实例是混合电动车辆,其在高倍率部分充电条件下运行。这是显著缩短典型铅酸电池循环寿命的惩罚性应用,因此使得汽车公司没有选择而寻求昂贵得多的镍金属氢化物电池并用锂离子电池进行实验。

[0008] 通常,铅酸电池需要显著长于便携式产品中看到的包含先进材料的竞争电池的再充电时间。铅酸电池的完全充电(例如,在电力车辆中发现的)可花费8至16个小时。在不间断电源(UPS)的情况下,快速充电速率对于确保质量性能以及降低后备设备的相关资本支出同时在最初的电池投入工作进行充电是必不可少的。

[0009] 环境条件例如振动也可导致铅酸电池退化,原因是活性材料与阴极或阳极的分离。较耐振动的电池(例如用于游船的电池)在电池内通常包括更厚的电极或特殊的减振结构。这增加了电池的重量和成本。因此,活性材料糊料增加的机械强度是高度期望的特征。

[0010] 用于生产铅酸电池的电池板的常规方法通常包括混合、固化和干燥操作,其中电池糊料中的活性材料经历用于建立化学和物理结构的化学和物理变化,并随后经历形成电池板所必需的后续机械强度。为了生产典型的电池板,按氧化铅、绒屑、水和硫酸的顺序将材料添加到工业中常见的商用糊料混合机中,然后混合成糊状稠度。绒屑组分是纤维材料,通常由聚酯、尼龙或丙烯酸类纤维构成,将其任选地添加到糊料中以增加涂浆板的机械强度。将“增量剂”组分常规地添加到由硫酸钡、炭黑和木素磺酸盐(酯)的混合物组成的负极糊料中,所述混合物添加到负极糊料中以改善电池的性能和循环寿命。在混合期间,在糊料中发生化学反应产生碱式硫酸铅,最常见的为三碱式硫酸铅。最终的糊料组合是碱式硫酸铅、未反应的一氧化铅和残余的游离铅颗粒的混合物。上糊是制作电池板的方法。将该糊料分散到工业中常见类型的商用自动裱糊机中,其以高速度将糊料施用于由铅合金构成的栅板结构。涂浆板一般在工业中常见类型的隧道式干燥机中进行表面干燥,然后堆叠成列或放置在架上。然后将堆叠的或放置在架上的板放在固化室中。在整个涂浆和固化操作中非常重要的一点是,使糊料具有足够的机械强度以避免微裂纹形成,并因此增加糊料混合物的内电阻。高的内电阻可限制放电和充电的速率,并且导致充电/放电期间的局部加热和活性物质的化学降解增加。

[0011] 为了努力降低电池的高阻抗以加速形成(第一次充电)步骤,将炭黑添加到糊料中。然而,为了使炭黑适当分散,采用了表面活性剂,但是这些表面活性剂产生了对于炭黑颗粒而言难以降低的较高的阻抗。另外,因为由于粉末的非均匀接触电阻而通常有高阻抗的区域,所以通常施加导致水电解的过电压,在阴极生成氧,然后快速使炭黑降解。特别期望具有降低铅酸电池中阻抗的装置,其可避免对于充电的过电压需求以及对于阴极更持久的导电添加剂。

发明内容

[0012] 本发明涉及包含多个离散的碳纳米管纤维的铅酸电池,所述离散的碳纳米管纤维的长径比为约10至约500,并且任选地其中所述离散的碳纳米管是端部开口的。碳纳米管纤维可包含约1wt%至约15wt%的氧化水平。多个离散的碳纳米管的混合物可包含至少一种表面活性剂或分散助剂,其包含硫酸盐(酯)部分。可将经氧化的碳纳米管和离散的碳纳米管的组合物分散在水中以制备增量剂材料和/或电池糊料。

[0013] 本发明的另外一个方面是用于铅酸电池的电池糊料的材料,其包含长径比为约10至约500,优选约25至约250的多根离散的碳纳米管;有机材料和任选地至少一种无机盐(例如硫酸钡、四碱式硫酸铅、硫酸钙或锡氧化物);以及任选地至少一种非纤维碳部分(例如石墨、石墨烯、石墨烯片、官能化石墨烯、经氧化的或含氧石墨烯或者炭黑)。有机材料可包括磺化聚合物,优选选自包括但不限于以下的磺化聚合物的一种:木素磺酸盐(酯)、磺化聚苯乙烯或其磺化聚合物的组合物。

[0014] 本发明的又一个方面是形成铅酸电池的方法,其包括步骤:a)选择长径比为约10至500的离散的碳纳米管纤维,b)选择氧化水平为1wt%至15wt%的离散的碳纳米管纤维,c)选择至少一部分为端部开口的管的离散的碳纳米管,d)将纤维与液体共混以形成液体/纤维混合物,d)任选地将液体/纤维混合物与磺化聚合物组合,f)任选地将pH调节至期望水平,g)任选地将液体/纤维混合物与至少一种表面活性剂组合,h)搅拌液体/纤维混合物至足以使纤维分散以形成液体/经分散的纤维混合物的程度,i)任选地将液体/经分散的纤维混合物与至少一种无机盐组合,j)任选地组合至少一种非纤维碳部分,k)任选地干燥分散的纤维混合物,以及l)将分散碳纳米管纤维/复合混合物与含铅组分组合以形成电池糊料混合物。搅拌步骤h)优选通过超声进行。

[0015] 本发明的再一个方面是可与至少一种导电聚合物组合或者涂覆有至少一种导电聚合物的碳纳米管纤维,所述导电聚合物优选是选自以下的一种:聚苯胺、聚亚苯基亚乙烯基、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙炔、聚噻吩、聚苯硫醚,其共混物、共聚物和衍生物。

[0016] 本发明的一个实施方案是具有包含离散的碳纳米管纤维的至少一个层的电池。

[0017] 本发明的另外一个实施方案是包含离散的碳纳米管的电池糊料,其与不含碳纳米管的那些糊料相比表现出对电极(例如,碳/铅和其他铅或碳型电极)的粘附性改善至少10%。

[0018] 本发明的又一个实施方案是包含离散的碳纳米管的电池,其在任意温度下对于给定电解质浓度表现出与不含碳纳米管的那些电池在相同电解质浓度和温度下相比离子传输增大至少10%。

[0019] 本发明的再一个实施方案是用于储能装置的负电极,其包括:集电器;固定于集电器至少一面的耐腐蚀导电涂层;包含碳颗粒和碳纳米管纤维的片,所述碳纳米管纤维包含1wt%至15wt%的氧化物并且长径比为约10至约500,所述片粘附于耐腐蚀导电涂层;从所述负电极一侧延伸的极耳部分;封装极耳部分的包含铅或铅合金的任选的接线片;以及在接线片上方包含铅或铅合金并且封装至少一部分接线片的任选的铸焊(cast-on)带。

[0020] 本发明的另一个方面是铅酸电池,其中至少一种电极电池糊料沿糊料厚度具有离散的碳纳米管的浓度梯度,任选地在集电器表面处或隔离件表面处具有最高的材料浓度。

[0021] 本发明的又一个方面是包含离散的碳纳米管的铅酸电池,其可用于配备有用于改善燃料效率的起止技术或能量再生制动系统的车辆。另外,它们可用于不间断电源和电源平滑。

附图说明

[0022] 图1示出了根据本发明具有碳纳米管的铅酸电池(实施例3)和根据本发明不具有碳纳米管的铅酸电池(对照例3)在恒定安培数下的充电曲线。

[0023] 图2示出了根据本发明具有碳纳米管的铅酸电池(实施例3)和根据本发明不具有碳纳米管的铅酸电池(对照例3)在恒定电压下的充电曲线。

[0024] 图3示出了实施例3的干燥阳极材料在14个充电和放电循环之后的电子显微照片。

[0025] 图4示出了实施例3的干燥阴极材料在14个充电和放电循环之后的电子显微照片。

具体实施方式

[0026] 在以下描述中叙述了某些细节(例如具体的量、尺寸等),以便提供对本文中所公开的实施方案的透彻理解。但是,对于本领域普通技术人员显而易见的是,本公开可在没有这些具体细节的情况下实施。在许多情况下,由于关于这些考虑等的细节对于获得本公开的全面理解而言不是必须的并且在相关领域普通技术人员的技能范围内,所以省略了这样的细节。

[0027] 虽然本文中使用的的大多数术语是本领域普通技术人员知道的,但是应理解,当没有明确定义时,术语应理解为采用本领域普通技术人员目前承认的意思。在术语的构成使得其无意义或基本无意义的情况下,定义应摘录自韦氏词典(Webster's Dictionary)2009年第3版。定义和/或解释不应从相关或不相关的其他专利申请、专利或公开并入,本说明书中有明确指出或者如果这样的并入对于保持有效性是必要的除外。长径比是长度除以直径(L/D)的比率,其中对于长度和直径所选择的单位相同,因此当以比率表示时约去了单位,使得长径比为无单位数字。

[0028] 对于汽车正极板糊料混合物,混合物实例中硫酸的比重优选为约1.400,并且糊料密度通常在约4.15至4.27g/立方厘米的范围中。对于汽车负极板糊料混合物,硫酸的比重优选为约1.400,并且糊料密度通常在约4.27至4.39g/立方厘米的范围中。对于工业正极板糊料混合物,硫酸的比重优选为约1.400,并且糊料密度通常在约4.33至4.45g/立方厘米的范围中。对于工业负极板糊料混合物,硫酸的比重优选为约1.400,并且糊料密度通常在约4.45至4.57g/立方厘米的范围中。糊料密度是糊料组成的度量,并且也是其对于通过商业糊料混合机涂浆的适合性的度量。“绒屑”组分是纤维材料,通常由聚酯、尼龙或丙烯酸类纤维构成,将其任选地添加到糊料中以增加涂浆板的机械强度。“增量剂”组分常规地是硫酸钡、炭黑和木素磺酸盐(酯)的混合物,将其添加到负极板中以改善负极板的性能和寿命。

[0029] 在多个实施方案中,公开了多个碳纳米管,包括单壁、双壁或多壁碳纳米管纤维,其长径比为约10至约500,优选约60至约200,并且氧化水平为约1wt%至约15wt%,优选约2wt%至约10wt%。氧化水平定义为按与碳纳米管共价键合的含氧物质重量计的量。用于测定碳纳米管上含氧物质重量百分比的热重分析方法包括取约5mg干燥的经氧化的碳纳米管并在干燥氮气气氛下以5°C/分钟由室温加热至1000°C。200°C至600°C的重量百分比损失被认

为是含氧物质的重量百分比损失。也可使用傅里叶变换红外光谱FTIR特别地在 1730cm^{-1} 至 1680cm^{-1} 的波长范围下,或者通过使用能量散射x射线测量来量化含氧物质。

[0030] 碳纳米管纤维可具有包含羧酸或衍生的含羰基物质的氧化物物质,并且是基本离散的单根纤维,而不是纠缠成团。衍生的羰基物质可包括酮、季胺、酰胺、酯、酰卤、单价金属盐等。

[0031] 用于制备离散的经氧化的碳纳米管的说明性方法如下:将3升硫酸(97%硫酸和3%水)和1升浓硝酸(包含70%硝酸和3%水)添加到装备有超声仪和搅拌器的10升温度控制反应容器中。将40克非离散的碳纳米管(来自CNano corporation的为Flowtube9000级)装载到反应容器中,同时搅拌酸混合物并使温度维持在 30°C 。超声发生器功率设定在130至150瓦特并且反应持续3小时。3小时后将粘稠溶液转移至具有5微米滤网的过滤器,并通过使用100psi压力过滤移除大部分酸混合物。滤饼用约4升去离子水清洗一次,然后用pH大于9的4升氢氧化铵溶液清洗一次,然后用4升去离子水再清洗约两次。最终清洗物的所得pH为4.5。将滤饼的小样品在真空下在 100°C 下干燥4小时并且如前所述进行热重分析。纤维上氧化物物质的量是8wt%并且通过扫描电子显微镜确定的平均长径比为60。

[0032] 将润湿形式的离散的氧化碳纳米管(CNT)添加到水中以形成1wt%的浓度,并使用氢氧化铵将pH调节至9。以氧化碳纳米管质量1.5倍的浓度添加十二烷基苯磺酸钠。对溶液进行超声同时搅拌直至CNT完全分散在溶液中。对于 $2.5 \times 10^{-5}\text{g CNT/ml}$ 的浓度,当在500nm下的UV吸收高于1.2个吸收单元时,定义为单个管的充分分散。

[0033] 用于制备离散的碳纳米管/石墨烯组合物的说明性方法如下:将3升硫酸(97%硫酸和3%水)和1升浓硝酸(包含70%硝酸和30%水)添加到装备有超声仪和搅拌器的10升温度控制反应容器中。将20克非离散的碳纳米管(来自CNano corporation的为Flowtube9000级)和20克经膨胀的石墨(得自于Rice University,Houston.Texas,USA)装载到反应容器中,同时搅拌酸混合物并使温度维持在 25°C 。超声仪功率设定在130至150瓦特并且反应持续3小时。3小时后将粘稠溶液转移至具有5微米滤网的过滤器,并通过使用约100psi压力过滤移除大部分酸混合物。滤饼用4升去离子水清洗一次,然后用pH>9的4升氢氧化铵溶液清洗一次,然后用4升去离子水清洗两次或更多次。最终清洗物的所得pH>4.5。电子显微照片将示出散布有碳纳米管的石墨烯片。

[0034] 阴极或负极活性材料,糊料

[0035] 对照例1.将79.3克Massicot(氧化铅(II))与0.634克硫酸钠和0.793克增量剂材料(Hammond,631级)混合。将9.28克水与0.397克Teflon乳液(Du Pont,20级)组合并添加到含Massicot的混合物中。然后在混合同时缓慢添加17.08克硫酸(比重1.4),将温度维持在 49°C 与 54°C 之间。使混合物完全混合。糊料的密度为63.2g/立方英寸。

[0036] 实施例1

[0037] 如对照例1制备了负极活性糊料材料,不同之处在于增量剂材料包含如下制成的离散的碳纳米管。将包含木素磺酸盐(酯)、硫酸钡和炭黑的10克Hammond增量剂631添加到200立方厘米去离子水中。添加氧化至约6wt%的0.25克碳纳米管,然后在超声仪浴中超声30分钟。然后干燥包含碳纳米管的混合物以得到自由流动的粉末。

[0038] 阳极或正极活性材料,糊料

[0039] 对照例2.将75.7克铅丹(四氧化铅(III))与0.6056克硫酸钠混合。将14.83克水与

0.389克Teflon乳液(Du Pont, K20级)组合并添加到含Massicot的混合物中。然后在混合同时缓慢添加15克硫酸(比重1.4),将温度维持在49°C与54°C之间。使混合物完全混合。糊料的密度为60.78g/立方英寸。

[0040] 实施例2

[0041] 通过分别用负极糊料和正极糊料均匀涂覆铅阴极和阳极膜,散布玻璃纤维毡(matt),然后填充比重1.12的硫酸,构造了单电池单元。负极糊料具有按初始氧化铅计0.05wt%的碳纳米管。

[0042] 对照例3.通过分别用负极糊料和正极糊料均匀涂覆铅阴极和阳极膜,散布玻璃纤维毡,然后填充比重1.12的硫酸,构造了单电池单元。负极糊料不包含碳纳米管。

[0043] 测定对照例3的单元的内电阻为100欧姆。测定包含离散的碳纳米管的实施例2的单元的内电阻为50欧姆。

[0044] 实施例3

[0045] 通过分别用负极糊料和正极糊料均匀涂覆铅阴极和阳极膜,散布玻璃纤维毡,然后填充比重1.12的硫酸,构造了单电池单元。正极糊料和负极糊料具有按初始氧化铅计0.16wt%的碳纳米管。观察到与对照3相比,实施例3的糊料更容易操纵并且转移至铅集电器板而没有破裂。

[0046] 图1示出了对于对照例3和实施例3的典型电流限制的第一次充电循环。虽然在每种情况下的电流曲线相同,但是实施例3的电压较低,证明本发明具有碳纳米管的实施例3的阻抗比对照例3更低。而且,与对照例3相比,实施例3避免了产生水电解的过电压。另外,在图1中以使电池在3小时中完全放电的速率放电中看到的,看到与对照例相比,实施例表现出较低电压但较高电流的益处。

[0047] 图2示出了使实施例3和对照例3在两步中在恒定电压下充电的结果。2小时后将电压升高至2.3伏特。实施例3能够吸收比对照例3高得多的电流并且可完全充电。放电时,实施例3给出期望的放电曲线而对照例3却被认为是失败的。实施例3的结果被认为与导电性增强得多并且更均匀的糊料相一致。

[0048] 图3示出了实施例3的干燥阳极材料在14次充电和放电后的电子显微照片。在第14次放电时,其被放电至1.75伏特,即没有完全放电,因此存在两种晶体类型,铅和硫酸铅,如图3所说明的。看到本发明的碳纳米管非常好地散布在铅颗粒之间。看到硫酸铅晶体结合到本发明的碳纳米管中。

[0049] 图4示出了实施例3的干燥阴极材料在14次充电和放电后的电子显微照片。在第14次放电时,其被放电至1.75伏特,即没有完全放电,因此存在两种晶体类型,二氧化铅和硫酸铅,如图4所说明的。看到本发明的碳纳米管结合到二氧化铅和硫酸铅晶体中。这说明碳表面受二氧化铅或硫酸铅保护,并因此期望如果通过过电压发生电解时不易于被氧化侵蚀。

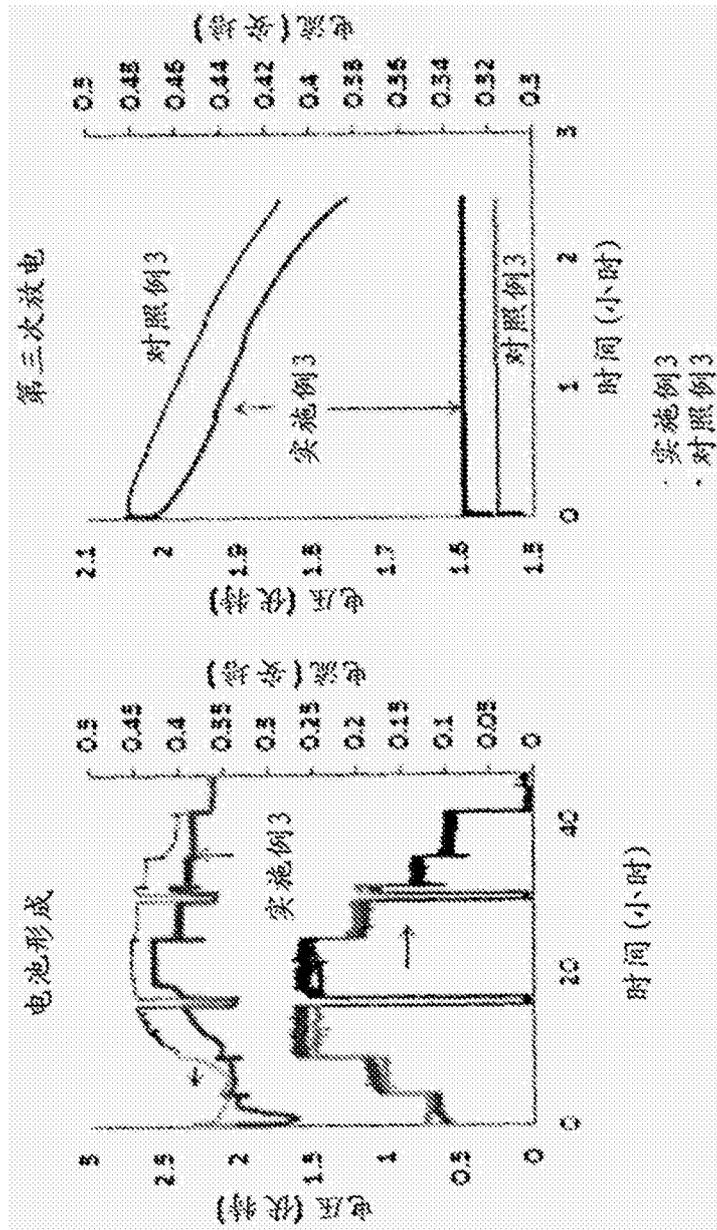


图1

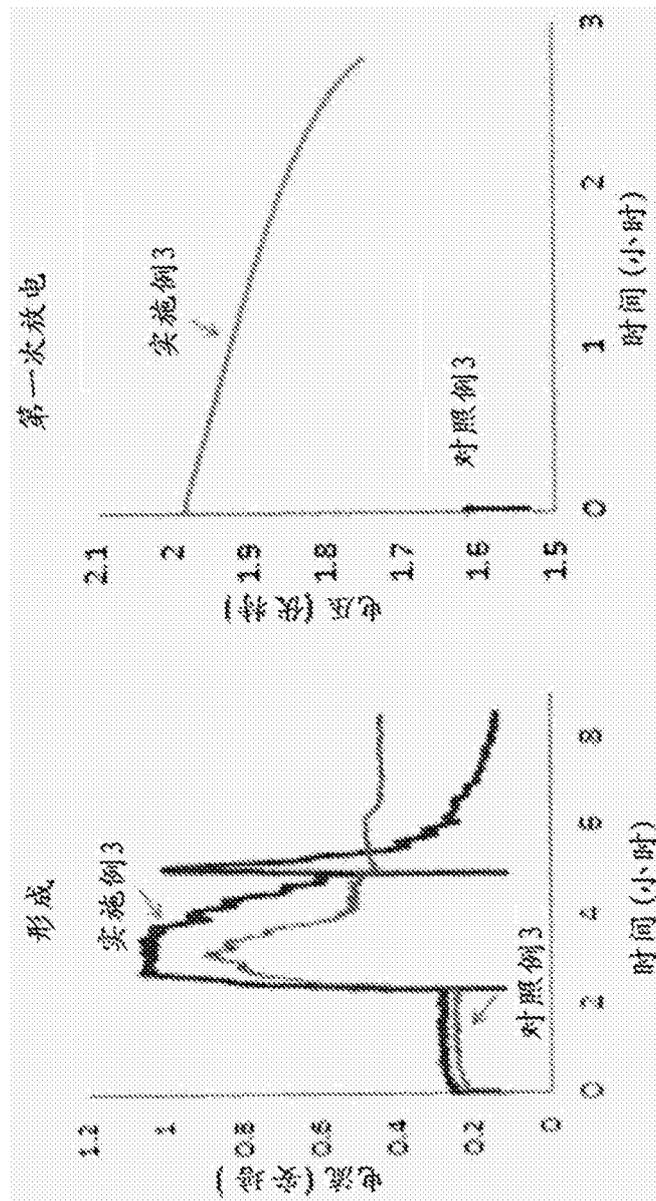


图2

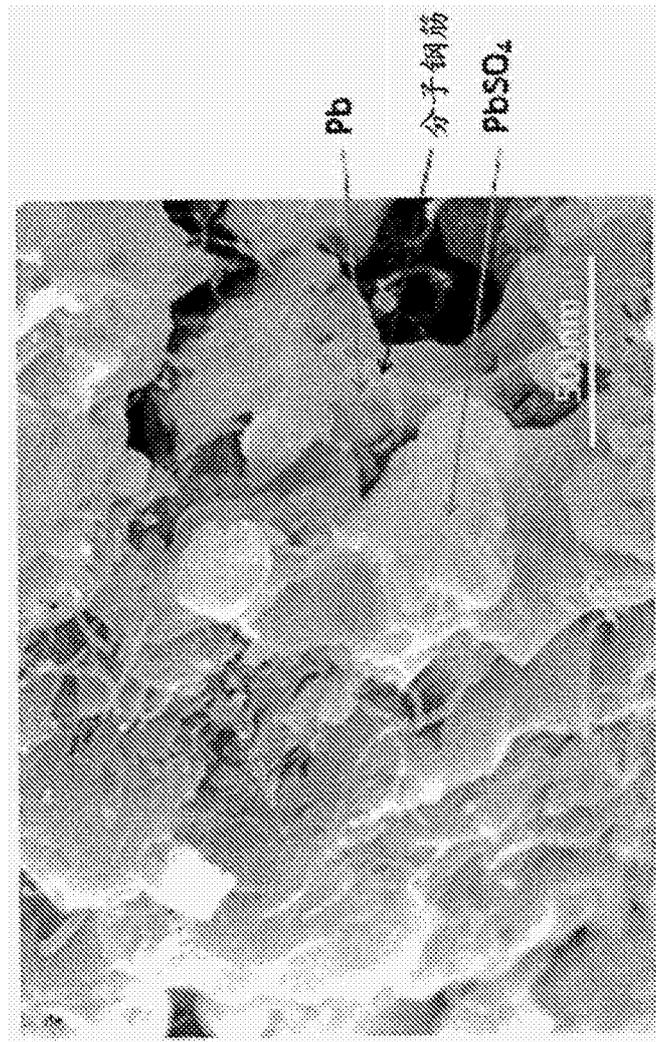


图3

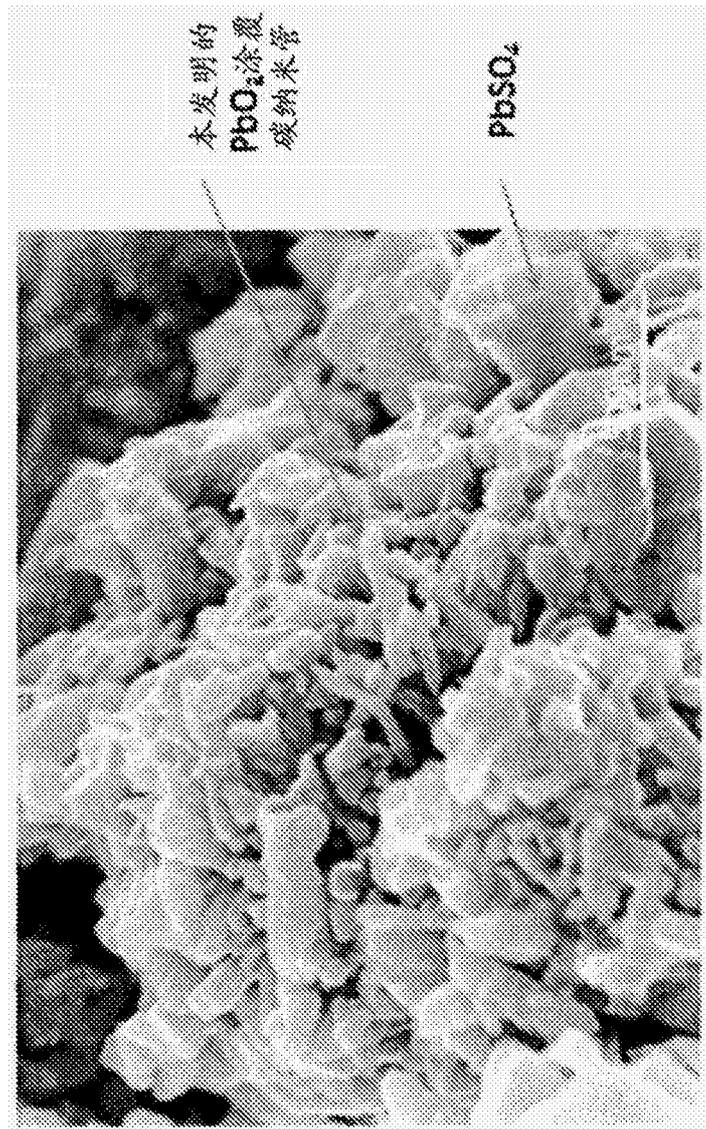


图4