



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012111221/07, 26.08.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.08.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.08.2009 JP 2009-196200

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2013 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 20.11.2014 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2008070914 A1, 19.06.2008. WO 2008113133 A1, 25.09.2008. JP 2008047452 A, 28.02.2008. US 2007042253 A1, 22.02.2007. RU 2325007 C2, 20.05.2008. RU 2342744 C1, 27.12.2008. RU 2335831 C2, 10.10.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.03.2012

(86) Заявка РСТ:
JP 2010/064985 (26.08.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/025058 (03.03.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФУРУКАВА Дзун (JP),
МОММА Дайсукэ (JP),
ТАКАДА Тосимити (JP),
АКАСАКА Юити (JP),
СИБАТА Сатоси (JP),
ЛАМ Триу Лан (AU),
ЛАУИ Розали (AU),
ХЭЙГ Найджел Питер (AU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГИБРИДНОЙ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ПЛАСТИНЫ ДЛЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОЙ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ И СВИНЦОВО-КИСЛОТНАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ

(57) Реферат:

Предложен способ изготовления композитной отрицательной конденсаторной пластины для использования в свинцово-кислотной аккумуляторной батарее. Повышение разрядных характеристик батареи при низкой температуре и высокоскоростных зарядно-разрядных характеристик под действием различных условий возникновения прерывания (PSOC), является техническим результатом заявленного изобретения. В описанном способе углеродная

смесь формируется в виде листа, причем упомянутая углеродная смесь содержит два типа углеродных материалов и, по меньшей мере, связующее вещество, смешанные вместе. Два типа углеродных материалов представляют собой первый углеродный материал, который является электропроводным, и второй углеродный материал, который имеет емкость и/или псевдоемкость. Затем композитную отрицательную конденсаторную пластину

изготавливают посредством связывания под давлением листа, изготовленного из углеродной смеси, с поверхностью влажной пластины, заполненной активным материалом отрицательного электрода. Свинцово-кислотная

батарея, снабженная описанной композитной отрицательной конденсаторной пластиной, имеет улучшенные характеристики разрядки. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 7 табл., 32 пр.

R U 2 5 3 3 2 0 7 C 2

R U 2 5 3 3 2 0 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 533 207** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

H01M 4/14 (2006.01)

H01G 11/38 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012111221/07, 26.08.2010

(24) Effective date for property rights:
26.08.2010

Priority:

(30) Convention priority:
27.08.2009 JP 2009-196200

(43) Application published: 10.10.2013 Bull. № 28

(45) Date of publication: 20.11.2014 Bull. № 32

(85) Commencement of national phase: 27.03.2012

(86) PCT application:
JP 2010/064985 (26.08.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/025058 (03.03.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

**FURUKAVA Dzun (JP),
MOMMA Dajsuke (JP),
TAKADA Tosimiti (JP),
AKASAKA Juiti (JP),
SIBATA Satoshi (JP),
LAM Triu Lan (AU),
LAUI Rozali (AU),
KhEhJG Najdzhel Piter (AU)**

(73) Proprietor(s):

**DZE FURUKAVA BEhTTERI KO., LTD. (JP),
KOMMONVELT SAJENTIFIK EhND
INDASTRIAL RISERCh ORGANIZEJShN
(AU)**

(54) METHOD FOR MANUFACTURING OF HYBRID NEGATIVE PLATE FOR LEAD-ACID BATTERY AND LEAD-ACID BATTERY

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention suggests the method for manufacturing of hybrid negative plate used in the lead-acid battery. Technical result if the claimed invention lies in improvement of the battery discharge characteristics at low temperature and high-speed charge and discharge characteristics under different tripping conditions (PSOC). In the described method carbon mixture is shaped as a sheet, at that the above mixture contains two types of carbon materials and at least binding material mixed together. The two types of

carbon materials are represented by the first carbon material, which is electroconductive, and the second carbon material having capacity and/or pseudo-capacity. Then the composite negative capacitor plate is made by binding under pressure of the sheet made of the carbon mixture with surface of a wet plate filled by active material of the negative electrode.

EFFECT: lead-acid battery equipped with the above composite capacitor plate has advanced discharge characteristics.

7 cl, 7 tbl, 32 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к гибридной отрицательной пластине, сконструированной так, что поверхность отрицательной пластины покрыта пористой углеродной смесью, полученной посредством смешивания двух типов углеродных материалов, состоящей из первого углеродного материала, имеющего электропроводность, и второго углеродного материала, имеющего емкостные характеристики конденсатора и/или емкостные характеристики псевдоконденсатора, и, по меньшей мере, связующего вещества, и к свинцово-кислотной аккумуляторной батарее, снабженной гибридной отрицательной пластиной.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В Национальной публикации № 2007-506230 переведенной Японской версии предлагается изобретение, в котором гибридная отрицательная пластина для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи изготавливается посредством покрытия поверхности отрицательной пластины, а именно, пластины, заполненной активным материалом свинца, слоем пористой углеродной смеси, сформированным посредством нанесения углеродной смеси, полученной посредством смешивания, по меньшей мере, двух типов углеродных материалов, выбранных из первого углеродного материала, имеющего электропроводность, и второго углеродного материала, имеющего емкостные характеристики конденсатора и/или емкостные характеристики псевдоконденсатора, и, по меньшей мере, связующего вещества на отрицательную пластину, а затем сушки, может значительно увеличить количество циклов зарядки-разрядки батареи, благодаря функционированию ее конденсатора даже при повторении зарядки-разрядки с высокой скоростью по действием различных условий возникновения прерываний (PSOC).

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

Патентная ссылка

Патентная ссылка 1: Национальная публикация № 2007-506230 Японской переведенной версии.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Упомянутое выше изобретение конкретно представляет собой способ изготовления гибридной отрицательной пластины посредством нанесения упомянутой выше углеродной смеси в виде пасты на поверхность пластины, заполненной активным материалом свинца, с последующей ее сушкой, с формированием на ней слоя пористой углеродной смеси.

В таком случае, когда отрицательная пластина покрывается углеродной смесью для изготовления гибридной отрицательной пластины, отрицательная пластина, полученная посредством заполнения решетчатой подложки токоприемника отрицательным активным материалом, содержит много влаги и является мягкой, и по этой причине, если ее поверхность покрывается пастообразной углеродной смесью с использованием шпателя, тогда возникает неудобство в том, что активный материал частично соскребается или нанесенная углеродная смесь частично отшелушивается после сушки, поскольку ее склеивание с отрицательной пластиной является плохим. Соответственно, для предотвращения неудобств, после того как упомянутая выше влажная отрицательная пластина должна быть выдержана для получения выдержанной пластины или должна быть высушена для получения высушенной отрицательной пластины подобно сухой заряженной пластине, на ее поверхность должна наноситься пастообразная углеродная смесь. В этом случае, относительно способов нанесения покрытия, рассматривается способ нанесения углеродной смеси в виде либо пасты, либо суспензии на поверхность высушенной отрицательной пластины с использованием шпателя или чего-либо

подобного, способ нанесения ее на пластину с использованием кисти, способ печати или что-либо подобное. Однако когда используется любой из этих способов нанесения покрытия, необходимым является этап повторной сушки после нанесения покрытия, и по этой причине возникает та проблема, что операция изготовления гибридной отрицательной пластины становится неэффективной.

Дополнительно, даже в случае непрерывного изготовления отрицательных пластин в непрерывной системе заливки или растяжения, непрерывные отрицательные электроды сначала разрезаются, выдерживаются и сушатся один за другим, а затем покрываются углеродной смесью, так что эффективность работы заметно понижается.

Кроме того, если поверхность отрицательной пластины в высушенном состоянии покрывается углеродной смесью, тогда образуется слой покрытия из плотной углеродной смеси, и этот слой часто затрудняет движение электролитического раствора к отрицательной пластине, которая располагается под слоем покрытия, и соответственно, рабочие характеристики разрядки понижаются.

Принимая во внимание современный уровень техники, упомянутый выше, настоящее изобретение предназначается для решения проблем обычного изобретения современного уровня техники и для создания способа изготовления гибридной отрицательной пластины, который может упростить этап изготовления и улучшить эффективность изготовления, и представляет собой свинцово-кислотную аккумуляторную батарею, снабженную гибридной отрицательной пластиной, у которой улучшены характеристики батареи.

Настоящее изобретение представляет собой, как описано в п.1 формулы изобретения, способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, изготовленной посредством нанесения на поверхность отрицательной пластины, заполненной активным материалом, углеродной смеси, которую получают посредством смешивания двух типов углеродных материалов, состоящей из первого углеродного материала, имеющего электропроводность, и второго углеродного материала, обеспечивающего емкостные характеристики конденсатора и/или емкостные характеристики псевдоконденсатора, и, по меньшей мере, связующего вещества, причем лист из углеродной смеси, полученный посредством формирования углеродной смеси в виде листа, приклеивают под давлением, по меньшей мере, к части поверхности отрицательного активного материала во влажном состоянии, а затем сушат.

Настоящее изобретение, как описано в п. 2 или 3 формулы изобретения, отличается тем, что лист из углеродной смеси формируется в виде листа посредством способа формирования экструзией или способа нанесения покрытия из углеродной смеси, или он получается посредством переноса пористого листа, который должен формироваться на нем, в виде листа.

Кроме того, настоящее изобретение, как описано в п.4 формулы изобретения, отличается тем, что углеродная смесь формируется в виде листа, а затем прессуется.

Кроме того, настоящее изобретение, как описано в п.5 или 6 формулы изобретения, отличается тем, что, по меньшей мере, один порошок, выбранный из группы, состоящей из порошка цинка, порошка камфары, порошка нафталина и порошка алюминия, добавляется к углеродной смеси в качестве порообразующего агента.

Кроме того, настоящее изобретение, как описано в п.7 формулы изобретения, отличается свинцово-кислотной аккумуляторной батареей, которая снабжена гибридной отрицательной пластиной, изготовленной с помощью способа изготовления в соответствии с любым из пп. 1-6 формулы изобретения, упомянутых выше.

В соответствии с настоящим изобретением, по пп. 1, 2 или 3 формулы изобретения, гибридная отрицательная пластина может быть изготовлена при хорошей эффективности изготовления и является улучшенной по производительности, и поскольку поверхность отрицательной пластины, заполненной активным материалом, покрывается листом из пористой углеродной смеси в приклеенном состоянии, гибридная отрицательная пластина может быть изготовлена хорошего качества, что дает возможность для перемещения и подачи электролитического раствора на внутреннюю сторону и предотвращает ухудшение активного материала свинца, а также дает улучшение характеристик разрядки с высокой скоростью и характеристик разрядки при низкой температуре при PSOC для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи.

Дополнительно, в соответствии с настоящим изобретением, по п.4 формулы изобретения, поскольку углеродная смесь формируется в виде листа, сушится, а затем прессуется, в углеродной смеси может легко быть обеспечен путь электропроводности, и соответственно, количество первого углеродного материала, имеющего электропроводность, в углеродной смеси может быть уменьшено. Соответственно, становится возможным сделать слой углеродной смеси тоньше, и становится возможным уменьшение внутреннего сопротивления свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, когда толщина слоя углеродной смеси становится меньше.

Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением, по п.5 или 6 формулы изобретения, посредством добавления порообразующего агента, выбранного из группы, состоящей из порошка цинка, порошка камфары, порошка нафталина и порошка алюминия, к углеродной смеси, пористость слоя углеродной смеси увеличивается, облегчается подача серной кислоты к поверхности электродной пластины и улучшаются характеристики разрядки с высокой скоростью.

Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением, по п.7 формулы изобретения, посредством создания свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, снабженной упомянутой выше гибридной отрицательной пластиной, может быть получена свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, у которой улучшены характеристики разрядки с высокой скоростью и характеристики разрядки при низкой температуре, и тому подобное.

ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее, подробно описываются варианты осуществления способа осуществления настоящего изобретения.

Основной компонент отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи представляет собой отрицательную пластину, заполненную активным материалом, сконструированную посредством заполнения обычного известного активного материала свинца в решетчатую подложку токоприемника. В соответствии с настоящим изобретением, углеродная смесь, полученная посредством смешивания двух типов углеродных материалов, состоящая из первого углеродного материала, содержащего, по меньшей мере, один материал, выбранный из углеродной сажи, такой как ацетиленовая сажа или печная сажа, сажа «Ketjen Black», графит или что-либо подобное, который необходим для обеспечения электропроводности поверхности отрицательной пластины, заполненной активным материалом, и второго углеродного материала, содержащего, по меньшей мере, один материал, выбранный из активированного угля, углеродной сажи, графита или чего-либо подобного, который необходим для обеспечения емкостных характеристик конденсатора и/или псевдоконденсатора, то есть, функции конденсатора, и, по меньшей мере, связующего

вещества, формируется в виде листа, как описано подробно ниже, и полученный лист приклеивается под давлением, по меньшей мере, к части поверхности отрицательной пластины, заполненной активным материалом, так что получается гибридная отрицательная пластина для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи в соответствии с настоящим изобретением. Конкретно, площадь покрытия в виде листа может представлять собой всю поверхность на обеих сторонах или на любой одной стороне отрицательной пластины, заполненной активным материалом, или часть поверхности на обеих сторонах или на любой одной ее стороне.

Дополнительно, первый углеродный материал является необходимым для обеспечения электропроводности, и предпочтительно используется углеродная сажа, такая как ацетиленовая сажа и печная сажа, сажа «Ketjen Black», и тому подобное. В дополнение к этому, может также использоваться углеродная сажа, такая как термическая сажа, канальная сажа и ламповая сажа, а также углеродные волокна, графит, и тому подобное. В этих углеродных материалах, как правило, является предпочтительным, чтобы количество поверхностных функциональных групп было меньшим, с точки зрения электропроводности.

Если смешиваемое количество первого углеродного материала меньше 5 массовых частей, тогда электропроводность не может быть обеспечена и конденсаторная емкость понижается, а с другой стороны, если смешиваемое количество больше 70 массовых частей, тогда эффект электропроводности предельный. Более предпочтительное смешиваемое количество составляет от 10 до 60 массовых частей.

Кроме того, второй углеродный материал является необходимым для обеспечения емкостных характеристик конденсатора и/или псевдоконденсатора, и предпочтительно используется активированный уголь, углеродная сажа, такая как ацетиленовая сажа и печная сажа, сажа «Ketjen Black», и тому подобное. В дополнение к этому, пригодными для использования являются термическая сажа, канальная сажа, графит, и тому подобное. С точки зрения емкости конденсатора, активированный уголь является особенно предпочтительным.

С той точки зрения, что второй углеродный материал обеспечивает емкостные характеристики конденсатора и/или псевдоконденсатора, если его смешиваемое количество меньше 20 массовых частей, тогда конденсаторная емкость является недостаточной, но если оно больше 80 массовых частей, тогда пропорция первого углеродного материала относительно уменьшается, и по этой причине емкость скорее понижается. Более предпочтительное смешиваемое количество составляет от 30 до 70 массовых частей.

Связующее вещество является полезным для улучшения связывания первого и второго углеродных материалов вместе и для связывания поверхности отрицательной пластины и слоя покрытия углеродной смеси вместе, и для обеспечения электрического межсоединения между ними, а также для поддержания пористого состояния углеродной смеси после сушки пасты из углеродной смеси. Относительно материалов связующего вещества, предпочтительными являются полихлоропрен, стирол-бутадиеновый каучук (SBR), политетрафторэтилен (PTFE), поливинилиденфторид (PVDF), и тому подобное.

Если смешиваемое количество связующего вещества меньше 1 массовой части, тогда связывание является недостаточным, но если оно больше 20 массовых частей, тогда эффект связывания предельный, и с другой стороны, связующее вещество действует в качестве изолятора для электропроводности. Более предпочтительно, его смешиваемое количество составляет от 5 до 15 массовых частей.

Кроме того, может подмешиваться загуститель и коротковолокнистый упрочняющий

материал.

Загуститель является полезным для получения углеродной смеси в виде пасты. Для водной пасты пригодными для использования являются производные целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза (СМЦ) и метилцеллюлоза (МЦ), соли полиакриловой кислоты, поливиниловый спирт, и тому подобное, а для органической пасты пригодными для использования являются NMP (N-метил-2-пирролидон, 1-метил-2-пирролидон), диметилсульфоксид (DMSO), и тому подобное. В случае, когда используется загуститель, если его сухой остаток превышает 10 массовых частей, электропроводность углеродной смеси ухудшается. По этой причине, смешиваемое количество предпочтительно является меньшим, чем это, и составляет от 1 до 6 массовых частей.

Относительно коротковолокнистого армирующего материала, в случае, когда углеродную смесь получают, чтобы она переходила в пастообразное состояние и наносилась на отрицательную пластину, он является полезным для улучшения проницаемости для газа и для предотвращения отшелушивания слоя углеродной смеси. Любой материал из них является достаточным, если он представляет собой гидрофобный материал, который является стабильным в кислой среде серной кислоты, такой как углерод, стекло, полиэфирная смола, такая как полиэтилентерефталат (ПЭТ), или что-либо подобное. Предпочтительно, чтобы волокна составляли от 1 до 30 мкм по толщине и от 0,05 до 4,0 мм в длину.

Кроме того, в случае, когда добавляют волокнистый материал, имеющий отношение геометрических размеров более 1000, может произойти его сбивание в комки во время замешивания, транспортировки и нанесения смеси так, что производительность понижается. По этой причине, является предпочтительным, чтобы отношение геометрических размеров не превышало 1000, а более предпочтительно, отношение геометрических размеров составляет от 25 до 500. Если их смешиваемое количество больше 16 массовых частей, тогда относительная пропорция углеродных материалов и связующего вещества уменьшается так, что ухудшаются рабочие характеристики и в то же время понижается электропроводность углеродной смеси, и по этой причине, смешиваемое количество предпочтительно меньше, чем это. Более предпочтительно, смешиваемое количество составляет от 4 до 12 массовых частей.

Относительно листа из углеродной смеси, имеются различные способы его формирования, как упомянуто ниже.

Первый углеродный материал, имеющий функцию обеспечения электропроводности, и второй углеродный материал, имеющий функцию обеспечения емкостных характеристик конденсатора и/или псевдоконденсатора, смешивается вместе с дисперсантом для связующего вещества и водным раствором для загустителя, для получения углеродной смеси в виде либо пасты, либо суспензии, и затем паста или суспензия из углеродной смеси формируется в виде листа в соответствии со способом экструзии или способом нанесения покрытия, так что получается лист из углеродной смеси.

Кроме того, лист из углеродной смеси может быть изготовлен с использованием устройства для нанесения покрытий, которое, как правило, используется при изготовлении электродов для ионно-литиевых батарей или конденсаторов с двойным электрическим слоем. Кроме того, в случае, когда изготавливают лист из углеродной смеси, имеющий размер одной электродной пластины, может использоваться машина малого размера, такая как настольное устройство для нанесения покрытий, или что-либо подобное.

Кроме того, лист из углеродной смеси изготавливают посредством поглощения

углеродной смеси пористым листом, таким как нетканый материал, и формирования его в виде листа. Один из конкретных примеров способа его изготовления является таким, что первый электропроводящий углеродный материал и второй углеродный материал, функционирующий в качестве конденсатора, смешиваются с дисперсантом для связующего вещества или с водным раствором для загустителя с получением углеродной смеси в виде суспензии, и суспензия углеродной смеси пропитывает пористый лист, такой как нетканый материал, а затем сушится так, что получается лист из углеродной смеси. В этом способе изготовления, на этапе сушки суспензии углеродной смеси, твердый материал, содержащийся в суспензии углеродной смеси, осаждается на поверхности скелета, составляющего пористый лист, и склеивается с ней так, что исходное поперечное сечение пор в пористом листе слегка сужается, но в листе остается бесконечное количество крупных пор, и при этом испарившаяся влага формирует бесконечное количество пор в углеродной смеси на поверхности скелета, составляющего пористый лист, и после всего этого, может быть получен пористый лист из углеродной смеси.

Кроме того, другой способ изготовления является таким, что после того, как углеродная смесь формируется в виде листа таким же образом, как в упомянутом выше способе, лист из углеродной смеси сушат и прессуют так, что получается лист из углеродной смеси. С помощью этого способа, обеспечение получения пути электропроводности в углеродной смеси, становится проще, и как следствие, может быть уменьшено количество электропроводящего углерода, содержащегося в углеродной смеси.

В случае прессования листа из углеродной смеси, когда лист из углеродной смеси так прессуется с помощью вращающегося вала, что толщина прессованного листа из углеродной смеси может составить от 30 до 70% от толщины исходного слоя углеродной смеси, другими словами, когда сжимаемость составляет от 30 до 70%, получение пути электропроводности в углеродной смеси становится легче. Однако, если сжимаемость составляет 30% или меньше, тогда эффект получения пути электропроводности получается с трудом, а если сжимаемость превышает 70%, тогда этот эффект предельный.

Кроме того, является также эффективным добавление, по меньшей мере, одного порообразующего агента, выбранного из группы, состоящей из порошка цинка, порошка камфары, порошка нафталина и порошка алюминия к углеродной смеси. Во время формирования добавляемый порошок алюминия или порошок цинка взаимодействует с электролитическим раствором серной кислоты и растворяется в ней, так что поскольку после этого в углеродной смеси формируются мелкие поры, а добавляемый порошок камфары или порошок нафталина сублимируется во время предварительного нагрева, выдержки или сушки, постольку на их месте в углеродной смеси образуются мелкие поры, и, как следствие, пористость слоя покрытия из углеродной смеси увеличивается. Таким образом, подача серной кислоты к поверхности отрицательной пластины облегчается посредством добавления такого порообразующего агента, и характеристика разрядки с высокой скоростью улучшается. В дополнение к этому, поскольку газ, генерируемый во время зарядки, легко высвобождается, может предотвращаться отшелушивание слоя углеродной смеси из-за генерирования газа.

Добавляемое количество порообразующего агента при одном нанесении или при множестве нанесений составляет в целом от 3 до 20 массовых частей по отношению к углеродной смеси в терминах преобразования его в алюминий. Добавляемое количество порошка цинка составляет от 8 до 50 массовых частей, для порошка камфары оно составляет от 1 до 8,5 массовых частей, а для порошка нафталина оно составляет от

1,5 до 25 массовых частей. Если добавляемое количество меньше 3 массовых частей, тогда упомянутый выше эффект добавления не может быть продемонстрирован, а если добавляемое количество больше 20 массовых частей, тогда эффект добавления предельный. С экономической точки зрения, добавляемое количество предпочтительно

ограничивается 20 массовыми частями.

Когда лист из углеродной смеси приклеивается к отрицательной пластине, заполненной активным материалом, подача электролитического раствора к отрицательному активному материалу, расположенному под листом, не замедляется, и рабочие характеристики разрядки не ухудшаются благодаря присутствию многочисленных крупных пор, сформированных в листе. В дополнение к этому, в это же время скелет пористого листа может предотвратить растрескивание и отделение углеродной смеси с помощью такого же действия, как и для упомянутых выше коротких волокон, а также слой углеродной смеси в виде листа, полученного посредством пропитывания пористого листа углеродной смесью, может приклеиваться к поверхности отрицательной пластины, заполненной активным материалом, во влажном состоянии, так что создается такой эффект, что на одном этапе сушки, может быть изготовлена гибридная отрицательная пластина в соответствии с настоящим изобретением, покрытая пористой углеродной смесью, при высокой эффективности ее изготовления.

Относительно пористого листа, могут использоваться тканые материалы или нетканые материалы, полученные из синтетических волокон, стекловолокна, пульпы или чего-либо подобного, которые используются для сепараторов батарей или для листов из пасты. Нетканый материал и бумага, полученная с помощью бумажного производства, имеют большой диаметр открытых пор и хороши для проникновения в них суспензии углеродной смеси, а также являются мягкими, и по этой причине являются особенно хорошо пригодными для задачи настоящего изобретения. Когда используются углеродные волокна, пористым листам придается электропроводность, и соответственно, они являются более эффективными.

Лист из углеродной смеси, изготовленный таким образом, наслаивается на поверхность отрицательной электродной пластины, заполненной активным материалом, во влажном состоянии, и после этого прессуется с помощью валкового пресса, и тому подобное, а после этого выдерживается и сушится так, что может быть получена гибридная отрицательная пластина, покрытая листом из углеродной смеси, в соответствии с настоящим изобретением.

В этом случае, лист из углеродной смеси наслаивается на поверхность отрицательной электродной пластины, заполненной активным материалом, во влажном состоянии, а затем прессуется с помощью прижимного вала так, что активный материал отрицательного электрода, имеющийся на его внутренней стороне, частично впрессовывается в лист из углеродной смеси, так что даже после выдержки и сушки, склеивание не понижается и отшелушивания листа из углеродной смеси с отрицательной пластины не происходит.

В соответствии со способом изготовления гибридной отрицательной пластины по настоящему изобретению, упомянутым выше, длинный лист из углеродной смеси непрерывно наслаивается таким же способом, как и при способе непрерывного наслаивания длинного листа из пасты, как видно в непрерывном способе изготовления отрицательных пластин. Когда гибридная отрицательная пластина изготавливается непрерывно, используется длинный лист из углеродной смеси, и гибридная отрицательная пластина может изготавливаться непрерывно без понижения эффективности работы.

Кроме того, в соответствии со способом изготовления гибридной отрицательной пластины по настоящему изобретению, после заполнения отрицательного активного материала в решетчатую подложку, слой углеродной смеси непрерывно наслаивается на отрицательную пластину, заполненную активным материалом, и в дополнение к этому, является достаточным один этап сушки, и слой покрытия может легко регулироваться, чтобы он имел однородную толщину, без возникновения неоднородностей покрытия. Таким образом, по сравнению с обычным случаем изготовления гибридной отрицательной пластины посредством нанесения углеродной смеси, эффективность работы для изготовления в соответствии с настоящим изобретением заметно улучшается. Кроме того, в случае, когда лист из углеродной смеси изготавливают посредством использования упомянутого выше пористого листа, поскольку лист из углеродной смеси является пористым, часть активного материала свинца проникает в лист из углеродной смеси, так что способность к связыванию и склеивание дополнительно улучшаются.

Кроме того, является пригодной для использования и предпочтительной пористость листа из углеродной смеси от 40 до 90%. Если пористость меньше 40%, тогда движение электролитического раствора замедляется, и ухудшаются рабочие характеристики зарядки-разрядки с высокой скоростью. Если она больше 90%, эффект нанесения покрытия предельный и толщина становится такой большой, что вызывает сложности при изготовлении конструкции.

Примеры по настоящему изобретению показаны ниже.

ПРИМЕР 1

Используются печная сажа в качестве первого углеродного материала, имеющего электропроводность, активированный уголь в качестве второго углеродного материала, имеющего функцию конденсатора, полихлоропрен в качестве связующего вещества, карбоксиметилцеллюлоза (СМС) в качестве загустителя и вода в качестве дисперсанта, и они смешиваются при отношении смешивания, как показано в Таблице 1, ниже, с использованием смесителя, так что получается пастообразная углеродная смесь, и ее экструдируют из щелевого сопла с помощью насоса и непрерывно наносят на лист из пасты, имеющей ширину 76 мм, так что получается лист из углеродной смеси, имеющий толщину 0,3 мм.

С другой стороны, отрицательная пластина, которая должна использоваться для отрицательного электрода клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, снабженной электролитическим раствором в такой степени, что электролитический раствор пропитывает элемент и удерживается в нем, изготавливается в соответствии с известным способом. Конкретно, пластина, заполненная активным материалом свинца, изготавливается посредством заполнения активного материала свинца во влажном состоянии в решетчатую подложку токоприемника, изготовленную из свинцового сплава. Размеры пластины, заполненной активным материалом свинца, составляют ширину 76 мм, длину 76 мм и толщину 1,4 мм. Лист из углеродной смеси шириной 76 мм, изготовленный, как указано выше, наслаивается, когда он находится во влажном состоянии, без сушки, на обе поверхности пластины, заполненной активным материалом, а после этого его прессуют с помощью прижимного вала, а затем выдерживают и сушат в соответствии с известным способом, так что получается гибридная отрицательная пластина в соответствии с настоящим изобретением. Этап прессования с помощью прижимного вала предназначается для обеспечения склеивания вместе листа из углеродной смеси и отрицательного активного материала, и давление при прессовании с помощью прижимного вала предпочтительно выше, но регулируется

на таком уровне, что заполняющая паста из активного материала не может выступать наружу и решетчатая подложка токоприемника не может деформироваться.

Пять указанных выше гибридных отрицательных пластин, каждую из которых, покрывают листами из углеродной смеси, и четыре положительных пластины, имеющих, каждая, размеры: ширину 76 мм, длину 76 мм и толщину 1,7 мм, изготовленных в соответствии с известным способом, пакетируют поочередно, прокладывая каждый раз имеющими слой стекловолоконного материала (AGM) сепараторами для сборки элемента, и элемент помещают в корпус батареи (одна ячейка) в соответствии с таким же способом, как известный способ конструирования для конструирования клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, в которой элемент содержит электролитический раствор, пропитавший его так, что конструируется клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовом разряде 10 А·ч, при управлении емкостными характеристиками положительного электрода. Во время конструирования вставляют прокладку между краями элемента и корпусом батареи, так что уровень сжатия элемента регулируют как 50 кПа.

Затем приготавливают водный раствор серной кислоты как электролитический раствор посредством растворения 30 г/литр алюминия сульфата октадекагидрата в воде с получением относительной плотности 1,24, и 119 г/ячейка электролитического раствора выливают в корпус батареи, и осуществляют формирование в корпусе батареи. После формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовом разряде клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Таблица 1 Состав смешивания пастообразной углеродной смеси	
Первый углеродный материал, печная сажа	115 массовых частей
Второй углеродный материал, активированный уголь	100 массовых частей
Связующее вещество, полихлоропрен	20 массовых частей
Загуститель, СМС	10 массовых частей
Дисперсионная среда, вода	800 массовых частей

ПРИМЕР 2:

Используется печная сажа в качестве первого углеродного материала, имеющего электропроводность, активированный уголь в качестве второго углеродного материала, имеющего функцию конденсатора, полихлоропрен в качестве связующего вещества, СМС в качестве загустителя, Tetron, то есть, полиэтилентерефталатное волокно, в качестве коротковолокнистого армирующего материала и вода в качестве дисперсионной среды, и их смешивают при отношении смешивания, как показано в Таблице 2, ниже, с использованием смесителя, так что получается углеродная смесь в пастообразном состоянии, и пастообразную углеродную смесь наносят на полипропиленовый (PP) лист, имеющий размер 76 мм×76 мм, с использованием настольного устройства для нанесения покрытий, и сушат, а затем снимают с PP листа, так что получается углеродная смесь, сформованная в виде листа и имеющая толщину 0,3 мм.

С другой стороны, отрицательную пластину, которая должна использоваться для отрицательного электрода клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, то есть, упомянутую выше пластину, заполненную активным материалом свинца, полученную посредством заполнения активного материала свинца во влажном состоянии в решетчатую подложку токоприемника, изготавливают в соответствии с

известным способом. Размеры пластины, заполненной активным материалом свинца, составляют ширину 76 мм, длину 76 мм и толщину 1,4 мм. Лист из углеродной смеси, имеющий размеры: ширину 76 мм и длину 76 мм, изготовленный как описано выше, наслаивают на обе поверхности пластины, заполненной активным материалом, чтобы приклеить к ней, а после этого прессуют с помощью прижимного вала, а затем выдерживают и сушат в соответствии с известным способом, так что получается гибридная отрицательная пластина в соответствии с настоящим изобретением. Этап прессования с помощью прижимного вала предназначен для обеспечения склеивания вместе листа из углеродной смеси и отрицательного активного материала, и давление при прессовании с помощью прижимного вала предпочтительно является более высоким, но регулируется на таком уровне, что заполняющая паста из активного материала не может выступать наружу и решетчатая электрическая подложка токоприемника не может деформироваться.

Пять указанных выше гибридных отрицательных пластин, каждая из которых покрыта листами из углеродной смеси, и четыре пластины положительных электродов, каждая из которых имеет размеры ширину 76 мм, длину 76 мм и толщину 1,7 мм, изготовленных в соответствии с известным способом, попеременно пакетируются с AGM-сепараторами между ними для сборки элемента, и элемент помещают в корпус батареи (одна ячейка) в соответствии с таким же способом, как известный способ конструирования, для конструирования клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, в которой элемент содержит электролитический раствор, пропитавший его, так что конструируется клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовом разряде 10 А·ч, при управлении емкостными характеристиками положительного электрода. Во время конструирования вставляют прокладку между обоими краями элемента и корпусом батареи, так что уровень сжатия элемента регулируют как 50 кПа.

Затем приготавливают водный раствор серной кислоты как электролитический раствор посредством растворения 30 г/литр алюминия сульфата октадекагидрата в воде с получением относительной плотности 1,24, и 119 г/ячейка электролитического раствора выливают в корпус батареи, и осуществляют формирование в корпусе батареи. После формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовом разряде клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Таблица 2

Состав смешивания пастообразной углеродной смеси

Первый углеродный материал, печная сажа	115 массовых частей
Второй углеродный материал, активированный уголь	100 массовых частей
Связующее вещество, полихлоропрен	25 массовых частей
Загуститель, СМС	10 массовых частей
Коротковолокнистый упрочняющий материал, Tetron	13 массовых частей
Дисперсионная среда, вода	700 массовых частей

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

Отрицательная пластина, заполненная активным материалом, изготовленная в Примере 1, в которой активный материал находится во влажном состоянии, выдерживается и сушится в соответствии с известным способом, так что изготавливают отрицательную пластину, и пастообразную углеродную смесь, полученную посредством смешивания такой же смешиваемой композиции, как в Таблице 2, с использованием смесителя, наносят на обе поверхности отрицательной пластины с использованием

шпателя, так что может формироваться ее слой покрытия, имеющий толщину 0,30 мм, и его сушат так, что получается гибридная отрицательная пластина, снабженная слоем покрытия углеродной смеси на обеих поверхностях пластины, заполненной активным материалом. Используя ее, свинцово-кислотную аккумуляторную батарею на 2 В

5 конструируют таким же способом, как в Примере 1, и после осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовом разряде свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Затем, для клапанно-регулируемых свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, изготовленных в Примерах 1 и 2 и в Сравнительном примере 1, осуществляют

10 исследование срока службы, при котором повторяют быструю зарядку-разрядку при PSOC, на основе моделирования запуска гибридного транспортного средства (HEV). Исследование заключается в том, что после разрядки клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи при 2 А в течение 1 часа с получением PSOC 80%, в атмосфере при 40°C, разрядку при 50 А в течение 1 секунды и зарядку при 20 А в

15 течение 1 секунды повторяют 500 раз, и после этого зарядку при 30 А в течение 1 секунды и с перерывом 1 секунда повторяют 510 раз. Это считается одним циклом. После того, как это исследование повторяют в течение 400 циклов, измеряют внутреннее сопротивление каждой из свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Результаты показаны в Таблице 3, ниже. В дополнение к этому, обычную клапанно-регулируемую

20 свинцово-кислотную аккумуляторную батарею, снабженную обычной отрицательной пластиной, не покрытой углеродной смесью, используют в течение ее срока службы, в течение 180 циклов, и по этой причине ее не показывают в Таблице 3.

Таблица 3

Внутреннее сопротивление после 400 циклов исследования срока службы	
	Внутреннее сопротивление (мОм)
Пример 1	2,1
Пример 2	2,0
Сравнительный пример 1	2,4

Как ясно из приведенной выше Таблицы 3, подтверждается, что для свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, снабженных гибридными отрицательными

30 пластинами, изготовленными в соответствии со способом изготовления по настоящему изобретению, описанных в Примерах 1 и 2, внутреннее сопротивление после 400 циклов заметно понижается по сравнению с клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареей, снабженной гибридной отрицательной пластиной,

35 изготовленной в соответствии со способом изготовления в Сравнительном примере 1, и способ изготовления по настоящему изобретению дает превосходные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Это демонстрирует, что в соответствии со способом изготовления по настоящему изобретению, может быть получена гибридная отрицательная пластина, у которой улучшается склеивание между поверхностью

40 отрицательного активного материала и углеродной смесью.

Для обычной гибридной отрицательной пластины, изготовленной с помощью непосредственного нанесения под давлением пастообразной углеродной смеси на отрицательную пластину, заполненную активным материалом во влажном состоянии, с формированием слоя углеродной смеси, поверхность отрицательного активного

45 материала и слой углеродной смеси склеиваются вместе, если судить по внешнему виду, но, на самом деле, поверхность активного материала свинца является шероховатой, и по этой причине, два элемента находятся в точечном контакте друг с другом. Соответственно, когда осуществляют исследование срока службы, при котором

повторяют быструю зарядку-разрядку при PSOC, считается, что восприимчивость к зарядке у активного материала свинца, не находящегося в контакте со слоем углеродной смеси, понижается, и когда каждый цикл завершается, активный материал повреждается, и в результате, внутреннее сопротивление увеличивается.

- 5 В противоположность этому, для гибридной отрицательной пластины, изготовленной в соответствии со способом изготовления по настоящему изобретению, пастообразная углеродная смесь, сформированная в виде листа, прессуется с помощью прижимного вала под давлением вместе с отрицательной пластиной, заполненной активным
- 10 приклеиваются друг к другу. В результате, считается, что внутреннее сопротивление клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, снабженной гибридной отрицательной пластиной, после 400 циклов при исследовании срока службы, понижается по сравнению с внутренним сопротивлением свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, снабженной гибридной отрицательной пластиной, в
- 15 Сравнительном примере 1, поскольку активный материал свинца лишь едва повреждается благодаря тому факту, что поддерживается состояние склеивания вместе листа из углеродной смеси и всей поверхности отрицательной пластины, заполненной активным материалом.

- Кроме того, в указанных выше Примерах 1 и 2, в качестве связующего вещества
- 20 используется полихлоропрен, но вместо него может использоваться любой другой вид связующего вещества, например, SBR.

Затем, эффект вызываемый прессованием после того, как углеродная смесь формируется в виде листа, и эффект, вызываемый добавлением порообразующего агента в углеродную смесь, подтверждаются следующим образом.

25 ПРИМЕР 3

- Используются печная сажа в качестве первого углеродного материала, имеющего электропроводность, активированный уголь в качестве второго углеродного материала, имеющего функцию конденсатора, полихлоропрен в качестве связующего вещества, СМС в качестве загустителя и вода в качестве дисперсионной среды, и их смешивают
- 30 при отношении смешивания, как показано в Таблице 4, ниже, с использованием смесителя, так что получается пастообразная углеродная смесь, и ее затем экструдировать из щелевого сопла с помощью насоса и непрерывно наносят на лист бумаги для пасты, имеющий ширину 76 мм, так что толщина углеродной смеси может составить 0,3 мм. Ее непрерывно сушат в сушильной печи, работающей в дальнем инфракрасном (ИК)
- 35 диапазоне, при температуре окружающей среды 200°C в течение 2 минут, а затем прессуют с помощью прижимного вала для сжатия, так что толщина углеродной смеси может сократиться до 50% от исходной толщины, и в результате изготавливают лист из углеродной смеси, имеющий толщину 0,15 мм.

- С другой стороны, отрицательная пластина, которая должна использоваться в
- 40 качестве отрицательного электрода клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, то есть, упомянутая выше пластина, заполненная активным материалом свинца, содержащая решетчатую подложку токоприемника и активный материал свинца, заполненный в ней, изготавливается в соответствии с известным способом. Размеры влажной пластины, заполненной активным материалом свинца,
- 45 составляют ширину 76 мм, длину 76 мм и толщину 1,4 мм. Лист из углеродной смеси, имеющий ширину 76 мм, изготовленный, как описано выше, наслаивается на поверхность отрицательной электродной пластины, заполненной активным материалом, а после этого ее прессуют с помощью прижимного вала, затем выдерживают и сушат

в соответствии с известным способом, так что изготавливается гибридная отрицательная пластина по настоящему изобретению. Этап прессования с помощью прижимного вала предназначен для склеивания вместе листа из углеродной смеси и отрицательного активного материала, и давление при прессовании валиком предпочтительно выше, но оно управляется на таком уровне, что заполняющая паста из активного материала, не может выступать наружу и решетчатая подложка токоприемника не может деформироваться.

Пять указанных выше гибридных отрицательных пластин, каждая из которых покрыта листами из углеродной смеси, и четыре положительные пластины, каждая из которых имеет размеры: ширину 76 мм, длину 76 мм и толщину 1,7 мм, изготовленные в соответствии с известным способом, попеременно пакетируются с AGM-сепараторами между ними для сборки элемента, и элемент помещают в корпус батареи (одна ячейка) в соответствии с таким же способом, как известный способ конструирования, для конструирования клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, в которой элемент содержит электролитический раствор, пропитавший его, так что конструируется клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовом разряде 10 А·ч, при управлении емкостными характеристиками положительной пластины. Во время конструирования вставляют прокладку между обоими краями элемента и корпусом батареи, так что уровень сжатия элемента регулируют как 50 кПа.

Затем приготавливают водный раствор серной кислоты как электролитический раствор посредством растворения 30 г/литр алюминия сульфата октадекагидрата в воде с получением относительной плотности 1,24, и 119 г/ячейка электролитического раствора выливают в корпус батареи, и осуществляют формирование в корпусе батареи. После формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовом разряде клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси составляет 50% на стадии, когда лист непрерывно сушат при 200°C в течение 2 минут, в сушильной печи, работающей в ИК-диапазоне, а затем прессуют с помощью прижимного вала с уменьшением наполовину толщины высушенного листа из углеродной смеси, и после того, как завершается формирование в корпусе батареи, пористость листа составляет 35%.

Таблица 4

Состав смешивания пастообразной углеродной смеси

Первый углеродный материал, печная сажа	12 массовых частей
Второй углеродный материал, активированный уголь	100 массовых частей
Связующее вещество, полихлоропрен	10 массовых частей
Загуститель, СМС	3 массовые части
Дисперсионная среда, вода	300 массовых частей

ПРИМЕР 4

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 7,9 массовой части (1 массовая часть в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 4. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость

при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 37%.

ПРИМЕР 5

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 23,7 массовой части (3 массовые части в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 6

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 79 массовых частей (10 массовых частей в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 7

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 157,8 массовой части (20 массовых частей в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 75%.

ПРИМЕР 8

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 165,7 массовой части (21 массовая часть в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной

пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 75%.

ПРИМЕР 9

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 10

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок камфары, 11,1 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 11

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок нафталина, 13,2 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 12

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 79 массовых частей (10 массовых частей в терминах Al), и порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 73%.

ПРИМЕР 13

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок камфары, 11,1 массовой части (10 массовых частей в терминах Al) и порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 73%.

ПРИМЕР 14

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок нафталина, 13,2 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), и порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 73%.

ПРИМЕР 15

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 26,3 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), и порошок камфары, 3,7 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая

емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 16

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 26,3 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), порошок нафталина, 4,4 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), и порошок алюминия, 3,33 массовой части, добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

ПРИМЕР 17

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что порошок цинка, 26,3 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), порошок камфары, 3,7 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), и порошок нафталина, 4,4 массовой части (3,3 массовой части в терминах Al), добавляют к упомянутой выше пастообразной углеродной смеси. Затем, с использованием гибридной отрицательной пластины, клапанно-регулируемая свинцово-кислотная аккумуляторная батарея на 2 В, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 10 А·ч при управлении емкостными характеристиками положительного электрода, конструируется таким же способом, как в Примере 3. После осуществления формирования в корпусе батареи, измеряют емкость при 5-часовой разрядке клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, и она составляет примерно 10 А·ч.

Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины после формирования в корпусе батареи составляет 58%.

Затем, при использовании клапанно-регулируемых свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, изготовленных в Примерах 1-17 и Сравнительном примере 1, осуществляют исследование срока службы, при котором повторяют быструю зарядку-разрядку при PSOC на основе моделирования запуска HEV. Исследование является таким, что после разрядки клапанно-регулируемой свинцово-кислотной аккумуляторной батареи при 2 А в течение 1 часа с получением PSOC 80%, разрядку при 50 А в течение 1 секунды и зарядку при 20 А в течение 1 секунды повторяют 500 раз, и после этого зарядку при 30 А в течение 1 секунды и перерыв в течение 1 секунды повторяют 510 раз в атмосфере при 40°C. Это считается одним циклом. После повторения этого исследования в течение 500 циклов, измеряют внутреннее сопротивление свинцово-кислотной аккумуляторной батареи. Результаты показаны в Таблице 5, ниже.

Таблица 5	
Внутреннее сопротивление после 500 циклов исследования срока службы	
	Внутреннее сопротивление (мОм)
5	Пример 1
	Пример 2
	Пример 3
	Пример 4
	Пример 5
10	Пример 6
	Пример 7
	Пример 8
	Пример 9
	Пример 10
15	Пример 11
	Пример 12
	Пример 13
	Пример 14
	Пример 15
	Пример 16
	Пример 17
Сравнительный пример 1	

Как ясно из указанной выше Таблицы 5, подтверждается, что свинцово-кислотные аккумуляторные батареи, снабженные гибридной отрицательной пластиной, изготовленной в соответствии со способом изготовления по настоящему изобретению, как описано в Примерах 1-17, имеют заметно пониженное внутреннее сопротивление после завершения 500 циклов, по сравнению со свинцово-кислотной аккумуляторной батареей, снабженной гибридной отрицательной пластиной, изготовленной в соответствии со способом изготовления, как описано в Сравнительном примере 1, и обеспечивает превосходные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Показано, что в Примерах 3-17, поскольку лист из углеродной смеси сушится, а затем прессуется с помощью прижимного валька, чтобы сделать лист из углеродной смеси тоньше, внутренние сопротивления свинцово-кислотных аккумуляторных батарей становятся ниже, и кроме того, по сравнению с Примером 3, в котором к углеродной смеси не добавляется порообразующего агента, для свинцово-кислотных аккумуляторных батарей в Примерах 4-17, в которых порообразующий агент добавляется к углеродной смеси, внутреннее сопротивление становится меньше. Как считается, этот результат вызывается тем, что путь электропроводности в углеродной смеси обеспечивается с помощью спрессованного с помощью прижимного валька листа из углеродной смеси и подача серной кислоты к поверхности электродной пластины облегчается, и склеивание слоя углеродной смеси улучшается с помощью порообразующего агента.

ПРИМЕР 18

Далее, настоящее изобретение оценивается с использованием стартерной свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, снабженной большим количеством свободного электролитического раствора. Стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея (JIS D 5301 Model B24, стандартные размеры включают ширину 126 мм, длину 236 мм и высоту 200 мм) изготавливается следующим образом. Получают отрицательные электродные пластины, каждая из которых имеет размеры: ширину 102 мм, высоту 108,5 мм и толщину 1,5 мм, для конструирования 7 пластин/ячейка. В соответствии с известным способом изготовления, пасту из отрицательного активного материала заполняют в решетчатую подложку электрического токоприемника, изготовленную из свинцового сплава, для изготовления отрицательной пластины, то есть, влажной

пластины, заполненной активным материалом свинца. Далее, нетканый материал из стекловолокон, имеющий массу "METSUKE" 100 г/м² и толщину 0,2 мм, погружают в углеродную смесь, содержащую смешиваемый состав, как показано в Таблице 1, а затем вынимают, с получением листа из углеродной смеси, имеющего толщину 0,3 мм. Лист из углеродной смеси наслаивают под давлением на обе поверхности упомянутой выше отрицательной пластины во влажном состоянии с помощью пары прессующих валиков, а затем сушат при 60°C в течение 1 часа, так что получается гибридная отрицательная пластина. На этой стадии, пористость листа из углеродной смеси для гибридной отрицательной пластины составляет 50%.

С другой стороны, положительные пластины, имеющие, каждая, размеры: ширину 102 мм, высоту 107,5 мм и толщину 1,7 мм, получают для конструирования 6 пластин/ячейка. В соответствии с известным способом изготовления, пасту из положительного активного материала заполняют в решетчатую подложку электрического токоприемника, изготовленного из свинцового сплава, а затем выдерживают и сушат, так что получается положительная пластина. В качестве сепаратора, полиэтиленовый лист с ребрами превращают в мешок таким образом, что ребра могут направляться внутрь мешка и приводиться в контакт с пластиной положительного электрода, размещенной в мешке. Электролитический раствор приготавливают таким образом, что он имеет относительную плотность 1,285, после получения его переносят в корпус батареи, и электролитический раствор вводят в каждую ячейку в количестве 640 г/ячейка. Каждый элемент, содержащий указанные выше положительные пластины, гибридные отрицательные пластины и сепараторы, изготавливают в соответствии со способом с использованием COS и помещают в каждую камеру ячейки корпуса батареи, имеющего 6 камер ячеек, и он фиксируется при таких условиях, что степень сжатия элемента может составить 10 кПа. После того, как корпус батареи, снабженный элементами, герметизируют с помощью крышки, отрицательный контакт и положительный контакт привариваются отдельно к ячейкам на обоих краях, а затем электролитический раствор вливают в батарею и осуществляют формирование корпуса батареи, имеющей величину электрического заряда, составляющую 180% от номинальной емкости батареи, так что получается стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, снабженная большим количеством свободного электролитического раствора. Емкость при 5-часовой разрядке у этой батареи составляет 42 А·ч.

Затем, для стартерной свинцово-кислотной батареи, изготовленной в указанном выше Примере 18, осуществляют исследование разрядки с высокой скоростью при низкой температуре -15°C в соответствии с JIS D 5031 и измеряют 5-секундное напряжение при разрядке, 30-секундное напряжение при разрядке и время продолжительности разрядки. Конкретно, стартерную свинцово-кислотную аккумуляторную батарею помещают в термостатическую камеру при -15°C и оставляют в течение 15 часов. После этого, она разряжается при токе 210 А до тех пор, пока напряжение ячейки не понизится до 1,2 В, и измеряют 5-секундное напряжение при разрядке, 30-секундное напряжение при разрядке и время продолжительности разрядки. Результаты показаны в Таблице 6, ниже.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 2

Отрицательную пластину, заполненную активным материалом, изготовленную в Примере 18, выдерживают и сушат в соответствии с известным способом, для изготовления отрицательной пластины. Суспензию углеродной смеси, как показано в Таблице 1, непосредственно наносят на обе поверхности отрицательной пластины без

использования нетканого материала, с формированием на ней слоя покрытия, имеющего толщину 0,3 мм, с помощью пары прессующих валиков, так что получается гибридная отрицательная пластина. На этой стадии, пористость листа из углеродной смеси составляет 50%. С использованием отрицательной электродной пластины, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея изготавливается таким же способом, как в Примере 18. В этом случае, в качестве сепаратора, композитный сепаратор, который содержит смесь нетканых материалов из стекловолокна и синтетических волокон, наложенный на поверхности полиэтиленового листа, и который имеет толщину 1,0 мм, сворачивают в виде мешка таким образом, что нетканый материал может вступать в контакт с отрицательной пластиной. Для батареи, осуществляют такое же исследование разрядки с высокой скоростью при низкой температуре при -15°C , как осуществлялось для стартерной свинцово-кислотной аккумуляторной батареи в Примере 18. Результаты показаны в Таблице 6.

Таблица 6

Результаты исследования разрядки с высокой скоростью при низкой температуре

	5-секундное напряжение (В)	30-секундное напряжение (В)	Время продолжительности (сек)
Пример 18	1,46	1,42	73
Сравнительный пример 2	1,39	1,31	47

Как ясно из Таблицы 6, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, снабженная гибридной отрицательной пластиной, изготовленной в Примере 18 настоящего изобретения, демонстрирует исключительно превосходные характеристики разрядки при низкой температуре, по сравнению со стартерной свинцово-кислотной аккумуляторной батареей, снабженной гибридной отрицательной пластиной, изготовленной в Сравнительном Примере 2. Это означает, что гибридная отрицательная пластина по настоящему изобретению производит эффект, придаваемый стартерной свинцово-кислотной аккумуляторной батарее наряду с эффектом, оказываемым на клапанно-регулируемую свинцово-кислотную аккумуляторную батарею в Примере 2. Конкретно, в стартерной свинцово-кислотной аккумуляторной батарее, поскольку имеется такая проблема, что обычный слой углеродной смеси, нанесенный на отрицательную пластину гибридной отрицательной пластины, отшелушивается из-за газа, генерируемого во время формирования корпуса батареи, гибридная отрицательная пластина должна сжиматься с помощью композитного сепаратора, состоящего из смеси нетканых материалов и из поверхности полиэтиленового сепаратора, наложенного на нее, для предотвращения отшелушивания. В противоположность этому, в соответствии с настоящим изобретением, лист из углеродной смеси, приклеенный ко всей поверхности отрицательной пластины, сам по себе действует в качестве препятствия для отшелушивания, и соответственно, является достаточным сепаратором, состоящий только лишь из полиэтиленового сепаратора. В дополнение к этому, подтверждается, что избыточное сопротивление жидкости, вызываемое обычным композитным сепаратором, описанным выше, может быть устранено и соответственно, еще более превосходные характеристики разрядки при низкой температуре могут быть получены с помощью настоящего изобретения.

Кроме того, для стартерной свинцово-кислотной батареи, содержащей большое количество свободного электролитического раствора и снабженной гибридной отрицательной пластиной, в которую добавлен порообразующий агент, в ее углеродную смесь, они оцениваются следующим образом.

ПРИМЕР 19

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 7,9 массовой части (1 массовая часть в терминах Al), добавляют в пастообразную углеродную смесь, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 55%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 20

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 23,7 массовой части (3 массовых части в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 62%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 21

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 79 массовых частей (10 массовых частей в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 22

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 157,8 массовой части (20 массовых частей в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 88%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 23

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 165,7 массовой части (21 массовая часть в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 88%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 24

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в

Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 25

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок камфары, 11,1 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 26

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок нафталина, 13,2 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 27

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 79 массовых частей (10 массовых частей в терминах Al), и порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 86%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 28

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок камфары, 11,1 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), и порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 86%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 29

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок нафталина, 13,2 массовой части (10 массовых частей в терминах Al), и порошок алюминия, 10 массовых частей, добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 86%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч,

конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 30

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 26,3 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), порошок камфары, 3,7 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), и порошок алюминия, 3,33 массовой части, добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 31

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 26,3 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), порошок нафталина, 4,4 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), и порошок алюминия, 3,33 массовой части, добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

ПРИМЕР 32

Гибридную отрицательную пластину по настоящему изобретению изготавливают таким же способом, как в Примере 18, за исключением того, что порошок цинка, 26,3 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), порошок камфары, 3,7 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), и порошок нафталина, 4,4 массовой части (3,33 массовой части в терминах Al), добавляют к пастообразной углеродной смеси, как показано в Таблице 1. Пористость листа из углеродной смеси гибридной отрицательной пластины составляет 77%. Затем, используя гибридную отрицательную пластину, стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, имеющая емкость при 5-часовой разрядке 42 А·ч, конструируется таким же способом, как в Примере 18.

Затем, для стартерной свинцово-кислотной батареи, изготовленной в указанных выше Примерах 19-32, осуществляют исследование быстрой разрядки при низкой температуре -15°C в соответствии с JIS D 5031 и измеряют 5-секундное напряжение при разрядке, 30-секундное напряжение при разрядке и время продолжительности разрядки. Конкретно, каждую стартерную свинцово-кислотную аккумуляторную батарею, как выше, помещают в термостатическую камеру при -15°C и оставляют в течение 15 часов. После этого, она разряжается при токе 210 А до тех пор, пока напряжение ячейки не понизится до 1,0 В, и измеряют 5-секундное напряжение при разрядке, 30-секундное напряжение при разрядке и время продолжительности разрядки. Результаты показаны в Таблице 7, ниже.

Таблица 7			
Результаты исследования разрядки с высокой скоростью при низкой температуре			
	5-секундное напряжение (В)	30-секундное напряжение (В)	Время продолжительности разрядки (сек)
Пример 18	1,46	1,42	73
Пример 19	1,51	1,47	81
Пример 20	1,52	1,48	82
Пример 21	1,55	1,52	87

Пример 22	1,56	1,54	88
Пример 23	1,57	1,54	88
Пример 24	1,57	1,54	88
Пример 25	1,54	1,51	86
Пример 26	1,54	1,51	86
Пример 27	1,58	1,55	91
Пример 28	1,57	1,54	90
Пример 29	1,57	1,54	90
Пример 30	1,59	1,56	92
Пример 31	1,59	1,56	92
Пример 32	1,57	1,55	91
Сравнительный пример 2	1,39	1,31	47

Как ясно из Таблицы 7, стартерные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи, снабженные гибридными отрицательными пластинами, изготовленными в Примерах 19-32 по настоящему изобретению, демонстрируют исключительно превосходные характеристики разрядки при низкой температуре по сравнению со стартерной свинцово-кислотной аккумуляторной батареей, снабженной гибридной отрицательной пластиной, изготовленной в Сравнительном примере 2. Считается, что этот результат вызывается тем, что подача серной кислоты к поверхности отрицательной пластины облегчается с помощью порообразующего агента в углеродной смеси, с улучшением характеристик разрядки при низкой температуре.

Дополнительно, поскольку обычная стартерная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея имеет ту проблему, что слой углеродной смеси, нанесенный на отрицательную пластину гибридной отрицательной пластины, отшелушивается из-за газа, генерируемого во время формирования, гибридная отрицательная пластина должна сжиматься с помощью композитного сепаратора, содержащего полиэтиленовый сепаратор и нетканый материал, наложенный на поверхность полиэтиленового сепаратора, для предотвращения отшелушивания слоя углеродной смеси. В противоположность этому, в соответствии с настоящим изобретением, лист из углеродной смеси сам по себе, приклеенный ко всей поверхности отрицательной пластины, действует также в качестве препятствия для отшелушивания, и соответственно, является достаточным сепаратором, состоящий только лишь из полиэтиленового сепаратора.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Как описано выше, в соответствии с настоящим изобретением, гибридная отрицательная пластина, изготовленная посредством склеивания листа из углеродной смеси с поверхностью отрицательной пластины, дает улучшение ее рабочих характеристик и производительности, и свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, снабженная гибридной отрицательной пластиной по настоящему изобретению, может применяться в гибридных транспортных средствах и в транспортных средствах, глушащих двигатель при остановке, которые являются перспективными относительно расширения их применения, и которые используются при повторении зарядки-разрядки с высокой скоростью при PSOC или при низких температурах, и дополнительно, свинцово-кислотная батарея может найти применения в других промышленных областях, типа ветряных двигателей или фотогальванического генерирования, или чего-либо подобного, и им придаются превосходные рабочие характеристики и производительность.

Формула изобретения

1. Способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи, изготовленной посредством нанесения на поверхность

отрицательной пластины, заполненной активным материалом, углеродной смеси, которая получена посредством смешивания двух типов углеродных материалов, состоящих из первого углеродного материала, имеющего электропроводность, и второго углеродного материала, имеющего емкостные характеристики конденсатора и/или емкостные характеристики псевдоконденсатора, и, по меньшей мере, связующего вещества, причем лист из углеродной смеси, полученный посредством формирования углеродной смеси в виде листа, приклеивают под давлением, по меньшей мере, к части поверхности отрицательной пластины, заполненной активным материалом, во влажном состоянии, а затем высушивают.

2. Способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи по п.1, в котором углеродную смесь формируют в виде листа посредством способа формования экструзией или способа нанесения покрытия.

3. Способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи по п.1, в котором углеродную смесь формируют в виде листа посредством поглощения ее пористым листом.

4. Способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи по п.1, в котором углеродную смесь формируют в виде листа, а затем прессуют.

5. Способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи по п.1, в котором порообразующий агент добавляют к углеродной смеси.

6. Способ изготовления гибридной отрицательной пластины для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи по п.5, в котором порообразующий агент представляет собой, по меньшей мере, один материал, выбранный из группы, состоящей из порошка цинка, порошка камфары, порошка нафталина и порошка алюминия.

7. Свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, снабженная гибридной отрицательной пластиной, изготовленная с помощью способа изготовления по п.1.