



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104073683 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201410298050. 2

(22) 申请日 2014. 06. 27

(73) 专利权人 天能集团江苏科技有限公司

地址 223600 江苏省宿迁市沭阳经济开发区  
天能路2号

(72) 发明人 王晶 陈飞 马换玉 周燕  
方明学 杨惠强

(74) 专利代理机构 淮安市科文知识产权事务所  
32223

代理人 谢观素

(51) Int. Cl.

G22C 11/06(2006. 01)

G22C 1/02(2006. 01)

审查员 连速

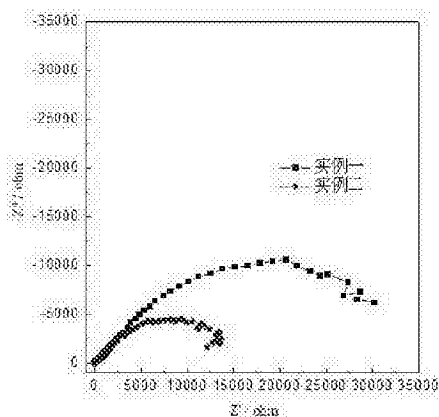
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种低温用深循环正极板栅合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低温用深循环正极板栅合金,由以下质量百分比的原料组成:钙0.05~0.12%,锡0.2~2.0%,铝0.01~0.1%,锌0.01~0.2%,余量为铅。本发明给出的合金具有好的低温性能,减小了低温下形成阳极腐蚀膜的阻抗。锌元素可以很明显提高电池的深循环性能,即使是在低温条件下,因为PbZnO类氧化物的导电性好的缘故。



1. 一种低温用深循环正极板栅合金的制备方法,其特征在于由以下质量百分比的原料组成:

钙 0.05~0.12%

锡 0.2~2.0%

铝 0.01~0.1%

锌 0.01~0.2%

余量为铅;

包括以下步骤:按上述原料的质量百分比,

(1) 将占铅原料总质量 80~85% 的铅粒加入中频炉的石墨熔铅锅中加热至 670~680℃,使铅粒充分熔化,用占铅原料总质量 0.5~1% 的铅皮,包裹混合均匀的钙屑与碎铝片,并一起将其压入熔融的铅液中,然后搅拌 2~3min 使钙铝元素在铅液中混合均匀,在此过程中,保持熔体的温度在 670~680℃ 之间;

(3) 停止搅拌和加热,加入剩余的铅粒,对熔体进行搅拌,当温度降至 520~540℃ 时向熔体加入锡与锌,再搅拌 2~3min 使锡与锌完全熔化并混合均匀;

(4) 将清渣剂撒向熔体表面,搅拌 1~2min,然后将浮渣清除;

(5) 当熔体温度降至 480~500℃ 时进行浇铸。

2. 如权利要求 1 所述的一种低温用深循环正极板栅合金的制备方法,其特征在于:钙:0.09%、锡:1.8%、铝:0.05%、锌:0.08%、铅为余量。

3. 如权利要求 1 所述的一种低温用深循环正极板栅合金的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述钙屑、碎铝片均是直径为 3~4mm 的片状物。

4. 如权利要求 1 所述的一种低温用深循环正极板栅合金的制备方法,其特征在于:所述石墨熔铅锅具有竖向长半椭球形内腔。

## 一种低温用深循环正极板栅合金及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于铅酸蓄电池领域,涉及一种低温用深循环铅酸蓄电池正极板栅合金及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在铅酸电池领域中,电池的低温性能一直不令人满意。通常认为影响低温性能的主要是负板决定的,然而在实际测试中发现正板也限制电池的低温性能,同时进一步发现,常规正极板栅铅钙锡铝合金在低温情况下所形成的阳极腐蚀膜的电阻相对较大,由此限制了电池在低温下的深循环性能。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于,针对现有常规铅钙锡铝的合金低温性能不足,提供一种低温用深循环正极板栅合金,以期低温下电池性能能够接近常温下性能。同时要解决的技术问题是,提供这种正极板栅合金的指标方法。

[0004] 为达到上述技术目的,本发明的技术方案如下:

[0005] 一种低温用深循环正极板栅合金,由以下质量百分比的原料组成:

[0006] 钙 0.05~0.12%

[0007] 锡 0.2~2.0%

[0008] 铝 0.01~0.1%

[0009] 锌 0.01~0.2%

[0010] 余量为铅。

[0011] 作为一种优选的合金元素质量百分比为:钙:0.09%、锡:1.8%、铝:0.05%、锌:0.08%、铅为余量。

[0012] 一种低温用深循环正极板栅合金的制备方法,包括以下步骤:按上述原料的质量百分比,

[0013] (1) 将占铅原料总质量 80~85% 的铅粒加入中频炉中频炉的石墨熔铅锅中加热至 670~680℃,使铅粒充分熔化,用占铅原料总质量 0.5~1% 的铅皮,包裹混合均匀的钙屑与碎铝片,并一起将其压入熔融的铅液中,然后搅拌 2~3min 使钙铝元素在铅液中混合均匀,在此过程中,保持熔体的温度在 670~680℃ 之间;

[0014] (3) 停止搅拌和加热,加入剩余的铅粒,对熔体进行搅拌,当温度降至 520~540℃ 时向熔体加入锡与锌,再搅拌 2~3min 使锡与锌完全熔化并混合均匀;

[0015] (4) 将清渣剂撒向熔体表面,搅拌 1~2min,然后将浮渣清除;

[0016] (5) 当熔体温度降至 480~500℃ 时进行浇铸。

[0017] 步骤(1)中所述钙屑、碎铝片均是直径为 3~4mm 的片状物。

[0018] 用铅皮包裹一个方面是方便加料,另外防止钙屑与氧气接触,减小钙屑在空气中氧化。

[0019] 所述石墨熔铅锅具有竖向长半椭球形内腔。通常熔铅锅是方形的，电热棒加热；方形的铅锅有搅拌死角，同时中频炉加热速度快、效率高，加热同时具有自搅拌功能，这样可以使得配出的合金成分更均匀。

[0020] 采用了上述技术方案后，本发明的有益效果是：

[0021] 1、本发明给出的合金具有好的低温性能，减小了低温下形成阳极腐蚀膜的阻抗。锌元素可以很明显提高电池的深循环性能，即使是在低温条件下，因为 PbZnO 类氧化物的导电性好的缘故。

[0022] 2、本发明在配制过程中，把混合均匀的钙屑与碎铝片同时加入到铅液中，去掉了传统配制钙铝母合金的过程，这样不仅避免钙的大量烧损，而且提高生产效率，节约了生产成本。

[0023] 3、本发明所用的长半椭球形内腔的石墨熔铅锅与具有自动搅拌功能的中频炉，这些可以使配出来的合金成分均匀一致，而且提高了生产效率。

### 附图说明

[0024] 图 1 为实例一与实例二合金在 0.8V 下的阻抗谱示意图。通过阻抗谱对比发现，实例二形成的阳极膜阻抗远小于实例一。

### 具体实施方式

[0025] 本申请人同日提交了铅钙锡铝正极板栅合金及其制备方法专利申请，该份专利申请给出，合金耐腐蚀合金元素优选质量比为钙：0.09%、锡：1.8%、铝：0.05%。本申请中，为了方便比较锌对合金低温性能的影响，因此，本申请实施例 1-3 锌之外的合金元素配比保持不变。

[0026] 实施例一

[0027] 一种低温用深循环正极板栅合金制备方法，其特征在于包括以下步骤：

[0028] (1) 原料准备：铅、钙、锡和铝，且各原料占总原料的质量百分比为：钙：0.09%、锡：1.8%、铝：0.05%、锌：0.01%、铅为余量；

[0029] (2) 将占铅原料总质量 85% 的铅粒加入中频炉的石墨熔铅锅中加热至 670~680℃，使铅粒充分熔化，用占铅原料总质量 0.5% 的铅皮，包裹混合均匀的钙屑与碎铝片，并一起将其压入熔融的铅液中，然后搅拌 2~3min 使钙铝元素在铅液中混合均匀，在此过程中，保持熔体的温度在 670~680℃ 之间；

[0030] (3) 停止搅拌和加热，加入剩余的铅粒，对熔体进行搅拌，当温度降至 520~540℃ 时向熔体加入锡与锌，再搅拌 2~3min 使锡与锌完全熔化并混合均匀；

[0031] (4) 将清渣剂撒向熔体表面，搅拌 1~2min，然后将浮渣清除；

[0032] (5) 当熔体温度降至 480~500℃ 时进行浇铸。

[0033] 实施例二

[0034] 一种低温用深循环正极板栅合金制备方法，其特征在于包括以下步骤：

[0035] (1) 原料准备：铅、钙、锡和铝，且各原料占总原料的质量百分比为：钙：0.09%、锡：1.8%、铝：0.05%、锌：0.08%、铅为余量；

[0036] (2) 将占铅原料总质量 85% 的铅粒加入中频炉的石墨熔铅锅中加热至 670~680℃，

使铅粒充分熔化,用占铅原料总质量 0.5% 的铅皮,包裹混合均匀的钙屑与碎铝片,并一起将其压入熔融的铅液中,然后搅拌 2~3min 使钙铝元素在铅液中混合均匀,在此过程中,保持熔体的温度在 670~680℃ 之间;

[0037] (3)停止搅拌和加热,加入剩余的铅粒,对熔体进行搅拌,当温度降至 520~540℃ 时向熔体加入锡与锌,再搅拌 2~3min 使锡与锌完全熔化并混合均匀;

[0038] (4)将清渣剂撒向熔体表面,搅拌 1~2min,然后将浮渣清除;

[0039] (5)当熔体温度降至 480~500℃ 时进行浇铸。

[0040] 实施例三

[0041] 一种低温用深循环正极板栅合金制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0042] (1)原料准备:铅、钙、锡和铝,且各原料占总原料的质量百分比为:钙:0.09%、锡:0.5%、铝:0.05%、锌:0.2%、铅为余量;

[0043] (2)将占铅原料总质量 85% 的铅粒加入中频炉的石墨熔铅锅中加热至 670~680℃,使铅粒充分熔化,用占铅原料总质量 0.5% 的铅皮,包裹混合均匀的钙屑与碎铝片,并一起将其压入熔融的铅液中,然后搅拌 2~3min 使钙铝元素在铅液中混合均匀,在此过程中,保持熔体的温度在 670~680℃ 之间;

[0044] (3)停止搅拌和加热,加入剩余的铅粒,对熔体进行搅拌,当温度降至 520~540℃ 时向熔体加入锡与锌,再搅拌 2~3min 使锡与锌完全熔化并混合均匀;

[0045] (4)将清渣剂撒向熔体表面,搅拌 1~2min,然后将浮渣清除;

[0046] (5)当熔体温度降至 480~500℃ 时进行浇铸。

[0047] 将上述实例一、实例二合金涂片组装成 12V12Ah 实验电池测试,低温深循环测试制度为:充电阶段,蓄电池在温度为  $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  的环境中,以单只蓄电池平均电压为 15V (限流 3A) 的恒定电压连续充电 8h 或当充电末期电流稳定 3h 不变,此时即为充满电;放电阶段,在蓄电池充满电后,在  $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  的环境中,以 6A 放电到蓄电池端电压达 10.50V 时终止。经深循环测试发现实例一合金电池在低温下深循环容量在 6Ah 左右,实例二合金电池在低温下深循环容量在 10Ah 左右,

[0048] 锌的添加很好地改善了电池的低温深循环性能。

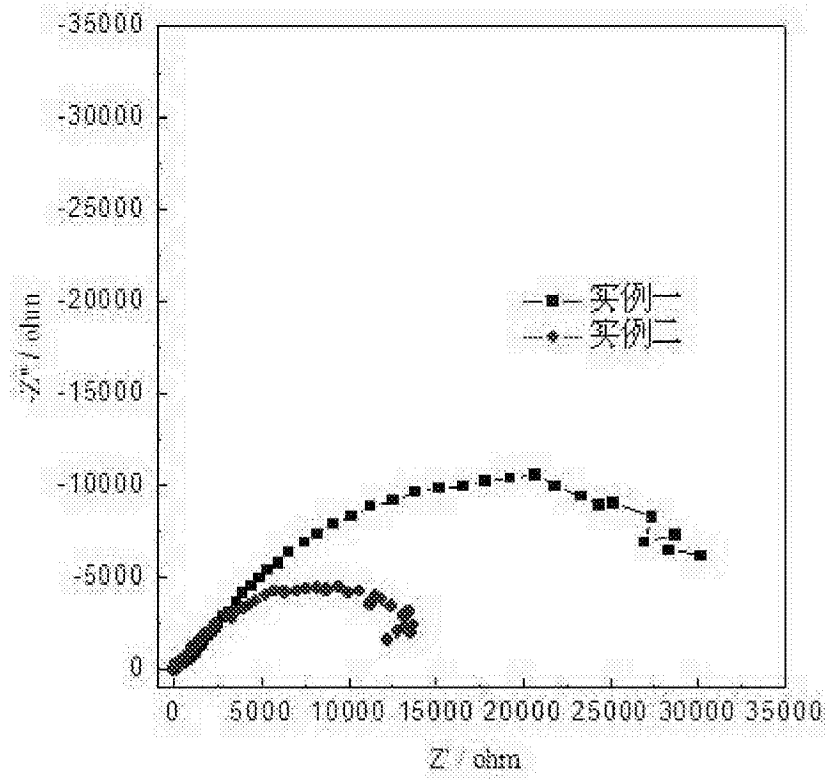


图 1