



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110993897 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201911334702.2

(22)申请日 2019.12.23

(71)申请人 漳州市华威电源科技有限公司

地址 363300 福建省漳州市云霄县列屿镇  
工业集中区

(72)发明人 柯志民 郭锡民 张英恢 宋子明

沈艺坡 吴晓强 林念书

(74)专利代理机构 泉州市诚得知识产权代理事

务所(普通合伙) 35209

代理人 赖开慧

(51)Int.Cl.

H01M 4/20(2006.01)

H01M 4/57(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

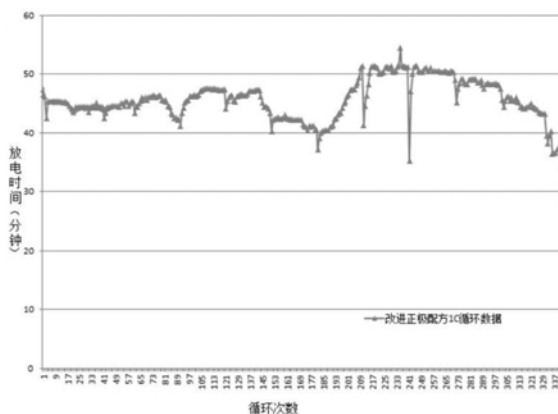
(54)发明名称

一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的  
正极添加剂及其应用

(57)摘要

本发明涉及铅酸电池技术领域,提供一种提高  
阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂  
及其应用,解决现有技术板栅合金与电池活性物  
质相接触界面层易出现高阻抗层,缩短阀控式密  
封铅酸电池使用寿命的问题,所述正极添加剂包  
括以下质量分数的原料:35~45%氧化铋、8~  
12%聚丙烯纤维、28~32%四碱式硫酸铅、18~  
24%硅藻土,所述正极添加剂用于制备铅膏,所  
述制备铅膏包括以下步骤:1)称取铅粉、正极添  
加剂,加入和膏机内并搅拌6~10min;2)向和膏  
机中加入去离子水,搅拌混合5~8min;3)往和膏  
机内加入硫酸,控制加酸速度,加酸时间15min,  
继续搅拌10~15min,然后开启和膏机冷却系统,  
冷却后出膏。

12V7Ah电池1C循环对比曲线



1. 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,其特征在于:所述正极添加剂用于制备铅膏,所述制备铅膏包括以下步骤:

S1:称取铅粉、正极添加剂,加入和膏机内并搅拌混合6~10min;

S2:向和膏机中加入足量的去离子水,搅拌混合5~8min;

S3:往和膏机内加入硫酸,控制加酸的速度,加酸时间15min,继续搅拌混合10~15min,然后开启和膏机冷却系统,冷却后出膏。

2. 根据权利要求1所述的一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,其特征在于:所述铅膏由以下重量份的原料组成:80~90份铅粉、1.2~3.5份正极添加剂、7~10份硫酸、9~12份去离子水。

3. 根据权利要求1所述的一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,其特征在于:所述硫酸的密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ,所述铅粉中氧化铅的含量为71wt%。

4. 根据权利要求1所述的一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,其特征在于:所述和膏机和膏过程中温度不超过 $65^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,其特征在于:所述出膏温度不超过 $45^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,其特征在于:所述步骤S3在加酸结束后再加入一定量的去离子水,使正极铅膏的表观密度达到 $4.35\pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。

7. 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂,其特征在于:所述正极添加剂包括以下质量分数的各原料:35~45%氧化铋、8~12%聚丙烯纤维、28~32%四碱式硫酸铅、18~24%硅藻土。

## 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铅酸电池技术领域,尤其涉及一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂及其应用。

### 背景技术

[0002] 铅酸电池凭借电压特性平稳、单体电池容量大、安全性高和原材料丰富且可再生利用、价格低廉等一系列优势,在绝大多数传统领域和一些新兴的应用领域,占据着牢固的地位。现有的铅酸电池一般都是阀控式密封铅酸电池,实现电池结构的密封与免维护。为了在铅酸电池的性能、生产成本等方面实现突破,研究人员做了大量的工作,例如中国专利号:201610042353.7公开了一种深循环阀控铅酸电池及其制备方法,包括正极板和负极板,正极板按照质量百分比,由32~36%的正极板栅、64~68%的正极活性物质组成;正极板栅采用PbCaSnAl合金铅,正极活性物质由PbSO<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub>、PbO、Pb、短纤维混合而成;负极板按照质量百分比,由27~31%的负极板栅、69~73%的负极活性物质组成;负极板栅采用PbCaSnAl合金铅,负极活性物质由PbSO<sub>4</sub>、PbO、Pb、短纤维、负极添加剂混合而成。该深循环阀控铅酸蓄电池,提高了正负活性物质的比值,可以有效降低负极板的活性物质用量,降低蓄电池的材料消耗,节约成本。但铅酸电池在使用过程中,板栅合金与电池活性物质相接触界面层易出现高阻抗层,使电池在使用过程中短时间内出现充放电循环能力大幅度下降,即“PCL”早期容量损失现象,尤其电池在深度放电或过放电后,此现象会更加严重,造成电池充放电次数大幅度减少与使用寿命缩短。

### 发明内容

[0003] 因此,针对以上内容,本发明提供一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命正极添加剂及其应用,解决现有技术板栅合金与电池活性物质相接触界面层易出现高阻抗层,缩短阀控式密封铅酸电池使用寿命的问题。

[0004] 为达到上述目的,本发明是通过以下技术方案实现的:

[0005] 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,所述正极添加剂用于制备铅膏,所述制备铅膏包括以下步骤:

[0006] S1:称取铅粉、正极添加剂,加入和膏机内并搅拌混合6~10min;

[0007] S2:向和膏机中加入足量的去离子水,搅拌混合5~8min;

[0008] S3:往和膏机内加入硫酸,控制加酸的速度,加酸时间15min,继续搅拌混合10~15min,然后开启和膏机冷却系统,冷却后出膏。

[0009] 进一步的改进是:所述铅膏由以下重量份的原料组成:80~90份铅粉、1.2~3.5份正极添加剂、7~10份硫酸、9~12份去离子水。

[0010] 进一步的改进是:所述硫酸的密度为1.40g/cm<sup>3</sup>,所述铅粉中氧化铅的含量为71wt%。

[0011] 进一步的改进是：所述和膏机和膏过程中温度不超过65℃。

[0012] 进一步的改进是：所述出膏温度不超过45℃。

[0013] 进一步的改进是：所述步骤S3在加酸结束后再加入一定量的去离子水，使正极铅膏的表观密度达到 $4.35 \pm 0.05 \text{g/cm}^3$ 。

[0014] 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂，所述正极添加剂包括以下质量分数的各原料：35~45%氧化铋、8~12%聚丙烯纤维、28~32%四碱式硫酸铅、18~24%硅藻土。

[0015] 通过采用前述技术方案，本发明的有益效果是：

[0016] 本发明通过选择氧化铋作为添加剂制备铅膏，可以改善合金与正极活性物质界面层的高阻抗导电层结构，从而提高导电性能并改善正极活性物质电化学性能，使电池充放电循环能力大幅度提升提高。添加剂中的聚丙烯纤维原料能够增强电池正极板的强度，降低正极活性物质的软化速度，减少其脱落，从而提高铅酸电池的循环寿命。而氧化铋还可以加强正极活性物质中晶粒之间的连接，使得正极活性物质不易从板栅上脱落，从而延长铅酸电池的循环使用寿命。硅藻土具有多孔性，可以增加正极活性物质的孔隙率，增大其比表面积，改善其与电解质溶液的接触，使反应更加充分，从而提高正极活性物质利用率。

[0017] 本发明所述铅膏包括以下重量份的各原料：80~90份铅粉、1.2~3.5份正极添加剂、7~10份硫酸、9~12份去离子水。硫酸的用量和浓度影响着铅膏的性能，若铅膏中含酸量过高，则铅膏表观密度偏小，不易涂覆至板栅上，极板化成后正极活性物质易脱落。和膏机中加入硫酸后，发生放热反应，放出大量的热量，温度上升，铅膏的成分受温度的影响而有所不同，和膏时温度过高会影响电池初期容量，难以化成。出膏时温度控制在45℃以内，可以防止铅膏继续反应，使其硬化结块。铅膏的制备过程中向和膏机内添加两次去离子水，刚开始时加入去离子水，能够促进铅粉中的金属铅进一步的氧化和实现铅粉的粘合，同时在和膏过程中，水起到使铅膏疏松和软化的作用。加酸结束后再次加入去离子水主要是调节铅膏的表观密度和稠度，表观密度不佳易使活性物质之间以及活性物质之间与板栅之间结合的不牢固，活性物质在充放电过程中易脱落，导致电池寿命缩短。

## 附图说明

[0018] 图1是本发明实施例三极板组装12V7Ah电池循环充放电性能曲线图。

## 具体实施方式

[0019] 以下将结合具体实施例来详细说明本发明的实施方式，借此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题，并达成技术效果的实现过程能充分理解并据以实施。

[0020] 若未特别指明，实施例中所采用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段，所采用的试剂和产品也均为可商业获得的。所用试剂的来源、商品名以及有必要列出其组成成分者，均在首次出现时标明。

[0021] 实施例一

[0022] 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用，所述正极添加剂用于制备铅膏，所述铅膏由以下重量份的各原料组成：80份铅粉（氧化铅的含量为71wt%）、1.25份正极添加剂、7份硫酸（密度为 $1.40 \text{g/cm}^3$ ）、9份去离子水，所述正极添加剂包括以下

质量分数的各原料:35%氧化铋、12%聚丙烯纤维、30%四碱式硫酸铅、23%硅藻土,所述铅膏的制备步骤如下:

[0023] S1:称取铅粉、正极添加剂,加入和膏机内并搅拌混合6min;

[0024] S2:向和膏机中加入足量的去离子水,搅拌混合5min;

[0025] S3:往和膏机内加入硫酸,控制加酸的速度,加酸时间15min,继续搅拌混合10min,搅拌过程中加入适量的水,使正极铅膏的表观密度达到 $4.35 \pm$

[0026]  $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,然后开启和膏机冷却系统,冷却后出膏。

[0027] 和膏机和膏过程中温度不超过 $65^\circ\text{C}$ ,出膏温度不超过 $45^\circ\text{C}$ 。

[0028] 实施例二

[0029] 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,所述正极添加剂用于制备铅膏,所述铅膏由以下重量份的各原料组成:85份铅粉(氧化铅的含量为71wt%)、2.5份正极添加剂、8份硫酸(密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ )、10份去离子水,所述正极添加剂包括以下质量分数的各原料:40%氧化铋、10%聚丙烯纤维、32%四碱式硫酸铅、18%硅藻土,所述铅膏的制备步骤如下:

[0030] S1:称取铅粉、正极添加剂,加入和膏机内并搅拌混合8min;

[0031] S2:向和膏机中加入足量的去离子水,搅拌混合6min;

[0032] S3:往和膏机内加入硫酸,控制加酸的速度,加酸时间15min,继续搅拌混合12min,搅拌过程中加入适量的水,使正极铅膏的表观密度达到 $4.35 \pm$

[0033]  $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,然后开启和膏机冷却系统,冷却后出膏。

[0034] 和膏机和膏过程中温度不超过 $65^\circ\text{C}$ ,出膏温度不超过 $45^\circ\text{C}$ 。

[0035] 实施例三

[0036] 一种提高阀控式密封铅酸电池使用寿命的正极添加剂的应用,所述正极添加剂用于制备铅膏,所述铅膏由以下重量份的各原料组成:90份铅粉(氧化铅的含量为71wt%)、3.5份正极添加剂、10份硫酸(密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ )、12份去离子水,所述正极添加剂包括以下质量分数的各原料:45%氧化铋、8%聚丙烯纤维、28%四碱式硫酸铅、19%硅藻土,所述铅膏的制备步骤如下:

[0037] S1:称取铅粉、正极添加剂,加入和膏机内并搅拌混合10min;

[0038] S2:向和膏机中加入足量的去离子水,搅拌混合8min;

[0039] S3:往和膏机内加入硫酸,控制加酸的速度,加酸时间15min,继续搅拌混合15min,搅拌过程中加入适量的水,使正极铅膏的表观密度达到 $4.35 \pm$

[0040]  $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,然后开启和膏机冷却系统,冷却后出膏。

[0041] 和膏机和膏过程中温度不超过 $65^\circ\text{C}$ ,出膏温度不超过 $45^\circ\text{C}$ 。

[0042] 在稀土合金板栅两面上涂覆上述制备得到的铅膏,涂覆好铅膏的稀土合金板栅经固化、干燥后形成铅酸电池正极板。将正极板以及常规的负极板打磨干净,并组装电池,抽真空方式注入硫酸电解质进行电池化成。化成结束后的模拟电池进行电池循环充放电性能的测试,测试结果曲线如图1所示。

[0043] 以上所记载,仅为利用本创作技术内容的实施例,任何熟悉本项技艺者运用本创作所做的修饰、变化,皆属本创作主张的专利范围,而限于实施例所揭示者。

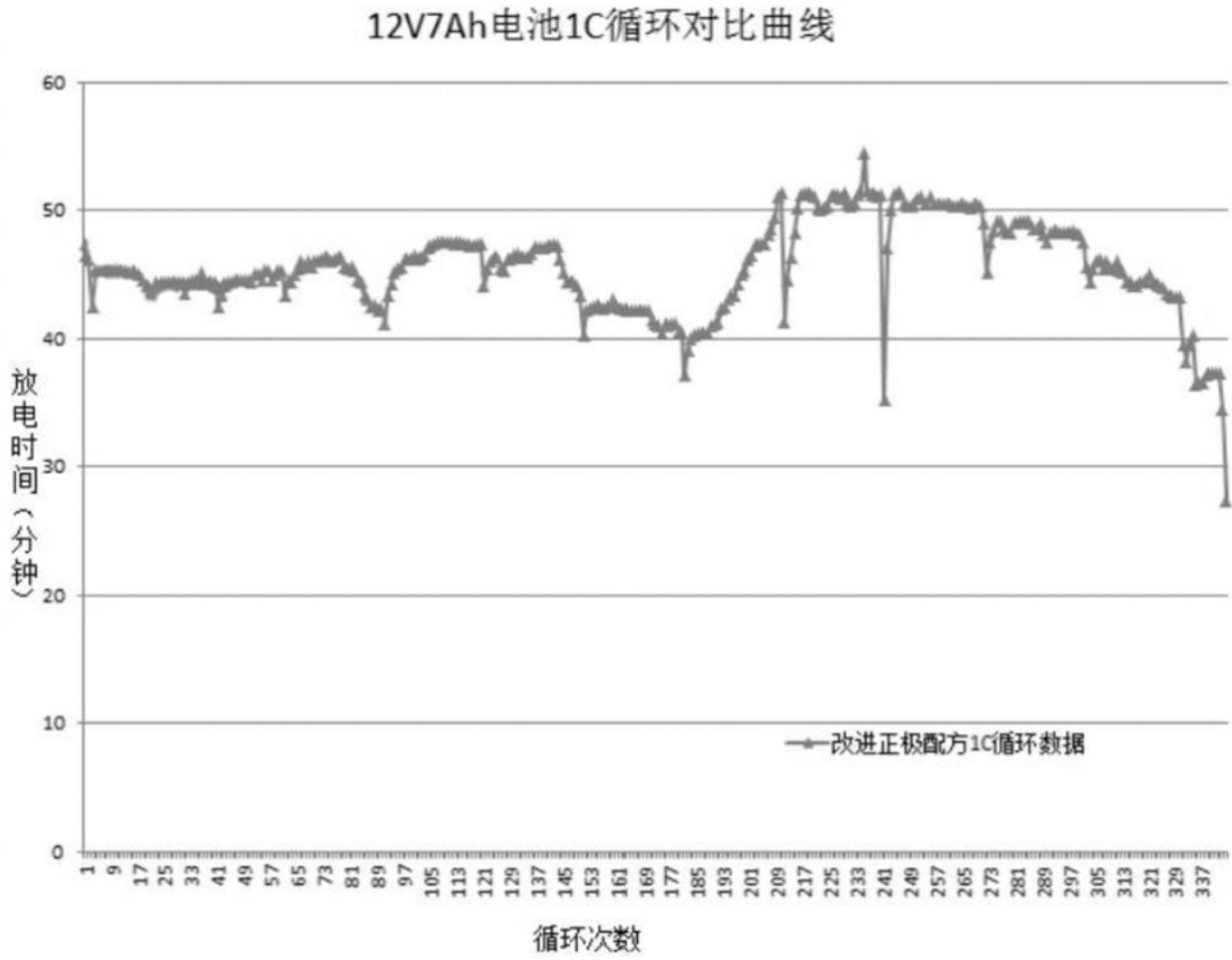


图1