



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101958417 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 26

(21) 申请号 201010235274. 0

(22) 申请日 2010. 07. 26

(71) 申请人 武汉银泰科技电源股份有限公司

地址 430056 湖北省武汉市武汉经济技术开
发区沌口小区特 2 号

(72) 发明人 刘凡 张志坚 陈刚

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 邓寅杰

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/14 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种铅酸蓄电池正极添加剂

(57) 摘要

本发明涉及铅酸蓄电池领域。一种铅酸蓄
电池正极添加剂,其特征在於它包括聚四氟乙烯
和比表面面积 700 平方米 / 克以上的二氧化硅,
聚四氟乙烯的添加量为正极铅膏中铅粉重量的
0. 10%~0. 15% (重量百分数),二氧化硅的添加
量为正极铅膏中铅粉重量的 0. 05%~0. 15% (重
量百分数)。本发明的铅酸蓄电池正极添加剂用
于正极铅膏中,能最大限度地保护正极铅膏结晶
在循环过程不软化,显著改善提高铅酸蓄电池的
循环性能。

1. 一种铅酸蓄电池正极添加剂,其特征在于它包括聚四氟乙烯和比表面积 700 平方米/克以上的二氧化硅,聚四氟乙烯的添加量为正极铅膏中铅粉重量的 0.10%~0.15% (重量百分数),二氧化硅的添加量为正极铅膏中铅粉重量的 0.05%~0.15% (重量百分数)。

2. 根据权利要求 1 所说的铅酸蓄电池正极添加剂,其特征在于:所述的聚四氟乙烯采用质量浓度为 20%~80%的聚四氟乙烯溶液。

3. 根据权利要求 1 所说的铅酸蓄电池正极添加剂,其特征在于:所述的二氧化硅采用质量浓度为 10%~50%的二氧化硅溶胶。

一种铅酸蓄电池正极添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及铅酸蓄电池领域,特别是一种铅酸蓄电池正极添加剂。

背景技术

[0002] 铅酸蓄电池在循环使用时,主要的寿命衰减模式是正极铅膏的软化变态。其实质是铅膏晶体的变化,导致铅膏极度软化失效。因此,如何保护铅膏晶体在循环使用过程不变化,是提高铅酸蓄电池循环寿命的关键。

[0003] 聚四氟乙烯是由四氟乙烯经聚合而成的高分子化合物,聚四氟乙烯分子中 CF₂ 单元形成一个螺旋状的扭曲链,氟原子几乎覆盖了整个高分子链的表面,在与铅膏混合搅拌时,铅膏晶体表面会形成一定的网状结构,保护铅膏结晶。但由于聚四氟乙烯的添加量(重量比)超过 0.15% 时,铅膏的粘度会急剧上升,变得类似橡胶一样,无法涂板。而这种物性限制了添加量的提高,从而对铅膏结晶的保护效果也受到了限制。因此,聚四氟乙烯作为铅酸蓄电池正极添加剂并没有得到广泛应用。

[0004] 另一种能够在铅膏晶体表面形成网状结构保护铅膏结晶的物质是二氧化硅。二氧化硅通常混合在电解液中使用,实验结果证明,二氧化硅以一定的比例添加到电解液中,在铅膏表面形成网状结构,保护铅膏晶体,对电池循环寿命的提高,作用较大;二氧化硅粒径越小,对电池循环寿命提高的作用越大,但粒径小的二氧化硅与稀硫酸混合后的凝胶时间很短,其混合后的凝固状态难于控制,需要严格的工艺要求和设备保证,这种胶体电解液的电池的一致性保证,仍是一个难于克服的问题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种铅酸蓄电池正极添加剂,其能最大限度地保护正极铅膏结晶在循环过程不软化,显著提高铅酸蓄电池的循环寿命。

[0006] 为解决上述技术问题所采用的技术方案是:

[0007] 一种铅酸蓄电池正极添加剂,其特征在于它包括聚四氟乙烯和比表面积 700 平方米/克以上的二氧化硅,聚四氟乙烯的添加量为正极铅膏中铅粉重量的 0.10%~0.15% (重量百分数),二氧化硅的添加量为正极铅膏中铅粉重量的 0.05%~0.15% (重量百分数)。

[0008] 按上述方案,所述的聚四氟乙烯采用质量浓度为 20~80% 的聚四氟乙烯溶液。与固体聚四氟乙烯相比,其使用方便,在铅粉中的分散性好。

[0009] 按上述方案,所述的二氧化硅采用质量浓度为 10~50% 的二氧化硅溶胶。与粉状二氧化硅相比,其使用方便,在铅粉中的分散性好。

[0010] 本发明的铅酸蓄电池正极添加剂,适用于所有型号的铅酸蓄电池。

[0011] 本发明的有益效果:1、本发明的铅酸蓄电池正极添加剂用于正极铅膏中,能最大限度地保护正极铅膏结晶在循环过程不软化,显著改善提高铅酸蓄电池的循环性能;2、本发明的铅酸蓄电池正极铅膏配方,适用于所有型号的铅酸蓄电池,应用广泛。

具体实施方式

[0012] 采用同样设计和工艺制造的阀控式密封铅酸蓄电池 12V100Ah(6GFM100) 作为实验样本,其中正极铅膏的视比重控制在 $4.20 \pm 0.10 \text{g/cc}$,并使用质量浓度 60%的聚四氟乙烯溶液和质量浓度 30%的二氧化硅溶胶。

[0013] 实验样本 1 的正极铅膏配方:每 100 公斤铅粉中,比重 1.40g/cc 的硫酸 9.40 公斤;纯水 11.50 公斤;短纤维 0.10 公斤,另外,根据和膏过程中由于温度上升造成水的蒸发程度,加入若干调节纯水,以满足铅膏视比重的控制范围要求。

[0014] 实验样本 2 的正极铅膏配方:每 100 公斤铅粉中,比重 1.40g/cc 的硫酸 9.40 公斤;纯水 11.50 公斤;短纤维 0.10 公斤;质量浓度 80%的聚四氟乙烯溶液 0.150 公斤;比表面积 750平方米/克 、质量浓度 50%的二氧化硅溶胶 0.200 公斤,另外根据铅膏视比重控制要求,加入若干调节纯水,浓缩聚四氟乙烯溶液和二氧化硅溶胶内含的水分,在调节水内扣除。

[0015] 实验样本 3 的正极铅膏配方:每 100 公斤铅粉中,比重 1.40g/cc 的硫酸 9.40 公斤;纯水 11.50 公斤;短纤维 0.10 公斤;质量浓度 60%的聚四氟乙烯溶液 0.170 公斤;比表面积 750平方米/克 、质量浓度 10%的二氧化硅溶胶 0.510 公斤,另外根据铅膏视比重控制要求,加入若干调节纯水,浓缩聚四氟乙烯溶液和二氧化硅溶胶内含的水分,在调节水内扣除。

[0016] 实验样本 4 的正极铅膏配方:每 100 公斤铅粉中,比重 1.40g/cc 的硫酸 9.40 公斤;纯水 11.50 公斤;短纤维 0.10 公斤;质量浓度 20%的聚四氟乙烯溶液 0.750 公斤;比表面积 750平方米/克 、质量浓度 30%的二氧化硅溶胶 0.500 公斤,另外根据铅膏视比重控制要求,加入若干调节纯水,浓缩聚四氟乙烯溶液和二氧化硅溶胶内含的水分,在调节水内扣除。

[0017] 实验样本 5 的正极铅膏配方:每 100 公斤铅粉中,比重 1.40g/cc 的硫酸 9.40 公斤;纯水 11.50 公斤;短纤维 0.10 公斤;质量浓度 60%的聚四氟乙烯溶液 0.200 公斤,另外根据铅膏视比重控制要求,加入若干调节纯水,浓缩聚四氟乙烯溶液内含的水分,在调节水内扣除。

[0018] 实验样本 6 的正极铅膏配方:每 100 公斤铅粉中,比重 1.40g/cc 的硫酸 9.40 公斤;纯水 11.50 公斤;短纤维 0.10 公斤;比表面积 750平方米/克 、质量浓度 30%的二氧化硅溶胶 0.333 公斤,另外根据铅膏视比重控制要求,加入若干调节纯水,二氧化硅溶胶内含的水分,在调节水内扣除。

[0019] 参照 IEC 61427-2005(Secondary cells and batteries for photovoltaic energy systems(PVES)-General requirements and methods of test) 要求的方法,将实验样本电池经容量测试合格后完全充电,然后在温度为 $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 的环境中静置 16h,并在该温度下进行循环耐久性试验,具体方法分为 A 和 B 两个阶段:

[0020] 实验阶段 A(低充电状态下的浅循环):

[0021] a) 以 $I_{10}(A)$ 放电,持续 9h 或终压为 1.75V /单体时放电完成。

[0022] b) 以 $1.03I_{10}(A)$ 充电 3h。

[0023] c) 以 $I_{10}(A)$ 放电 3h。

- [0024] 重复 b) 和 c) 49 次。
- [0025] 完成实验阶段 A 后,对电池充满电,然后进行实验阶段 B 的检测。
- [0026] 实验阶段 B(高充电状态下的浅循环):
- [0027] a) 以 $1.25I_{10}(A)$ 放电 2h。
- [0028] b) 以 $I_{10}(A)$ 充电 6h,充电电压不能超过 2.4V/单体。
- [0029] 重复 a) 和 b) 99 次,实验阶段 B 完成。
- [0030] 每进行一次大循环(A 阶段和 B 阶段)后进行 1 次容量检查,容量检查的方法是将实验电池冷却到标准温度($20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$),并在该温度静置 16 小时后,以 $I_{10}(A)$ 放电至终止电压为 1.8V/单体。
- [0031] 实验电池检测的终止条件如下:
- [0032] 1. 当实验阶段 A 中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/单体时;
- [0033] 2. 实验阶段 B 之后,电池容量低于额定容量的 80%时,也就是以 $I_{10}(A)$ 放电至终止电压为 1.8V/单体时,放电时间不低于 8 小时。
- [0034] 循环寿命用连续完整的大循环(A 阶段和 B 阶段)的次数表示。
- [0035] 实验结果:
- [0036] 实验样本 1,第一大循环后容量:10 小时 32 分 41 秒;第二大循环后容量:9 小时 45 分 01 秒;第三大循环开始后,A 阶段中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/cell,判定电池寿命结束,循环实验中止。
- [0037] 实验样本 2,第一大循环后容量:11 小时 38 分 45 秒;第二大循环后容量:11 小时 45 分 16 秒;第三大循环后容量:11 小时 07 分 55 秒;第四大循环后容量:11 小时 01 分 07 秒;第五大循环后容量:10 小时 06 分 47 秒;第六大循环后容量:9 小时 51 分 13 秒;第七大循环后容量:9 小时 23 分 18 秒;第八大循环开始后,A 阶段中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/cell,判定电池寿命结束,循环实验中止。
- [0038] 实验样本 3,第一大循环后容量:11 小时 30 分 40 秒;第二大循环后容量:11 小时 35 分 10 秒;第三大循环后容量:11 小时 01 分 50 秒;第四大循环后容量:10 小时 59 分 03 秒;第五大循环后容量:10 小时 12 分 42 秒;第六大循环后容量:9 小时 49 分 11 秒;第七大循环后容量:9 小时 21 分 12 秒;第八大循环开始后,A 阶段中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/cell,判定电池寿命结束,循环实验中止。
- [0039] 实验样本 4,第一大循环后容量:11 小时 31 分 41 秒;第二大循环后容量:11 小时 33 分 11 秒;第三大循环后容量:10 小时 58 分 51 秒;第四大循环后容量:10 小时 50 分 02 秒;第五大循环后容量:10 小时 1 分 2 秒;第六大循环后容量:9 小时 41 分 3 秒;第七大循环后容量:9 小时 19 分 14 秒;第八大循环开始后,A 阶段中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/cell,判定电池寿命结束,循环实验中止。
- [0040] 实验样本 5,第一大循环后容量:11 小时 32 分 42 秒;第二大循环后容量:10 小时 25 分 10 秒;第三大循环开始后,A 阶段中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/cell,判定电池寿命结束,循环实验中止。
- [0041] 实验样本 6,第一大循环后容量:10 小时 52 分 59 秒;第二大循环后容量:10 小时 20 分 02 秒;第三大循环开始后,A 阶段中放电 9 小时时,电池单格电压低于 1.5V/cell,判定电池寿命结束,循环实验中止。

[0042] 上述结果说明：

[0043] 与实验样本 1(聚四氟乙烯和二氧化硅均没有添加)、实验样本 5(仅添加聚四氟乙烯)和实验样本 6 相比(仅添加二氧化硅),同时添加铅粉重量 0.10%~0.15%(重量百分数)的聚四氟乙烯和铅粉重量 0.05%~0.15%(重量百分数)的比表面面积 700 平方米/克以上的二氧化硅的实验样本 2、实验样本 3、实验样本 4、实验样本 5 的电池深循环性能有显著改善。