(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112242524 B
(45)授权公告日 2022.07.15

(21)申请号 202010968379.0

(22)申请日 2020.09.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112242524 A

(43)申请公布日 2021.01.19

(73)专利权人 骆驼集团蓄电池研究院有限公司
地址 441000 湖北省襄阳市高新区汉江北路65号

(72)发明人 刘长来 夏诗忠 王倩 徐建刚 史俊雷 邓国强

(74)专利代理机构 襄阳嘉琛知识产权事务所 42217
专利代理师 严崇姚

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/57(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)
H01M 10/06(2006.01)
C22C 11/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 101933178 A,2010.12.29
US 2002132165 A1,2002.09.19
JP H09147870 A,1997.06.06
CN 110071286 A,2019.07.30
CN 106450293 A,2017.02.22
CN 1677721 A,2005.10.05
CN 105702953 A,2016.06.22
CN 101330140 A,2008.12.24
CN 104659369 A,2015.05.27
G.Papazov et al.Influence of temperature on expander stability and on the cycle life of negative plates.《Journal of Power Sources》.2003,第113卷第335-344页.
李琪.木质素膨胀剂的溶解状态对铅酸蓄电池性能的影响及机理研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库电子期刊工程科技I辑》.2020,

审查员 邱臣

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方及其制备方法

(57)摘要

本发明的名称为提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方及其制备方法。属于铅酸蓄电池技术领域。它主要是解决现有木质素在化成和持续高温充放电的严苛环境下极易发生自身的降解或分解失效,致使其在电池中的有效含量不能得以保持的问题。它的主要特征是:负极铅膏配方包括铅粉、硫酸、水、纤维、炭黑、硫酸钡、木质素磺酸盐产品A1、改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1。本发明综合考虑各膨胀剂的分散性、酸溶性和高温降解特性的不同,可保证电池在整个使用周期内膨胀剂的有效含量得以稳定保持,实现低温启动性能和高温循环寿命的同步兼顾,电池综合性能优。本发明主要用于制备提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏。

CN 112242524 B

1.一种提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方，包括铅粉、硫酸、水、纤维、炭黑和硫酸钡，其特征在于：还包括木质素磺酸盐产品A1、改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1；所述的改性后木质素磺酸盐产品A2是由木质素磺酸盐产品A1通过烷基侨联接枝共聚制备而成；所述的木质素磺酸盐产品A1为挪威鲍利葛HT-1/1木质素磺酸钠产品或国产UP-1木素磺酸钠产品；所述的改性后木质素羧酸盐产品B1的分子量为5000-8000g/mol，磺化度为0.3-0.6mmol·g^{-1}，酚羟基含量0.3-0.6mmol·g^{-1}，羧基含量1.4-1.8mmol·g^{-1}。

2.根据权利要求1所述的提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方，其特征在于：所述的木质素磺酸盐产品A1的分子量为1200-1600g/mol，磺化度为1.3-1.6mmol·g^{-1}，酚羟基含量1-1.3 mmol·g^{-1}，羧基含量0.6-0.8 mmol·g^{-1}；烷基侨联接枝共聚制备包括：取木质素磺酸盐产品A1与分析纯氢氧化钠配制成碱性木质素原浆溶液，取上述溶液置于四口烧瓶中并加入分析纯碘化钾，油浴加热四口烧瓶，搅拌杆高速搅拌，根据桥联程度称取不同比例量的1,6-二溴己烷溶解在乙醇中，并用蠕动泵缓慢滴加到烧瓶中，反应过程控制反应液pH在10-12左右，至反应结束，冷却后取出反应液，用石油醚萃取出未反应的1,6-二溴己烷于上层油相中，下层水相则为反应产物，通过透析袋对反应液进行透析提纯，提纯后通过冷冻干燥得到纯净改性后产物A2；所述的改性后木质素磺酸盐产品A2的分子量为3000-3600g/mol，磺化度为0.8-1.2mmol·g^{-1}，酚羟基含量0.6-1.0 mmol·g^{-1}，羧基含量0.6-0.8 mmol·g^{-1}。

3.根据权利要求1所述的提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方，其特征在于：所述的改性后木质素羧酸盐产品B1由天然木质素羧酸盐、酶解木质素、碱木质素、磺化碱木质素或木质素磺酸盐改性制备而成。

4.根据权利要求1、2或3所述的提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方，其特征在于各组分所占重量份的比例如下：

铅粉	100份；
硫酸	8.5-10份；
水	10-12份；
纤维	0.05-0.15份；
木质素磺酸盐产品A1	0.15-0.30份；
改性后木质素磺酸盐产品A2	0.05-0.15份；
改性后木质素羧酸盐产品B1	0.05-0.20份；
炭黑	0.15-0.25份；
硫酸钡	0.5-0.8份。

5.一种采用根据权利要求1-4中任一项所述的提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方制备负极铅膏的方法，其特征在于包括以下步骤：

(1)先将改性后木质素磺酸盐产品A2、改性后木质素羧酸盐产品B1、炭黑和硫酸钡一起机械预混十分钟；

(2)将第(1)步骤的混合物与纤维混合均匀后，再与铅粉混合均匀；

(3)将木质素磺酸盐产品A1水溶后直接加入第(2)步骤的混合物中，快速搅拌10-15min；然后将硫酸溶液缓慢加入上述混合物中，加酸时间控制在20-30min，过程中温度不

超过65℃,边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10-15min,制成负极铅膏。

6.根据权利要求5所述的制备负极铅膏的方法,其特征在于:所述的铅粉原生粒径控制在4-8um;所述的改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1原生粒径控制在5-15um。

7.根据权利要求5或6所述的制备负极铅膏的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)先将改性后木质素磺酸盐产品A2 0.05%、改性后木质素羧酸盐产品B1 0.05%、炭黑0.20%和硫酸钡0.6%一起机械预混十分钟;

(2)将第(1)步骤的混合物与纤维0.08%混合均匀后,再与铅粉100.0%混合均匀,铅粉平均粒径5.28um;

(3)将木质素磺酸盐产品A1 0.2%水溶后直接加入第(2)步骤的混合物中,快速搅拌12min;然后将密度为1.38g/ml硫酸10.5%溶液缓慢加入上述混合物中,加酸时间控制在25min,过程中温度不超过65℃,边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10min,制成负极铅膏。

提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于铅酸蓄电池技术领域，具体涉及一种可同时提升铅酸蓄电池高低温性能的铅酸蓄电池用负极铅膏配方及其制备工艺。

背景技术

[0002] 对蓄电池冷启动性能、高温循环寿命和高温后的冷启动性能的兼顾，是行业内的一个关键研究课题，也是各个蓄电池企业重点关注和技术攻关之所在。解决此技术瓶颈问题的关键就是负极有机膨胀剂的使用，腐植酸和木质素是国内外铅酸蓄电池负极最常用的重要膨胀剂，其中腐植酸由于小作坊式生产污染大，货源不稳定，而逐渐被国家禁止和淘汰，而木质素由于原料广泛且在蓄电池中性能优良而得以大量推广使用。

[0003] 木质素类膨胀剂不仅对于蓄电池的冷起动能力 (CCA)和循环寿命有特别的意义，而且对于负极板的整体性能也有十分重要的影响。充电时Pb的形成过程和放电时$PbSO_4$的结晶过程均受木质素的影响显著，一方面极板内部木质素的溶出造孔作用增大了活性物质反应面积，同时吸附在负极板表面的膨胀剂通过溶解作用消除电极表面的硫酸铅阻挡层，作为表面活性剂起着清洁电极表面的作用，另一方面通过膨胀剂对Pb^{2+}的络合吸附作用使$PbSO_4$在电极表面析出的必须沉积饱和度增加，去极化的同时抑制了负极板的钝化，这些对蓄电池冷启动能力的提升和循环寿命都至关重要。但由于木质素在化成和持续高温充放电的严苛环境下极易发生自身的降解或分解失效，致使其在电池中的有效含量不能得以保持，因此，关于电池低温冷启动性能和高温寿命的兼顾一直实施困难。

[0004] 目前行业内主要通过调整现有木质素的种类、含量，寻找高温稳定的木质素，或通过木质素与腐植酸的复配使用在不降低充电接受性能的前提下来改善电池低温冷启动性能和高温循环寿命。目前普遍认为低分子量、高羧基含量、低甲基含量、低有机硫含量、最佳剂量的酚羟基，纯度提高的情况下对电池综合性能最为有利，而目前生产方式下的纯天然木质素尚无法达到上述理化结构特性上的完全统一，如脱甲基化会增加羟基的数量，氧化会增加羧基的数量但同时也会导致木素的降解失效。因此，在目前的方法对蓄电池高低温性能的兼顾上改善效果有限，也暂不存在一种木质素能同时满足以上最优膨胀剂的结构特性要求的前提下，寻找膨胀剂领域新的突破口以达到高低温性能上的同步提升便势在必行。

发明内容

[0005] 为了克服上述背景技术中的不足，本发明提供一种同时提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方及其制备方法。

[0006] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案是：一种提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方，包括铅粉、硫酸、水、纤维、炭黑和硫酸钡，其特征在于：还包括木质素磺酸盐产品A1、改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1，三者具有不同的理化结构特性倾向，在电池使用周期的不同阶段发挥其效益。

[0007] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中所述的改性后木质素磺酸盐产品A2是由木质素磺酸盐产品A1通过烷基侨联接枝共聚制备而成。

[0008] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中所述的木质素磺酸盐产品A1为木质素磺酸盐类膨胀剂产品。

[0009] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中所述的木质素磺酸盐产品A1为挪威鲍利葛HT-1/1木质素磺酸钠产品或国产UP-1木素磺酸钠产品。

[0010] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中所述的木质素磺酸盐产品A1的分子量为1200-1600g/mol,磺化度为1.3-1.6mmol·g^{-1},酚羟基含量1-1.3 mmol·g^{-1},羧基含量0.6-0.8 mmol·g^{-1};烷基侨联接枝共聚制备包括:取木质素磺酸盐产品A1与分析纯氢氧化钠配制成碱性木质素原浆溶液,取上述溶液置于四口烧瓶中并加入分析纯碘化钾,油浴加热四口烧瓶,搅拌杆高速搅拌,根据桥联程度称取不同比例量的1,6-二溴己烷溶解在乙醇中,并用蠕动泵缓慢滴加到烧瓶中,反应过程控制反应液pH在10-12左右,至反应结束,冷却后取出反应液,用石油醚萃取出未反应的1,6-二溴己烷于上层油相中,下层水相则为反应产物,通过透析袋对反应液进行透析提纯,提纯后通过冷冻干燥得到纯净改性后产物A2;所述的改性后木质素磺酸盐产品A2的分子量为3000-3600g/mol,磺化度为0.8-1.2mmol·g^{-1},酚羟基含量0.6-1.0 mmol·g^{-1},羧基含量0.6-0.8 mmol·g^{-1};改性后木质素磺酸盐产品A2木素相对于木质素磺酸盐产品A1木素的纯度提升20-30%。

[0011] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中所述的改性后木质素羧酸盐产品B1由天然木质素羧酸盐、酶解木质素、碱木质素、磺化碱木质素或木质素磺酸盐改性制备而成。

[0012] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中所述的改性后木质素羧酸盐产品B1的分子量为5000-8000g/mol,磺化度为0.3-0.6mmol·g^{-1},酚羟基含量0.3-0.6mmol·g^{-1},羧基含量1.4-1.8mmol·g^{-1},且其纯度较高。

[0013] 本发明负极铅膏配方的技术解决方案中各组分所占重量份的比例如下:

[0014]	铅粉	100份;
[0015]	硫酸	8.5-10份;
[0016]	水	10-12份;
[0017]	纤维	0.05-0.15份;
[0018]	木质素磺酸盐产品A1	0.15-0.30份;
[0019]	改性后木质素磺酸盐产品A2	0.05-0.15份;
[0020]	改性后木质素羧酸盐产品B1	0.05-0.20份;
[0021]	炭黑	0.15-0.25份;
[0022]	硫酸钡	0.5-0.8份。

[0023] 本发明制备负极铅膏的方法的技术解决方案是:一种采用上述提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方制备负极铅膏的方法,其特征在于包括以下步骤:

[0024] (1)先将改性后木质素磺酸盐产品A2、改性后木质素羧酸盐产品B1、炭黑和硫酸钡一起机械预混十分钟;

[0025] (2)将第(1)步骤的混合物与纤维混合均匀后,再与铅粉混合均匀;

[0026] (3)将木质素磺酸盐产品A1水溶后直接加入第(2)步骤的混合物中,快速搅拌10-15min;然后将硫酸溶液缓慢加入上述混合物中,加酸时间控制在20-30min,过程中温度不

超过65℃,边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10-15min,制成负极铅膏。

[0027] 本发明制备负极铅膏的方法的技术解决方案中所述的铅粉原生粒径控制在4-8um;所述的改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1原生粒径控制在5-15um,三者具有相似的颗粒原生粒径有助于木质素在活性物质铅粉中的均匀分布和作为分散剂、膨胀剂作用的发挥,同时铅粉粒度大小适宜有助于活性物质孔隙率的提升和活性物质骨架的建立。

[0028] 本发明制备负极铅膏的方法包括以下步骤:

[0029] (1)先将改性后木质素磺酸盐产品A2 0.05%、改性后木质素羧酸盐产品B1 0.05%、炭黑0.20%和硫酸钡0.6%一起机械预混十分钟;

[0030] (2)将第(1)步骤的混合物与纤维0.08%混合均匀后,再与铅粉100%混合均匀,铅粉平均粒径5.28um;

[0031] (3)将木质素磺酸盐产品A1 0.2%水溶后直接加入第(2)步骤的混合物中,快速搅拌12min;然后将密度为1.38g/ml硫酸10.5%溶液缓慢加入上述混合物中,加酸时间控制在25min,过程中温度不超过65℃,边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10min,制成负极铅膏。

[0032] 合膏完毕后,进行负极板涂填,然后进入固化工序,固化采用中温高湿固化工艺,固化时间为40~48h,温度为45~50℃,湿度为95%~100%RH,干燥时间为20~30h,温度为60~85℃;制成负极。

[0033] 本发明由于在现有包含铅粉、硫酸、水、纤维、炭黑和硫酸钡的负极铅膏配方基础上,采用木质素磺酸盐产品A1、改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1,为两种木质素磺酸盐产品和一种木质素羧酸盐产品的复配,利用木质素系列膨胀剂的理化特性在电池的不同阶段发挥负极膨胀剂特性,从而保证电池整个使用周期内各个阶段膨胀剂的有效含量,使蓄电池的冷启动性能和高温循环寿命以及高温后的冷启动性能在电池使用周期内可得到一定程度的兼顾提升。

[0034] 本发明具备的有益效果是:综合考虑各膨胀剂的分散性、酸溶性和高温降解特性的不同,可保证电池在整个使用周期内膨胀剂的有效含量得以稳定保持,本发明从技术机理出发,通过对木质素系膨胀剂结构和在电池环境中存在特性的深入研究,在保持电池充电接受性能不明显降低的情况下,实现低温启动性能和高温循环寿命的同步兼顾,电池综合性能优。

[0035] 本发明主要用于制备提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏。

具体实施方式

[0036] 为更好地理解本发明,下面结合实施例对本发明做进一步说明,但下述实施例仅为本发明的优选实施例,并非全部。基于实施方式中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得其它实施例,都属于本发明的保护范围。

[0037] 本发明一种提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方,包括铅粉、硫酸、水、纤维、炭黑、硫酸钡、木质素磺酸盐产品A1、改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1。其中,改性后木质素磺酸盐产品A2是由木质素磺酸盐产品A1通过烷基侨联接枝共聚制备而成。木质素磺酸盐产品A1为挪威鲍利葛HT-1/1木质素磺酸钠产品或国产UP-1木素磺酸钠产品,也可为在铅酸蓄电池领域成熟应用的木质素磺酸盐类膨胀剂产品。木质素

磺酸盐产品A1的分子量为1200-1600g/mol，磺化度为1.3-1.6mmol·g^{-1}，酚羟基含量1-1.3 mmol·g^{-1}，羧基含量0.6-0.8 mmol·g^{-1}；所述的改性后木质素磺酸盐产品A2的分子量为3000-3600g/mol，磺化度为0.8-1.2mmol·g^{-1}，酚羟基含量0.6-1.0 mmol·g^{-1}，羧基含量0.6-0.8 mmol·g^{-1}。改性后木质素羧酸盐产品B1由天然木质素羧酸盐、酶解木质素、碱木质素、磺化碱木质素或木质素磺酸盐改性制备而成，其具体制备方法为现有技术。改性后木质素羧酸盐产品B1的分子量为5000-8000g/mol，磺化度为0.3-0.6mmol·g^{-1}，酚羟基含量0.3-0.6mmol·g^{-1}，羧基含量1.4-1.8mmol·g^{-1}。

[0038] 由A1烷基桥联改性制得的木质素磺酸盐产品A2的具体制备方法如下：取挪威鲍利葛HT-1/1木质素磺酸钠产品或国产UP-1木素磺酸钠产品与分析纯氢氧化钠配制成固含量为15-25%，PH为10-12的碱性木质素原浆溶液。取80-120g上述溶液置于250ml四口烧瓶中并加入0.1-0.4g分析纯碘化钾，油浴加热四口烧瓶至70-100℃，搅拌杆高速搅拌，根据桥联程度称取不同比例量(1,6-二溴己烷/木质素原料A1)的1,6-二溴己烷溶解在2.00-3.00g乙醇中，并用蠕动泵以0.5-0.6mL/min的泵速缓慢滴加到烧瓶中。反应过程控制反应液pH在10-12左右，反应5-6h后结束。冷却后取出反应液，用石油醚萃取出未反应的1,6-二溴己烷于上层油相中，下层水相则为反应产物。通过透析袋对反应液进行透析提纯，提纯后通过冷冻干燥得到纯净改性后产物A2。产物可通过GPC表征分子量，通过电位滴定法表征磺酸基、羧基、甲氧基等活性官能团含量。

[0039] 本发明一种提升铅酸蓄电池高低温性能的负极铅膏配方中各组分所占重量份的比例如下：

[0040] 铅粉 100份；

[0041] 硫酸 8.5-10份；

[0042] 水 10-12份；

[0043] 纤维 0.05-0.15份；

[0044] 木质素磺酸盐产品A1 0.15-0.30份；

[0045] 改性后木质素磺酸盐产品A2 0.05-0.15份；

[0046] 改性后木质素羧酸盐产品B1 0.05-0.20份；

[0047] 炭黑 0.15-0.25份；

[0048] 硫酸钡 0.5-0.8份。

[0049] 本发明制备负极铅膏的方法包括以下步骤：

[0050] (1)先将改性后木质素磺酸盐产品A2、改性后木质素羧酸盐产品B1、炭黑和硫酸钡一起机械预混十分钟；改性后木质素磺酸盐产品A2和改性后木质素羧酸盐产品B1原生粒径控制在5-15um；

[0051] (2)将第(1)步骤的混合物与纤维混合均匀后，再与铅粉混合均匀；铅粉原生粒径控制在4-8um；

[0052] (3)将木质素磺酸盐产品A1水溶后直接加入第(2)步骤的混合物中，快速搅拌10-15min；然后将硫酸溶液缓慢加入上述混合物中，加酸时间控制在20-30min，过程中温度不超过65℃，边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10-15min，制成负极铅膏。

[0053] 实施例1

[0054] 一种兼顾提升电池低温冷启动性能和高温循环寿命的负极铅膏配方及其制备方

法,包括以下步骤:

[0055] (1)负极板栅采用连冲成型的Pb-Ca-Sn-Al低温合金铅带,放射型栅格结构;

[0056] (2)先将改性后木质素磺酸盐产品A2 0.05%、改性后木质素羧酸盐产品B1 0.05%、炭黑0.20%和硫酸钡0.6%一起机械预混10分钟;改性后木质素磺酸盐产品A2的分子量为3000g/mol,磺化度为0.8mmol·g^{-1},酚羟基含量0.6mmol·g^{-1},羧基含量0.8 mmol·g^{-1},粒径9.37um;改性后木质素磺酸盐产品A2木素相对于木质素磺酸盐产品A1木素的纯度提升20%;改性后木质素羧酸盐产品B1由天然木质素羧酸盐产品改性而来,分子量为5000g/mol,磺化度为0.3mmol·g^{-1},酚羟基含量0.6mmol·g^{-1},羧基含量1.5mmol·g^{-1},且其纯度较高;

[0057] (3)将第(2)步骤的混合物与纤维0.08%混合均匀后,再与铅粉100%混合均匀,铅粉平均粒径5.28um;

[0058] (4)将木质素磺酸盐产品A1 0.2%水溶后直接加入第(3)步骤的混合物中,快速搅拌12min;然后将密度为1.38g/ml硫酸10.5%溶液缓慢加入上述混合物中,加酸时间控制在25min,过程中温度不超过65℃,边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10min,完成合膏;木质素磺酸盐产品A1的分子量为1200g/mol,磺化度为1.4mmol·g^{-1},酚羟基含量1.2 mmol·g^{-1},羧基含量0.6 mmol·g^{-1},粒径6.76um;

[0059] (5)合膏完毕后,进行负极板涂填,然后进入固化工序,固化采用中温高湿固化工艺,固化时间为48h,温度为50℃,湿度为95%RH,干燥时间为24h,温度为60℃;制成负极。

[0060] 由以上工艺制成的负极板组装的普通富液启动电池,容量提升3%-5%,低温启动性能提升5%-10%,国标充电接受能力维持在现行0.0%-2.5%之间,高温寿命提升15%-35%,高温后的冷启动性能提升20%-30%。

[0061] 实施例2

[0062] 一种兼顾提升电池低温冷启动性能和高温循环寿命的负极铅膏配方及其制备方法,包括以下步骤:

[0063] (1)负极板栅采用连冲成型的Pb-Ca-Sn-Al低温合金铅带,放射型栅格结构;

[0064] (2)先将改性后木质素磺酸盐产品A2 0.15%、改性后木质素羧酸盐产品B1 0.05%、炭黑0.25%和硫酸钡0.5%一起机械预混10分钟;改性后木质素磺酸盐产品A2的分子量为3600g/mol,磺化度为0.8mmol·g^{-1},酚羟基含量0.8mmol·g^{-1},羧基含量0.8 mmol·g^{-1},粒径14.2um;改性后木质素磺酸盐产品A2木素相对于木质素磺酸盐产品A1木素的纯度提升25%;改性后木质素羧酸盐产品B1由木质素磺酸盐产品改性而来,分子量为8000g/mol,磺化度为0.6mmol·g^{-1},酚羟基含量0.6mmol·g^{-1},羧基含量1.8mmol·g^{-1},且其纯度较高;

[0065] (3)将第(2)步骤的混合物与纤维0.10%混合均匀后,再与铅粉100%混合均匀,铅粉平均粒径6.89um;

[0066] (4)将木质素磺酸盐产品A1 0.15%水溶后直接加入第(3)步骤的混合物中,快速搅拌15min;然后将密度为1.38g/ml硫酸10%溶液缓慢加入上述混合物中,加酸时间25min,过程中温度不超过65℃,边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10min,完成合膏;木质素磺酸盐产品A1的分子量为1600g/mol,磺化度为1.3mmol·g^{-1},酚羟基含量1.0mmol·g^{-1},羧基含量0.7mmol·g^{-1},粒径12.98um;

[0067] (5)合膏完毕后,进行负极板涂填,然后进入固化工序,固化采用中温高湿固化工艺,固化时间为48h,温度为50℃,湿度为95%RH,干燥时间为24h,温度为60℃;制成负极。

[0068] 由以上工艺制成的负极板组装的普通富液启动电池，容量和国标充电接受基本保持不变，低温启动性能提升2%-4%，高温寿命提升20%-45%。高温后的冷启动性能提升10%-15%。

[0069] 实施例3

[0070] 一种兼顾提升电池低温冷启动性能和高温循环寿命的负极铅膏配方及其制备方法，由负极铅膏和负极板栅构成负极板，包括以下步骤：

[0071] (1)负极板栅采用连冲成型的Pb-Ca-Sn-Al低温合金铅带，放射型栅格结构；

[0072] (2)先将改性后木质素磺酸盐产品A2 0.10%、改性后木质素羧酸盐产品B1 0.10%、炭黑0.25%和硫酸钡0.8%一起机械预混10分钟；改性后木质素磺酸盐产品A2的分子量为3400g/mol，磺化度为0.8mmol·g^{-1}，酚羟基含量0.8mmol·g^{-1}，羧基含量0.6 mmol·g^{-1}，粒径14.97um；改性后木质素磺酸盐产品A2木素相对于木质素磺酸盐产品A1木素的纯度提升15%；改性后木质素羧酸盐产品B1由酶解木质素产品改性而来，分子量为7000g/mol，磺化度为0.6mmol·g^{-1}，酚羟基含量0.3mmol·g^{-1}，羧基含量1.8mmol·g^{-1}，且其纯度较高；

[0073] (3)将第(2)步骤的混合物与纤维0.12%混合均匀后，再与铅粉100%混合均匀，铅粉平均粒径7.8um；

[0074] (4)将木质素磺酸盐产品A1 0.18%水溶后直接加入第(3)步骤的混合物中，快速搅拌10min；然后将密度为1.38g/ml硫酸10.2%溶液缓慢加入上述混合物中，加酸时间25min，过程中温度不超过65℃，边加酸边搅拌至加酸完毕再搅拌10min，完成合膏；木质素磺酸盐产品A1的分子量为1400g/mol，磺化度为1.3mmol·g^{-1}，酚羟基含量1.3 mmol·g^{-1}，羧基含量0.8 mmol·g^{-1}，粒径8.98um；

[0075] (5)合膏完毕后，进行负极板涂填，然后进入固化工序，固化采用中温高湿固化工艺，固化时间为48h，温度为50℃，湿度为98%RH，干燥时间为24h，温度为60℃；制成负极。

[0076] 由以上工艺制成的负极板组装的普通富液启动电池，容量提升2%-4%，国标充电接受能力基本维持不变，低温启动性能提升10%-20%，高温寿命提升15%-25%，高温后的冷启动性能提升20%-30%。

[0077] 最终，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管通过上述实施例已经对本发明进行了详细的描述，但本领域技术人员应当理解，可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变，而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

[0078] 本发明在以上理论和实践技术支撑的基础上，通过对行业天然木质素进行定向改性，采用改性前、后木质素磺酸盐和木质素羧酸盐的复配使用，使拥有不同理化结构特性的木素在电池的不同阶段发挥负极膨胀剂的作用。首先利用低分子量、低甲基含量、适量酚羟基含量的木质素磺酸盐的亲水性和酸溶性，主要在电池循环早期发挥膨胀剂作用提升电池低温冷启动性能和初期循环寿命，在电池循环中期以改性后的大分子量木质素磺酸盐和木质素羧酸盐的共同作用为主，随着循环的进行和高温使用环境的影响，木质素磺酸盐更多的溶解到硫酸电解液中并同时伴随着降解失效行为，而木质素羧酸盐的初期溶解效果有限，膨胀剂效果更多地在循环后期显现。因此在电池循环后期，以低分子量、高羧基含量的木质素羧酸盐起负极膨胀剂的作用为主。本发明专利通过对木质素的定向改性和配方搭配，以及最优的添加方式，在电池循环的不同阶段保证了膨胀剂木质素的有效含量，使蓄电池的低温启动性能和高温循环寿命以及高温后的冷启动性能在电池使用周期内均得到了

一定程度的兼顾。