



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 118899552 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 28

(21) 申请号 202411388903.1

H01M 10/12 (2006.01)

(22) 申请日 2024.10.08

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 118899552 A

KR 20090045483 A, 2009.05.08

(43) 申请公布日 2024.11.05

Saeed Nahidi等. Influence of
Surfactant Additives on the Electrolyte
Flow Velocity and Insoluble Gas Bubbles
Behavior within a Lead-Acid
Battery. Journal of The Electrochemical
Society. 2020, 第167卷 (第12期), 1-10.

(73) 专利权人 天能电池集团股份有限公司
地址 313100 浙江省湖州市长兴县煤山镇
工业园区

审查员 郑丽婷

(72) 发明人 刘玉 黄嘉林 王卫东 郭志刚
卢晓华 孔鹤鹏 闫鑫金

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
专利代理师 沈金龙

(51) Int. Cl.

H01M 10/08 (2006.01)

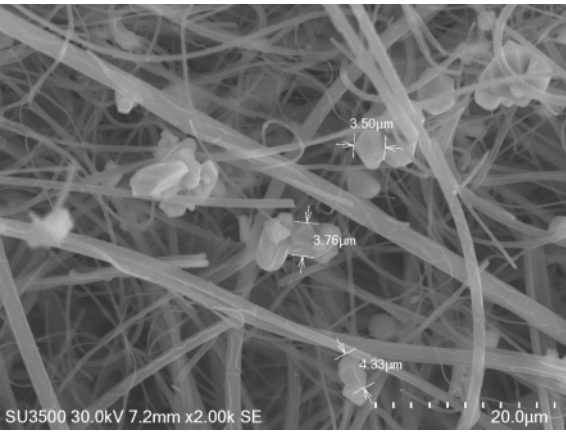
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

一种铅蓄电池用电解液及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铅蓄电池用电解液及其应用,属于铅蓄电池生产技术领域。本发明从电解液进行改进,通过加入表面活性剂,改变电解液的表面张力,能够从源头上减缓电解液的分层现象,同时引入的表面活性剂通过捕获电解液中铅离子,形成稳定的络合物,避免形成铅枝晶,降低短路风险。



1. 铅蓄电池用电解液在制备铅蓄电池中的应用,所述铅蓄电池用电解液包括硫酸和添加剂,按硫酸质量计,所述添加剂包括以下原料:无机盐0.5%~1.0%和表面活性剂0.04%~0.20%;

其中,所述无机盐为无水硫酸钠,所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠中的至少一种;

当所述铅蓄电池的隔板厚度 $h < 0.5\text{mm}$,所述表面活性剂的添加量不低于0.1%;当所述铅蓄电池的隔板厚度 $h \geq 0.5\text{mm}$,所述表面活性剂的添加量不高于0.18%。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,将极板的板面高度记为H,正负极板间的距离记为L,

所述铅蓄电池的隔板厚度 $h < 0.5\text{mm}$ 时,当 $H/L > 120$,所述表面活性剂的添加量不低于0.15%;当 $H/L \leq 120$,所述表面活性剂的添加量低于0.15%;

所述铅蓄电池的隔板厚度 $h \geq 0.5\text{mm}$ 时,当 $H/L > 120$,所述表面活性剂的添加量为0.15%~0.18%;当 $H/L \leq 120$,所述表面活性剂的添加量为0.05%~0.10%。

3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于,所述铅蓄电池用电解液的制备方法,包括以下步骤:

配制化成时使用的硫酸;

根据铅蓄电池的隔板厚度、极板的板面高度以及正负极板间的距离添加所述表面活性剂,加入到配制的硫酸中,之后再加入所述无机盐,得到所述铅蓄电池用电解液。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,在制备铅蓄电池时,化成的电压不超过16.5V。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述硫酸的质量分数为31%~35%。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,当所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠时,十二烷基硫酸钠占所述表面活性剂的质量比例不低于50%。

一种铅蓄电池用电解液及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于铅蓄电池生产技术领域,特别涉及一种铅蓄电池用电解液及其应用。

背景技术

[0002] 阀控式密封铅蓄电池(VRLA电池)作为一种高效、可靠的储能设备,在电力系统、UPS电源、铁路系统、通讯设备以及各类应急设备中得到了广泛应用。其核心优势在于其免维护特性和较长的使用寿命,这些特点在很大程度上归功于其采用的AGM(Absorbent Glass Mat)隔板。AGM隔板作为VRLA电池的关键组件,不仅具有优良的耐酸侵蚀性、高空隙率和良好的绝缘性能,还能有效固定电解液,提供充放电过程中的氢氧复合通道,从而实现了电池的免维护功能并提升了电池的整体性能。

[0003] 然而,尽管AGM隔板在VRLA电池中表现出色,但在特定应用场景,如固定用途和深循环动力电池中,其存在的短板逐渐显现,显著制约了电池的循环使用寿命。主要问题集中在电解液分层和铅枝晶短路两大方面。

[0004] 一、电解液分层问题

[0005] 电解液分层是VRLA电池中普遍存在的问题,尤其在长时间运行或极端工况下更为显著。由于电解液表面张力和隔板特性的影响,电池内部沿高度方向会出现电解液密度不均的现象,表现为底部硫酸含量显著高于中部和上部。这种分层现象导致正负极底部硫酸盐化加剧,正极结构受损,出现软化现象,而负极硫酸盐化则更为不可逆,最终导致正负极失效,电池容量显著衰减。

[0006] 针对电解液分层问题,目前主要通过调整隔板配方中的粗细棉比例来尝试解决。增加细棉比例可以增强隔板的抗分层能力,但同时会降低湿态压力,对电池寿命产生负面影响。因此,厂家在配方设计上需精心平衡,以在保持一定湿态压力的同时,尽可能提升抗分层能力。然而,对于极限设计的薄型隔板,特别是在厚度低于0.50mm(100kPa)的情况下,电解液分层问题依然严峻,严重制约了电池的循环寿命。

[0007] 二、铅枝晶短路问题

[0008] 铅枝晶短路是VRLA电池在长期使用过程中面临的另一大挑战。在充放电循环中,铅离子不断溶解和沉淀,最终在隔板内部纤维上聚集成铅枝晶。随着循环次数的增加,铅枝晶可能穿透隔板,导致正负极之间形成微短路,进而引起电压下降和电池放电时间缩短。对于固定用途的电池,由于长期处于搁置状态,铅枝晶短路的风险更高。而薄型隔板在循环期间,由于结构强度相对较低,更容易发生微短路,进一步加速了电池容量的衰减。

[0009] 为解决铅枝晶短路问题,业界采取了多种策略,包括控制电池的放电速率、添加稳定电解液的添加剂以及使用外部电路限制枝晶增长等。然而,这些措施在实际应用中效果有限,特别是对于长期运行和高强度循环的电池系统而言,仍需进一步探索更为有效的解决方案。

发明内容

[0010] 基于现有技术中的不足,本发明提供了一种铅蓄电池用电解液及其应用,从电解液进行改进,通过加入表面活性剂,解决了电解液分层和铅枝晶短路问题。

[0011] 本发明的具体技术方案如下:

[0012] 一种铅蓄电池用电解液,所述铅蓄电池用电解液包括硫酸和添加剂,按硫酸质量计,所述添加剂包括以下原料:无机盐0.5%~1.0%和表面活性剂0.05%~0.20%;

[0013] 其中,所述无机盐为无水硫酸钠,所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠中的至少一种。

[0014] 优选的,所述硫酸的质量分数为31%~35%。本发明所使用的硫酸由浓硫酸稀释得来,浓硫酸密度为 $1.83\text{g}/\text{cm}^3$,质量分数为98.3%。

[0015] 优选的,当所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠时,十二烷基硫酸钠占所述表面活性剂的质量比例不低于50%。

[0016] 一方面,所述表面活性剂采用十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠,两种混合添加的效果比单一使用的效果更佳;另一方面,表面活性剂在化成过程中添加后,会有起泡现象,泡沫流出,导致表面活性剂的添加量损失,严重还会导致电路短路的后果,在实验中发现,最关键的控制表面活性剂中十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠的比例,使十二烷基硫酸钠比例多一些,起泡就可控。最后,还可以通过控制添加无机盐的量,控制化成的电压,也能够一定程度上控制起泡现象。

[0017] 本发明还提供了所述铅蓄电池用电解液在制备铅蓄电池中的应用。

[0018] 具体的,当所述铅蓄电池的隔板厚度 $h < 0.5\text{mm}$,所述表面活性剂的添加量不低于0.1%;当所述铅蓄电池的隔板厚度 $h \geq 0.5\text{mm}$,所述表面活性剂的添加量不高于0.18%。

[0019] 进一步地,将极板的板面高度记为H,正负极板间的距离记为L,

[0020] 不同的电池性能要求以及不同的设计参数,抗分层的能力是不同,从H和L,对电池进行区分。

[0021] H就是极板高度,H的高度就决定了电池的容量,H也决定了分层的现象,越高会越容易分层,L就是正负极板的间距,显然L的距离就决定了隔板的厚度,L越小,隔板越薄,越容易枝晶短路,隔板的基底材质也越少,越容易分层。在这种情况下,通常会选取抗分层效果好的细棉隔板,但选择较薄的隔板,细棉无法解决上述问题,价格也较为贵。相反,隔板越厚,基底材质也越多,相对而言,就可以采用粗棉隔板,但粗棉隔板有天然的分层劣势,也需要考虑从电解液配方上去减少分层。

[0022] 在电池设计时,H和L实际是两个重要的参数,通常电池不会太矮,太矮了,容量很难达到,所以H就会保持一定值,也就是说H/L的比值,从这个角度上来说,就是取决于L,L越大,H/L的比值越小,正负之间的距离就越宽,越不容易枝晶短路,也容易加酸,也容易控温,但是电池比能量会低。

[0023] L越小,正负之间的距离就会越窄,H/L这个值就会越大,越容易枝晶短路,也不好控温。因此本发明的思路在于通过电解液来解决隔板分层的问题。

[0024] 所述铅蓄电池的隔板厚度 $h < 0.5\text{mm}$ 时,当 $H/L > 120$,所述表面活性剂的添加量不低于0.15%;当 $H/L \leq 120$,所述表面活性剂的添加量低于0.15%;

[0025] 隔板的厚度,如果低于0.5mm,意味着隔板基底自身很薄了,如上述,抗分层的隔板

是解决不了问题, $H/L > 120$, 就是L很小, 选用0.45mm的隔板, 实验中, 为了抗分层和短路, 添加量不低于0.15%, 效果比较好, $H/L \leq 120$, L稍微大一点, 隔板的厚度略大一点, 从实验效果和成本角度, 表面活性剂的添加量低于0.15%会最优;

[0026] 所述铅蓄电池的隔板厚度 $h \geq 0.5\text{mm}$ 时, 当 $H/L > 120$, 所述表面活性剂的添加量为0.15%~0.18%; 当 $H/L \leq 120$, 所述表面活性剂的添加量为0.05%~0.10%。

[0027] 隔板的厚度, 如果大于0.5mm, 意味着隔板基底自身勉强可以, 抗分层的隔板是能够解决一部分问题, 但是隔板价格会要高很多, 为了控制设计成本, 这个厚度值的隔板, 通常就会去选取粗棉为主的隔板, 自然抗分层效果就变差。

[0028] 所以, $H/L > 120$, 就是L很小, 例如隔板的厚度选取0.52mm厚度, 实验中, 同样为了抗分层和短路, 添加量0.15%~0.18%, 效果也比较好, $H/L \leq 120$, L偏大, 隔板的基底厚度完全可以, 也会分层, 但是从实验效果和成本角度, 表面活性剂的添加量0.05%~0.10%就可以解决问题;

[0029] 具体的, 所述铅蓄电池用电解液的制备方法, 包括以下步骤:

[0030] 配制化成时使用的硫酸;

[0031] 根据铅蓄电池的隔板厚度、极板的板面高度以及正负极板间的距离添加所述表面活性剂, 加入到配制的硫酸中, 之后再加入所述无机盐, 得到所述铅蓄电池用电解液。

[0032] 具体包括以下步骤:

[0033] 1) 根据该批次化成所需的稀硫酸质量分数配制稀硫酸, 稀硫酸量为A(公斤), 计算确定浓硫酸的量B(公斤), 计算配制好稀硫酸所需纯水量C(公斤), 称取0.8C(公斤)纯水, 缓慢加入称量好的浓硫酸B(公斤), 温度下降后待用;

[0034] 2) 称取纯水质量0.2C(公斤), 根据该批次电池设计参数(h和 H/L), 确定添加比例, 按照质量A(公斤)称取表面活性剂溶于纯水中, 表面活性剂为单独添加十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠, 又或者添加十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠混合样, 当为两种混合时, 十二烷基硫酸钠所占混合样品质量比例不低于50%, 搅拌直至表面活性剂完全溶于纯水中, 待用;

[0035] 3) 将上述步骤(2)所制备的表面活性剂溶液加入上述步骤(1)配制的稀硫酸中;

[0036] 4) 最后按照质量A(公斤)添加一定比例的无水硫酸钠;

[0037] 5) 配置的电解液, 冷却至 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 范围内, 待用。

[0038] 将制得的电解液, 根据该批次电池添加量, 设定好加酸机加酸体积, 完成加酸。

[0039] 加酸完成后, 在水冷槽内(水温低于 20°C)冷却, 时间不低于25min。

[0040] 冷却完成后, 流入化成槽, 开始充电化成。

[0041] 因为表面活性剂容易起泡, 在制备铅蓄电池时, 在化成阶段, 控制化成电流, 化成的电压不超过16.5V, 防止过程起泡, 保证表面活性剂的添加量。

[0042] 本发明的有益效果:

[0043] 本发明从电解液进行改进, 通过加入表面活性剂, 改变电解液的表面张力, 能够从源头上减缓电解液的分层现象, 同时引入的表面活性剂通过捕获电解液中铅离子, 形成稳定的络合物, 避免形成铅枝晶, 降低短路风险。

附图说明

- [0044] 图1为实施例3中编号9电池的AGM隔板中的铅枝晶。
 [0045] 图2为实施例3中编号14电池的AGM隔板中的铅枝晶。
 [0046] 图3为实施例4中编号1电池的AGM隔板中的铅枝晶。
 [0047] 图4为实施例4中编号7电池的AGM隔板中的铅枝晶。
 [0048] 图5为实施例5中编号4电池的AGM隔板中的铅枝晶。
 [0049] 图6为实施例5中编号7电池的AGM隔板中的铅枝晶。

具体实施方式

[0050] 电解液配置,电池使用中,硫酸浓度小于31%,电解液浓度太低,初始容量较低,难以达到标准要求,超过35%,电池开路电压过高,严重影响电池的使用寿命,通常范围在31%~35%,本发明以32%的浓度为例:

[0051] 配制电解液浓度要求为32%,重量为100kg,以质量分数为51%的浓硫酸作为硫酸母液,称取母酸62.75kg,计算得到,需要纯水量为:

[0052] $100\text{kg} - 62.75\text{kg} = 37.25\text{kg}$;

[0053] 将纯水分成两份,一份为29.80kg,即 $37.25\text{kg} \times 0.8 = 29.80\text{kg}$;

[0054] 剩余份重量为: $37.25\text{kg} - 29.80\text{kg} = 7.45\text{kg}$;

[0055] 将62.75kg硫酸母液缓慢倒入29.80kg纯水中,搅拌均匀,常温冷却待用。

[0056] 按照不同的电池设计,选取不同的配方,以100kg计算,称取添加剂(表面活性剂),添加量为0.05%~0.20%,将添加剂加入到7.45kg纯水中,搅拌均匀,直至所有添加剂全部溶解,然后倒入已冷却至常温的稀硫酸容易中。

[0057] 以100kg计算,称取无水硫酸钠(无机盐),添加量为0.5%~1.0%,加入到稀硫酸中,搅拌均匀,电解液配置完毕。

[0058] 将电解液置于低温箱,冷却至0℃~5℃范围内,待用。

[0059] 实施例1

[0060] 根据上述的配置方法,分别设计不同的电解液配方,添加剂为十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠中的一种或两种混合,无机盐添加剂为无水硫酸钠,化成阶段,通常化成过程中电压会达到16.5V左右,可以控制电压不超过16.5V,如果电解液起泡,并且大量泡沫流出,证明电解液配方不可取,如下表1所示。

[0061] 表1

[0062]

方案编号	无水硫酸钠	十二烷基硫酸钠	十二烷基苯磺酸钠	是否可使用
1	0.40%	0.04%	/	否
2	0.40%	0.05%	/	否
3	0.40%	0.15%	/	否
4	0.40%	0.18%	/	否
5	0.40%	0.20%	/	否
6	0.40%	0.25%	/	否
7	0.40%	/	0.04%	否
8	0.40%	/	0.05%	否

9	0.40%	/	0.15%	否
10	0.40%	/	0.18%	否
11	0.40%	/	0.20%	否
12	0.40%	/	0.25%	否
13	0.50%	0.04%	/	是
14	0.50%	0.05%	/	是
15	0.50%	0.15%	/	是
16	0.50%	0.18%	/	是
17	0.50%	0.20%	/	是
18	0.50%	0.25%	/	否
19	0.50%	/	0.04%	是
20	0.50%	/	0.05%	是
21	0.50%	/	0.15%	是
22	0.50%	/	0.18%	是
23	0.50%	/	0.20%	是
24	0.50%	/	0.25%	否
25	1.00%	0.04%	/	是
26	1.00%	0.05%	/	是
27	1.00%	0.15%	/	是
28	1.00%	0.18%	/	是
29	1.00%	0.20%	/	是
30	1.00%	0.25%	/	否
31	1.00%	/	0.04%	是
32	1.00%	/	0.05%	是
33	1.00%	/	0.15%	是
34	1.00%	/	0.18%	是
35	1.00%	/	0.20%	是
36	1.00%	/	0.25%	否
37	1.20%	0.04%	/	否
38	1.20%	0.05%	/	否
39	1.20%	0.15%	/	否
40	1.20%	0.18%	/	否
41	1.20%	0.20%	/	否
42	1.20%	0.25%	/	否
43	1.20%	/	0.04%	否
44	1.20%	/	0.05%	否
45	1.20%	/	0.15%	否
46	1.20%	/	0.18%	否
47	1.20%	/	0.20%	否

48	1.20%	/	0.25%	否
49	0.50%	0.05%	0.05%	是
50	0.50%	0.06%	0.04%	是
51	0.50%	0.04%	0.06%	是
52	1.00%	0.05%	0.05%	是
53	1.00%	0.06%	0.04%	是
54	1.00%	0.04%	0.06%	是
55	0.50%	0.075%	0.075%	是
56	0.50%	0.09%	0.06%	是
57	0.50%	0.06%	0.09%	是
58	1.00%	0.075%	0.075%	是
59	1.00%	0.09%	0.06%	是
60	1.00%	0.06%	0.09%	是
61	0.50%	0.10%	0.10%	是
62	0.50%	0.12%	0.08%	是
63	0.50%	0.08%	0.12%	是
64	1.00%	0.10%	0.10%	是
65	1.00%	0.12%	0.08%	是
66	1.00%	0.08%	0.12%	是
67	1.20%	0.125%	0.125%	否
68	1.20%	0.15%	0.10%	否
69	1.20%	0.10%	0.15%	否
70	1.20%	0.125%	0.125%	否
71	1.20%	0.15%	0.10%	否
72	1.20%	0.10%	0.15%	否

[0063] 从表1中的可使用情况来看,当无水硫酸钠的添加量低于0.50%或者超过1.0%,无论十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠是单独添加还是混合添加,都容易起泡。

[0064] 控制无水硫酸钠的添加量,在0.5%~1.0%范围内,十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠,单独添加或者混合添加,添加总量不能超过0.20%。

[0065] 实施例2

[0066] 选取A型号电池作为实验电池,其极板高度为120mm,正负极板间距为0.885mm,选用的隔板厚度为0.48mm(100kPa)。

[0067] 选取实施例1中可用的电解液配方,进行实验,分别在0次循环(即初始状态)、100次循环、300次循环以及寿命终止进行电池解剖,解剖要求为充满电后,静置时间不超过10分钟,解剖后,将隔板沿高度方向,等比例将隔板裁成3部分,分别为上部、中部和下部,单独进行挤酸、过滤和化学滴定,测试电解液的硫酸质量分数,通过上中下的极差值,反应电解液的分层情况,同时选取寿命终止态的隔板,水洗烘干后进行SEM表征,测量硫酸铅颗粒的尺寸,晶粒尺寸越大,代表短路的概率更高。

[0068] 选取同批次半成品电池,作为对比样,电解液中只添加硫酸钠。

[0069] 表2

电 池 编 号	电解液配方表			隔板上部、中部、下部 硫酸浓度极差				寿命终止，隔 板扫描电镜， 观察铅枝晶
	无水 硫酸 钠	十二烷 基硫酸 钠	十二烷 基苯磺 酸钠	0 次 循环	100 次 循环	300 次 循环	寿命 终止	
1	0.50%	/	/	1.1%	2.3%	5.7%	5.8%	>15 μm
2	1.00%	/	/	1.1%	2.4%	5.9%	5.9%	>12 μm
3	0.50%	0.08%	/	0.8%	1.1%	2.2%	3.7%	6 μm
4	0.50%	0.10%	/	0.8%	0.9%	2.1%	3.4%	6 μm
5	0.50%	0.15%	/	0.6%	0.8%	1.4%	1.6%	2 μm
6	0.50%	0.20%	/	0.6%	0.7%	1.1%	1.2%	2 μm
7	1.00%	/	0.08%	0.9%	1.3%	2.4%	3.9%	7 μm
8	1.00%	/	0.10%	0.9%	1.0%	2.1%	3.5%	6 μm
9	1.00%	/	0.15%	0.8%	0.8%	1.4%	1.8%	3 μm
10	1.00%	/	0.20%	0.7%	0.7%	1.1%	1.1%	3 μm
11	1.00%	0.04%	0.04%	0.9%	1.8%	4.4%	4.9%	>12 μm
12	1.00%	0.05%	0.05%	0.9%	1.7%	2.3%	3.6%	>12 μm
13	1.00%	0.06%	0.04%	0.8%	1.5%	2.6%	3.2%	8 μm
14	1.00%	0.04%	0.06%	0.8%	1.7%	2.8%	3.2%	10 μm
15	1.00%	0.075%	0.075%	0.9%	1.1%	1.5%	2.6%	4 μm
16	1.00%	0.09%	0.06%	0.8%	1.1%	1.4%	2.2%	2 μm
17	1.00%	0.06%	0.09%	0.8%	1.1%	1.8%	2.8%	3 μm
18	1.00%	0.01%	0.01%	0.9%	1.0%	1.4%	1.6%	2 μm
19	1.00%	0.12%	0.08%	0.9%	1.0%	1.1%	1.2%	1 μm
20	1.00%	0.08%	0.12%	0.8%	1.0%	1.6%	2.1%	2 μm

[0071] 从表2中的结果来看，表面活性剂的添加量不低于0.15%，并且十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠混合添加效果要优于单独添加，混合添加时，十二烷基硫酸钠的质量比例超过50%效果更优。

[0072] 继续增加添加量，达到0.20%，效果也会更优，但是同时制造成本会有所增加。

[0073] 实施例3

[0074] 选取B电池作为实验电池，A和B为同一类壳体，设计成不同的容量，极板高度方向

不同,B电池极板高度为100mm,正负极板间距为0.885mm,选用的隔板厚度均为0.48mm(100kPa)。

[0075] 选取实施例1中可用的电解液配方,进行实验,分别在0次循环(即初始状态)、100次循环、300次循环以及寿命终止进行电池解剖,解剖要求为充满电后,静置时间不超过10分钟,解剖后,将隔板沿高度方向,等比例将隔板裁成3部分,分为上部、中部和下部,单独进行挤酸、过滤和化学滴定,测试电解液的硫酸质量分数,通过上中下的极差值,反应电解液的分层情况,同时选取寿命终止态的隔板,水洗烘干后进行SEM表征,测量硫酸铅颗粒的尺寸,晶粒尺寸越大,代表短路的概率更高。

[0076] 选取同批次半成品电池,作为对比样,电解液中只添加硫酸钠。

[0077] 表3

[0078]

电 池 编 号	电解液配方表			隔板上部、中部、下部 硫酸浓度极差				寿命终 止, 隔板 扫描电 镜, 观察 铅枝晶
	无水 硫酸 钠	十二烷 基硫酸 钠	十二烷 基苯磺 酸钠	0次循 环	100次 循环	300次 循环	寿命 终止	
1	0.50%	/	/	1.0%	1.8%	4.7%	5.2%	>12 μm
2	1.00%	/	/	1.0%	1.9%	4.8%	5.3%	>12 μm
3	0.50%	0.08%	/	0.8%	1.0%	1.2%	3.5%	5 μm
4	0.50%	0.10%	/	0.8%	0.9%	1.6%	2.2%	5 μm
5	0.50%	0.15%	/	0.6%	0.7%	1.4%	1.7%	3 μm
6	0.50%	0.20%	/	0.6%	0.7%	1.3%	1.7%	3 μm
7	1.00%	/	0.08%	0.9%	1.4%	2.1%	3.3%	5 μm
8	1.00%	/	0.10%	0.9%	1.0%	2.0%	3.2%	5 μm
9	1.00%	/	0.15%	0.8%	0.9%	1.3%	1.8%	3 μm
10	1.00%	/	0.20%	0.7%	1.0%	1.3%	1.7%	3 μm
11	1.00%	0.04%	0.04%	0.9%	1.8%	4.2%	4.9%	>10 μm
12	1.00%	0.05%	0.05%	0.9%	1.9%	2.4%	3.1%	>10 μm
13	1.00%	0.06%	0.04%	0.8%	1.4%	2.2%	2.5%	7 μm
14	1.00%	0.04%	0.06%	0.8%	1.6%	2.9%	3.1%	9 μm
15	1.00%	0.075%	0.075%	0.9%	1.0%	1.4%	2.3%	6 μm
16	1.00%	0.09%	0.06%	0.8%	1.1%	1.2%	1.8%	2 μm
17	1.00%	0.06%	0.09%	0.8%	1.1%	1.8%	2.8%	6 μm
18	1.00%	0.01%	0.01%	0.9%	1.1%	1.4%	1.6%	3 μm
19	1.00%	0.12%	0.08%	0.9%	1.0%	1.3%	1.6%	3 μm
20	1.00%	0.08%	0.12%	0.8%	1.0%	1.6%	1.8%	4 μm

[0079] 其中, 编号9和14电池的AGM隔板中的铅枝晶图分别如图1和图2所示。结合表3中的数据, 由图1可知, 晶粒大小约为3 μm 左右, 要远小于对比样(本实施例中, 电池编号1和2), 所以明显得到改善。本实施例中, 编号3~10电池, 为单独添加十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠, 随着表面活性剂的增加, 铅枝晶的尺寸逐步减小, 当添加量达到0.15%以后, 继续增加添加量, 晶粒尺寸也会达到3 μm 左右。结合图2与表3的结果来看, 编号11~20电池, 选取混合表面活性剂进行添加, 从编号11~12, 可以看出来, 混合表面活性剂添加总量不超过0.10%时, 晶粒的尺寸要大于12 μm , 编号13~14, 混合表面活性剂添加总量为0.10%时, 晶粒变小, 并

且随着混合表面活性剂中十二烷基硫酸钠的添加比例增多,晶粒尺寸逐渐变小。

[0080] 从上述结果来看,表面活性剂的添加量在0.10%~0.15%范围内,效果较为理想,明显要优于对比样,当添加量达到0.15%,继续增加添加量,效果未有进一步改善。

[0081] 此外,十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠混合添加效果要优于单独添加,混合添加时,十二烷基硫酸钠的质量比例超过50%效果更优。

[0082] 实施例4

[0083] 选取C电池作为实验电池,A、B、C为同一类壳体,设计成不同的容量,C电池,其极板高度同样为120mm,同A电池相同,正负极板间距为0.980mm,选用的隔板厚度为0.52mm(100kPa)。

[0084] 选取可用的电解液配方,进行实验,分别在0次循环(即初始状态)、100次循环、300次循环以及寿命终止进行电池解剖,解剖要求为充满电后,静置时间不超过10分钟,解剖后,将隔板沿高度方向,等比例将隔板裁成3部分,分为上部、中部和下部,单独进行挤酸、过滤和化学滴定,测试电解液的硫酸质量分数,通过上中下的极差值,反应电解液的分层情况,同时选取寿命终止态的隔板,水洗烘干后进行SEM表征,测量硫酸铅颗粒的尺寸,晶粒尺寸越大,代表短路的概率更高。

[0085] 选取同批次半成品电池,作为对比样,电解液中只添加硫酸钠。

[0086] 表4

[0087]

电 池 编 号	电解液配方表			隔板上部、中部、下部 硫酸浓度极差				寿命终 止, 隔板 扫描电 镜, 观察 铅枝晶
	无水硫酸 钠	十二烷基硫酸 钠	十二烷基苯磺 酸钠	0次循 环	100次 循环	300次 循环	寿命 终止	
1	0.50%	/	/	1.0%	2.4%	5.5%	5.9%	>14 μ m
2	1.00%	/	/	1.0%	2.3%	5.3%	5.9%	>13 μ m
3	0.50%	0.08%	/	0.8%	1.9%	2.5%	4.1%	7 μ m
4	0.50%	0.15%	/	0.8%	0.9%	1.9%	3.3%	4 μ m
5	0.50%	0.18%	/	0.8%	0.9%	1.3%	3.4%	2 μ m
6	0.50%	0.20%	/	0.8%	0.9%	1.8%	3.5%	3 μ m
7	1.00%	/	0.08%	0.8%	2.1%	2.3%	3.4%	8 μ m
8	1.00%	/	0.15%	0.8%	1.1%	2.1%	3.3%	5 μ m
9	1.00%	/	0.18%	0.8%	1.1%	2.2%	3.4%	5 μ m
10	1.00%	/	0.20%	0.8%	1.2%	1.9%	3.4%	5 μ m
11	1.00%	0.04%	0.04%	0.9%	1.9%	4.2%	5.1%	>10 μ m
12	1.00%	0.075%	0.075%	0.9%	1.1%	1.6%	2.5%	4 μ m
13	1.00%	0.09%	0.06%	0.8%	1.1%	1.7%	2.4%	2 μ m
14	1.00%	0.06%	0.09%	0.8%	1.3%	1.9%	2.7%	4 μ m
15	1.00%	0.09%	0.09%	0.9%	1.1%	1.5%	2.0%	5 μ m
16	1.00%	0.11%	0.07%	0.8%	1.1%	1.3%	1.9%	2 μ m
17	1.00%	0.07%	0.11%	0.8%	1.3%	1.7%	2.2%	5 μ m
18	1.00%	0.01%	0.01%	0.9%	1.1%	1.6%	2.0%	5 μ m
19	1.00%	0.12%	0.08%	0.9%	1.2%	1.3%	1.8%	3 μ m
20	1.00%	0.08%	0.12%	0.9%	1.3%	1.8%	2.2%	5 μ m

[0088] 其中, 编号1和7电池的AGM隔板中的铅枝晶图分别如图3和图4所示, 编号1电池为对比样, 仅添加无机盐, 可以看到, 晶粒大小超过14 μ m, 电池容易发生短路; 编号7电池, 通过单独添加十二烷基苯磺酸钠, 无机盐的比例也增加, 晶粒的尺寸明显减小。从上表4结果来看, 表面活性剂的添加量在0.15%~0.18%范围内, 效果较为理想, 明显要优于对比样, 当添加量达到0.18%, 继续增加添加量, 效果未有进一步改善。

[0089] 此外, 十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠混合添加效果要优于单独添加, 混合添加时, 十二烷基硫酸钠的质量比例超过50%效果更优。

[0090] 实施例5

[0091] 选取D电池作为实验电池,A、B、C、D为同一类壳体,设计成不同的容量,D电池,其极板高度为100mm,同B电池相同,正负极板间距为0.980mm,选用的隔板厚度为0.52mm(100kPa)。

[0092] 选取可用的电解液配方,进行实验,分别在0次循环(即初始状态)、100次循环、300次循环以及寿命终止进行电池解剖,解剖要求为充满电后,静置时间不超过10分钟,解剖后,将隔板沿高度方向,等比例将隔板裁成3部分,分为上部、中部和下部,单独进行挤酸、过滤和化学滴定,测试电解液的硫酸质量分数,通过上中下的极差值,反应电解液的分层情况,同时选取寿命终止态的隔板,水洗烘干后进行SEM表征,测量硫酸铅颗粒的尺寸,晶粒尺寸越大,代表短路的概率更高。

[0093] 选取同批次半成品电池,作为对比样,电解液中只添加硫酸钠。

[0094] 表5

[0095]

电 池 编 号	电解液配方表			隔板上部、中部、下部 硫酸浓度极差				寿命终 止, 隔板 扫描电 镜, 观察 铅枝晶
	无水硫酸 钠	十二烷 基硫酸 钠	十二烷 基苯磺 酸钠	0 次 循环	100 次 循环	300 次 循环	寿命 终止	
1	0.50%	/	/	1.0%	2.2%	4.9%	5.7%	>13 μm
2	1.00%	/	/	1.0%	2.1%	4.8%	5.7%	>12 μm
3	0.50%	0.04%	/	0.9%	1.1%	2.1%	2.3%	6 μm
4	0.50%	0.05%	/	0.8%	1.2%	1.8%	2.3%	4 μm
5	0.50%	0.10%	/	0.8%	1.2%	1.7%	2.3%	4 μm
6	0.50%	0.15%	/	0.8%	1.1%	1.7%	2.4%	5 μm
7	1.00%	/	0.04%	0.9%	1.3%	2.4%	2.7%	7 μm
8	1.00%	/	0.05%	0.9%	1.3%	1.9%	2.7%	4 μm
9	1.00%	/	0.10%	0.8%	1.3%	1.9%	2.6%	5 μm
10	1.00%	/	0.15%	0.8%	1.3%	2.0%	2.9%	5 μm
11	1.00%	0.02%	0.02%	0.9%	2.2%	3.7%	5.1%	7 μm
12	1.00%	0.025%	0.025%	0.9%	1.1%	1.6%	2.3%	5 μm
13	1.00%	0.03%	0.02%	0.9%	1.1%	1.7%	2.1%	2 μm
14	1.00%	0.02%	0.03%	0.8%	1.3%	1.9%	2.3%	4 μm
15	1.00%	0.05%	0.05%	0.9%	1.1%	1.5%	2.0%	4 μm
16	1.00%	0.06%	0.04%	0.8%	1.2%	1.3%	1.9%	2 μm
17	1.00%	0.04%	0.06%	0.9%	1.3%	1.8%	2.6%	5 μm
18	1.00%	0.075%	0.075%	0.9%	1.2%	1.4%	2.0%	4 μm
19	1.00%	0.09%	0.07%	0.8%	1.3%	1.3%	2.0%	2 μm
20	1.00%	0.07%	0.09%	0.9%	1.3%	1.7%	2.8%	5 μm

[0096] 其中, 编号4和7电池的AGM隔板中的铅枝晶图分别如图5和图6所示, 编号4电池通过在无机盐添加剂基础上增添0.05%的十二烷基硫酸钠, 对比编号1电池, 可以看到, 晶粒减低至4 μm , 说明晶粒的尺寸生长明显减缓; 编号7电池通过在无机盐添加剂基础上增添0.04%的十二烷基苯磺酸钠, 对比编号2电池, 可以看到, 晶粒减低至7 μm , 说明晶粒的尺寸生长明显减缓。从上表5结果来看, 表面活性剂的添加量在0.05%~0.10%范围内, 效果较为理想, 明显要优于对比样, 当添加量达到0.10%, 继续增加添加量, 效果未有进一步改善。

[0097] 此外, 十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠混合添加效果要优于单独添加, 混合添加时, 十二烷基硫酸钠的质量比例超过50%效果更优。



图 1

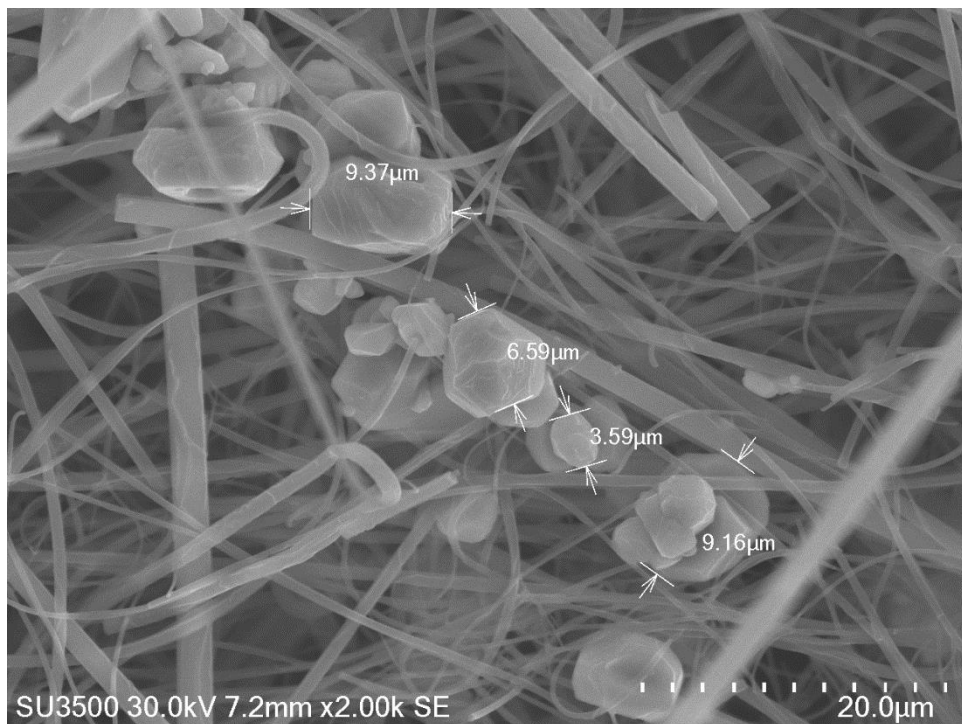


图 2

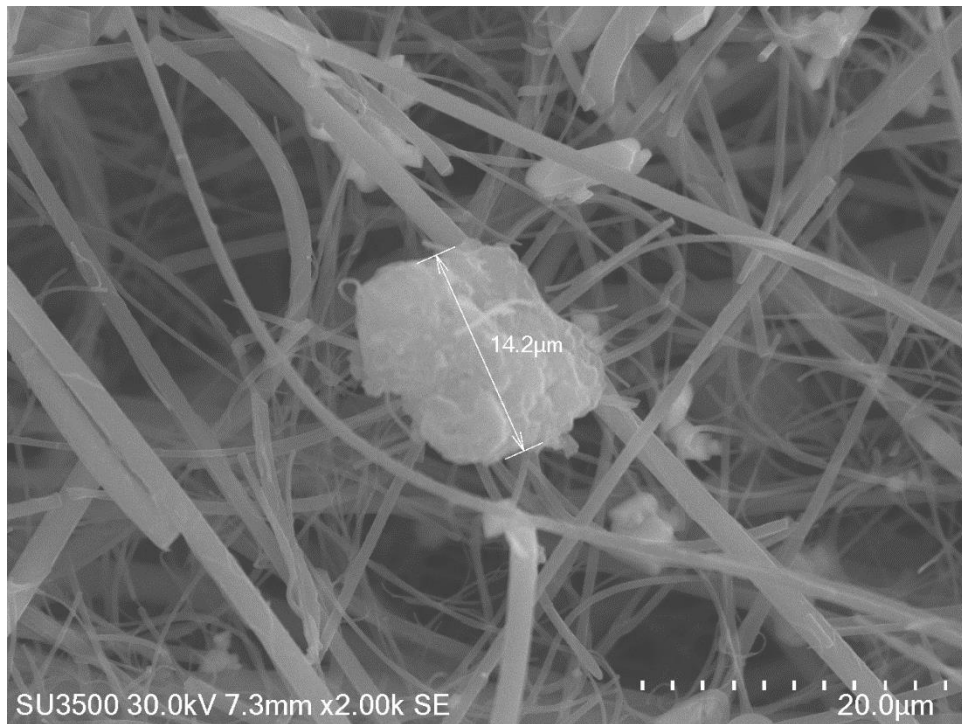


图 3

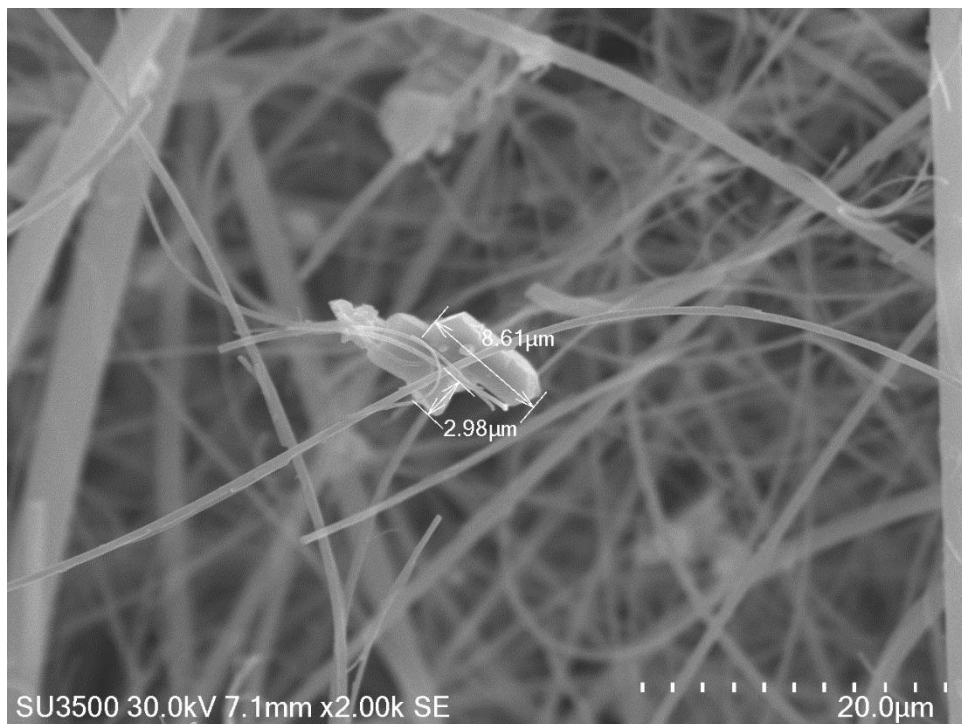


图 4

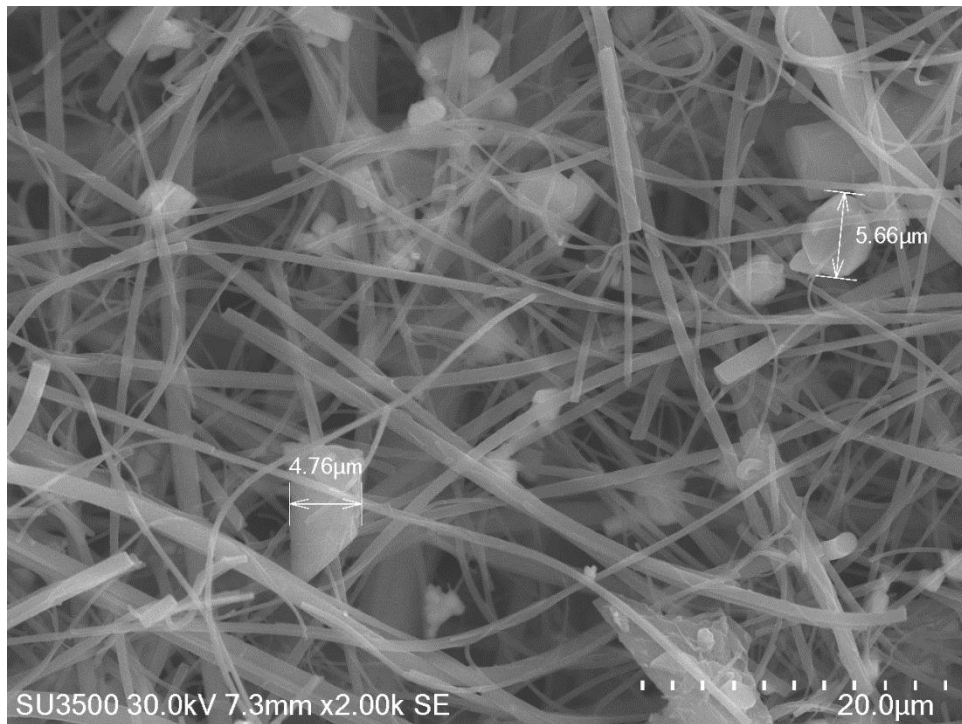


图 5

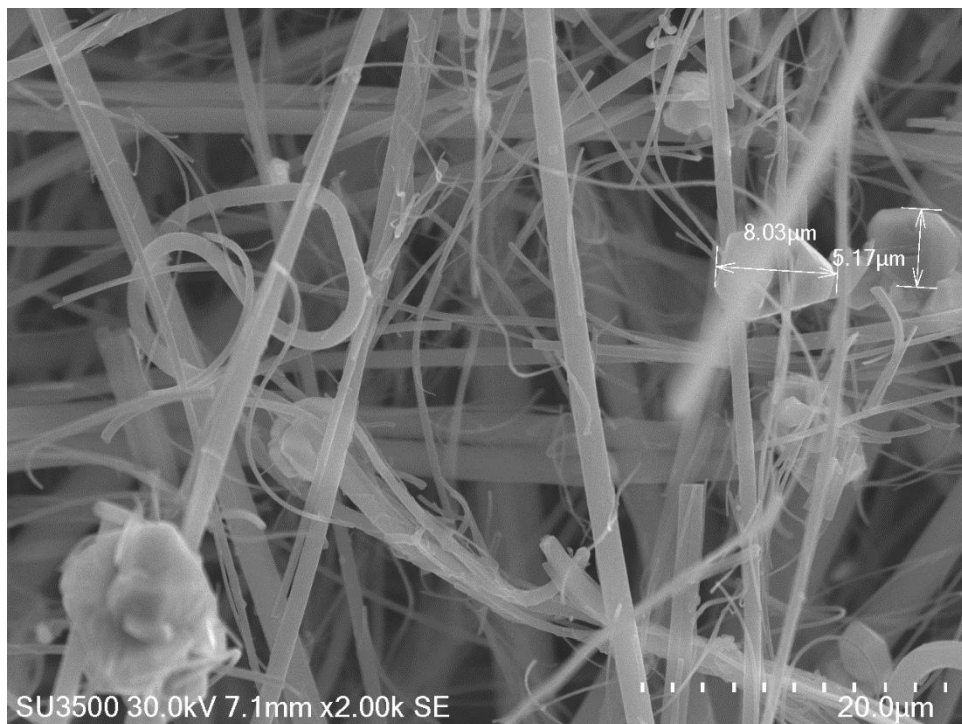


图 6