[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
H01M 4/14
H01M 4/62

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97104295.0

[43]公开日 1997 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 1166063A

[22]申请日 97.5.20

[30]优先权

[32]96.5.20 [33]JP[31]149947 / 96

[71]申请人 日本电池株式会社

地址 日本国京都市

[72]发明人 镰田彰 小斋雅彦

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 铅蓄电池用负极板

[57]摘要

把具有不大于 30μm 平均粒径的石墨粉加到铅蓄电池用负极板中。优选方案是，石墨粉加入量在 0.3—2%（按重量计）的范围内。优选方案是，作为石墨粉使用矿脉石墨粉。更好的方案是，添加 0.3 或以上（按重量计）的有机增充剂。

权　利　要　求　书

1. 一种铅蓄电池用负极板，包括:

负极活性物质；和

加入具有不大于 30 μ m 平均粒径的石墨粉。

2. 按权利要求 1 铅蓄电池用负极板，其中所述石墨粉量按负极活性物质的比值在 0.3-2%(按重量计)的范围内。

3. 按权利要求 1 铅蓄电池用负极板，其中作为所述石墨粉使用晶体石墨粉。

4. 按权利要求 1 铅蓄电池用负极板，其中添加 0.3%(按重量计)或更多的有机增充剂。

5. 按权利要求 3 铅蓄电池用负极板，其中作为所述石墨粉使用矿脉石墨粉。

说　明　书

铅蓄电池用负极板

本发明涉及供铅蓄电池用负极板的改进。

对于许多应用场合来说铅蓄电池被广泛地使用，从汽车用启动/照明电池和小容量消耗电池到大容量的固定电池。此外，近来，从环境问题的观点来看，铅蓄电池作为电动汽车的电源已引起普遍的注意。

用于电力机动车的电池要求大电流和重复深度充电和放电。另外，因为电池被放在狭窄的地方，目的是使汽车的内部空间达到最大程度，所以热的释放变得不充分。结果，使电池暴露在高温下。因此，在供电动汽车用的电池中，比较而言，在初期负极的高速放电特性曲线就下降了。

一般来说，要向铅蓄电池用的负极板加有机增充剂、无机增充剂(硫酸钡)和碳，以便使它们有助于在铅蓄电池用负极板各项性能方面有所改进。在所加的材料当中，有机增充剂通常是由生产纸浆时获得的木质素(或木质素衍生物)的副产物组成的，为的是使有机增充剂能抑制送进的负极活性物质(金属铅)随电池的充电/放电而生长，进而抑制活性物质的收缩和磨碎活性物质，因此阻止了负极板放电容量的下降，尤其是，负极板高速放电容量的下降。

在常规极板中，对于在高温下使用，例如，如上所述在供电力机动车用的铅蓄电池场合下要想获得令人满意的寿命特性是困难的。这样我们就可以假定，当木质素暴露于高温下时，由于电解液分解或溶解而使木质素的量减少。

作为解决这个问题的一种手段，可考虑增加所加入的木质素量。然而，当把木质素的量提高时，出现了一个，即初期容量有相当大的下降，因为放电后充电有效性的降低引起充电方面的缺陷，以致于硫酸铅积累在负极活性物质中。

本发明的目的是提供一种即使在高温下也能防止寿命特性下降的

供铅蓄电池用的负极板。

在本发明中，把具有等于或不大于 30 μ m 平均粒径的石墨粉加到铅蓄电池的负极板中。而且，本发明中石墨粉平均粒径等于或不小于 0.5 μ m，因为，如果小于 0.5 μ m，无法充分获得石墨的导电性能，而石墨粉的平均粒径较好的是在 5~30 μ m 范围内。所加石墨粉量按重量计优选在 0.3-2%的范围内，较好的是在 0.3-0.8%的范围内，最好选用晶体石墨粉作为石墨粉。顺便指出，晶体石墨包括片状石墨和矿脉石墨，最好为矿脉石墨。更好的方案是，向其中加入按重量计 0.3%或更多的有机增充剂。

按照本发明，不仅电池的性能得到改进，而且高温下高速放电容量的下降也能得到阻止。

在附图中:

图 1 说明实施例 1 中的寿命试验结果;

图 2 说明实施例 2 中的寿命试验结果; 和

图 3 说明实施例 3 中的寿命试验结果。

参照附图对本发明进行详细说明如下。

本发明的铅蓄电池是在把等于或不大于 30 μ m 平均粒径的石墨粉加到负极板以后，通过普通方法生产的。优选方案是，所加石墨粉的量按重量计在 0.3-2%的范围内，并且作为石墨粉使用矿脉石墨粉。更好的方案是，往其中加入按重量计 0.3%或更多的有机增充剂。由此，不仅使电池性能得到改进，而且在高温下高速放电容量的下降也能得到抑制。

本发明的细节将以本发明的实施例为基础在下面进行描述。

实施例 1

作为有机增充剂，所用的是由亚硫酸盐法产生的亚硫酸盐木质素 Na 盐(在下文称作木质素)。所加木质素的量可以改变(按负极活性物质的比值为 0.1%, 0.5%, 按重量计)。作为碳，使用的是乙炔黑、热解炭黑和矿脉石墨粉(在下文称作石墨)，其平均粒径在 5-70 μ m 的范围内。所加碳的量可以变化(按重量计 0.2%, 1%)。为了得到列于表 1 中的八

种负极板对其进行各种组合。

表 1

负 极 号	所加木质素的量(wt%)(相对于负极活性物质的比值)	所加碳的种类与量(wt%)(相对于负极活性物质的比值)	注 解
1	0.1wt%	0.2wt%的乙炔黑	通用制品
2	0.5wt%	0.2wt%的乙炔黑	对比例
3	0.5wt%	1.0wt%的乙炔黑	对比例
4	0.5wt%	1.0wt%的热解炭黑	对比例
5	0.5wt%	1.0wt%平均粒径为 70 μ m 的石墨	对比例
6	0.5wt%	1.0wt%平均粒径为 30 μ m 的石墨	实施例
7	0.5wt%	1.0wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例
8	0.5wt%	1.0wt%平均粒径为 5 μ m 的石墨	实施例

即，把含有约 75% (按重量计) PbO 和约 25%(按重量计) 金属 Pb 和表观密度约 1.8g/cm^3 的 100kg 铅粉、比重约 1.15 大约 20 升的稀硫酸、作为添加剂的 0.7%(按重量计)无机增充剂(硫酸钡)、预定量的碳和预定量的有机增充剂进行捏和。在格栅填满叫做“膏状物”的捏和过混合物后，进行熟化和干燥，以便由此得到前述的八种负极板。附带提到，硫酸钡和捏和溶液(稀硫酸)可以根据电池的使用目的可做相应地改变，使得硫酸钡的范围一般在 0-2%(按重量计)之间，而稀硫酸的比重和液体量也可适当地进行选择，只要能保持适于填充用的膏状。

当格栅具有很大的筛孔或当电极板要求很高的强度时，可以加入电极板增强剂如合成纤维或类似物质，尽管在本例中没有使用。所加电极板增强剂的量一般为 0.05%-0.2%。

在这里，负极板 1 号是通过加入 0.1%(按重量计)的木质素和 0.2%(按重量计)作为碳的乙炔黑制备的常规板。负极板 2 号-8 号是通过

增加木质素的量到 0.5%(按重量计)以使改进高速放电特性而制备的板。在这些板当中，负极板 2 号是通过设定碳量为在常规情况下[乙炔黑: 0.2%(按重量计)]制备的板。负极板 3 号-8 号是通过增加三种碳量到 1%(按重量计)以改进充电有效性而制备的板。即，负极板 3 号是通过增加三种碳量到 1%(按重量计)以改进充电有效性而制备的板。即，负极板 3 号是通过添加 1%(按重量计)的乙炔黑制备的板，负极板 4 号是通过添加 1%(按重量计)的热解炭黑制备的板，即负极板 5 号-8 号是通过添加 1%平均粒径分别为 70 、 30 、 10 和 5 μ m 的石墨制备的板。

尽管使用由含 0.07%(按重量计)的 Ca 和 0.5%(按重量计)Sn 的 Pb 合金制成的扩展金属格栅为本例的负极格栅，但是作为一般在铅蓄电池中使用的模铸格栅也可以使用。此外，除了 Pb-Ca(-Sn)合金外，任何合金如 Pb-Sb 合金等等都可以作为格栅合金使用。

另一方面，作为正极膏状物，使用的是通过捏和含约 75%(按重量计) PbO 和约 25%(按重量计)金属 Pb 以及表观密度约 1.8g/cm^3 的 100kg 铅粉和约 25 升比重约 1.15 的稀硫酸制备的混合物。为了改善成型效率，可往正极膏状物中加红铅，和/或者为了改善极板的强度可往极膏状物中加入长度约 1mm-约 5mm 的合成纤维。所加合成纤维的量在约 0.1%-0.3%(按重量计)的范围内时是适当的。

在铅合金格栅填满上述正极膏状物后，进行熟化和干燥，由此得到正极板。尽管在本例中使用的格栅是由含 0.07%(按重量计)Ca 和 1.5%(按重量计)Sn 的 Pb 合金制成的模铸格栅，但如果使用扩展金属格栅的话，费用的降低是能达到的。此外，作为用于正极的格栅合金，任何合金如 Pb-Ca(-Sn)合金、 Pb-Sb 合金等等一般在铅蓄电池中使用的都能使用。

把这些负极板和正极板以及隔板叠压起来，由此制出电动汽车阀调节式铅蓄电池，该种电池的额定电压为 12V ， 3 小时率额定容量为 50Ah 。即，可获得仅在负极板方面有差异的八种铅蓄电池，正如表 2 中所示。在这里，电池 1-8 号分别与负极板 1 号-8 号对应。顺便提到，在电池槽中化学被膜形成后可控制 20 ℃下硫酸的比重为 1.30 。作为隔板，使用的是通过具有约 1 μ m 直径的造纸细玻璃纤维制备的隔栅网。

表 2

电池号	负极号	3 小时率放电容量 (Ah)	高速放电容量	注 解
1	1	50.1	28.2	常规制品
2	2	43.5	31.3	对比例
3	3	51.0	25.2	对比例
4	4	46.5	30.6	对比例
5	5	48.5	30.5	对比例
6	6	50.2	30.3	实施例
7	7	51.4	30.4	实施例
8	8	51.8	30.3	实施例

使用首先经过初始容量试验的这八种铅蓄电池。即，检验经过电池槽内化学被膜形成的各电池 3 小时率放电容量和高速放电容量。3 小时率放电容量是在电解液温度为 30 ± 2 ℃时，依据放电期间使电池在 16.7A 电流下放电到放电终止电压 9.9V 时获得的。另外，高速放电容量是在电解液温度为 30 ± 2 ℃时，依据放电期间使电池在 250A 下放电到放电终止电压 6V 时获得的。其试验结果列于表 2 中。

就初始 3 小时率放电容量而言，对比电池 2、4 和 5 号的容量不如常规电池 1 号的容量。本发明电池 6 号-8 号的容量和对比电池 3 号的容量基本上与常规电池 1 号相等。

这是由于认为在电池槽的化学被膜形成过程中，负极板的化学被膜形成在 2 号电池中没有充分进行，因为只增加了木质素的量，致使充电有效性下降。此外，认为电池 4 号和 5 号的负极板化学被膜形成如同在 2 号电池中一样，也没有充分地进行，因为由于木质素量增加所引起的充电有效性下降未能被加入的碳抑制住。另一方面，可认为电池 6 号-8 号和电池 3 号中的各电池显示出的 3 小时率放电容量基本上与不增加木质素量的电池 1 号相同，这是因为增加木质素量引起的充电有效性下降

被加入的碳所抑制。

就高速放电容量而言，所有的对比电池 2 号、 4 号和 5 号的容量以及所有的本发明电池 6 号-8 号的容量都比常规电池 1 号的容量优越。常规电池 3 号的容量不如常规电池 1 号的容量。

可以认为电池 2 号、 4 号和 5 号以及电池 6 号-8 号的高速放电容量是优越的，因为高速放电特性靠增加木质素量能得以改进。另一方面，可以认为在增加木质素量的情况下，电池 3 号的放电容量低于在不增加木质素量的情况下电池 1 号的放电容量，同样地是因为木质素被所加 1%(按重量计)的乙炔黑所吸附，致使得不到木质素的效果。

使同样的电池进行充电/放电循环寿命试验。即，在 16.7 ± 0.05A 电流下，使放电进行 2.4 小时，接着在 5.0 ± 0.05A 电流下使充电进行 8.4 小时循环后，把蓄电池环境温度设定在 50 ± 2 ℃，使循环重复进行 50 次，在电解液温度被设定在 30 ± 2 ℃的条件下，测量各电池的 3 小时率放电容量和高速放电容量。除了每 50 次循环测一次 3 小时率放电容量外，重复的这些测量值都可达到额定容量的 80%或以下(40Ah 或以下)。

充电/放电循环寿命试验的结果示于图 1 中。在初始 3 小时率放电容量方面差的对比电池 2 号和 4 号的各电池 3 小时率放电容量下降得比常规电池 1 号早。对比电池 5 号显示的 3 小时率放电容量行程与常规电池的行程相同。对比电池 3 号和本发明电池 6 号-8 号的各个电池即使经过 500 次的充电/放电循环后，也能显示出优良的 3 小时率放电容量。

可以认为电池 2 号的 3 小时率放电容量在寿命试验初期是下降的，原因仅由于增加了 2 号电池的木质素量而引起充电有效性下降，致使各次循环中的充电都没有进行充分，因此，使硫酸铅在负极板中积累，出现了所谓硫酸盐化。同样地，可以认为具有初期 3 小时率放电容量下降的 4 号电池容量，像在 2 号电池中的一样，是因为负极板的硫酸盐化作用引起充电有效性下降，因为借助增加木质素量引起充电有效性的下降没能为加入碳得到补偿。可以认为 5 号电池显示出的寿命特性与 1 号电池在不增加木质素量的情况下的寿命特性是相同的，因为在增加木质素量的时候，放电有效性下降能与碳抑制充电有效性下降的作用平衡。

另一方面，可以认为显示优良的3小时率放电容量行程的3号电池和6-8号电池中的各电池寿命特性得到了极大的改进，因为在木质素量增加时，由于加入的细石墨有足够的量，抑制充电有效性降低的碳的作用超过充电有效性降低的作用。

就高速放电容量的行程而言，在对比电池3号和常规电池1号的每种电池中，容量在100次循环内降至额定容量的80%或以下。另一方面，对比电池2号、4号和5号以及本发明电池6号-8号的各个电池即使在经过200次循环后，基本上也能显示初始容量的80%或更多。在这些电池中，基本上显示相同容量行程的对比电池2号和4号分别在第200次和第250次循环时从寿命试验中消去，因为3小时率放电容量下降。特别是对比电池5号和本发明电池6号-8号在高速放电容量方面是极佳的，以致于这些电池中的每一个电池即使在经过400-500次循环后也能显示出初始容量的80%或更多。

可以认为常规电池1号在初期引起容量降低是因为寿命试验的温度在50℃的高温，以致于所加木质素在初期分解或溶解，因此木质素对改进高速放电特性的效果同时被消除。可以认为电池2号显示出优良的高速放电容量行程是因为木质素的量增加了，以致于即使在所送进的木质素分解或溶解的情况下仍然会保留足够量的木质素。值得考虑的是，不管木质素量的增加，电池3号能显示出与不增加木质素量的电池1号相同的高速放电特性的原因在于：木质素已被加入的1%(按重量计)乙炔黑所吸附，致使木质素改进高速放电特性的效果下降。可以认为已加入1%(按重量计)碳的电池4号如同在电池3号中一样，基本上显示出的高速放电容量行程与加入0.2%(按重量计)碳的电池2号一样，因为往电池2号加的碳不吸附木质素。另一方面，可以考虑已加入石墨的电池5号-8号与电池2号比较能显示出更加优良的高速放电容量，电池2号的木质素量与电池5号-8号是相同的，而碳量没有增加，原因在于石墨不吸附木质素，而加入石墨的高导电性起作用。

所以，根据本发明的电池6号-8号在初期和寿命试验中的3小时率放电容量和高速放电容量都是优异的。换句话说，已经发现通过使用借助于加入平均粒径不大于30 μm的石墨粉制备的负极板可以获得意想不到的效果，致使能显示极佳的初始性能和寿命特性。

实施例2

使用与实施例 1 中使用的相同木质素作为有机增充剂，按负极活性物质的比值选择所加木质素量为 0.5%(按重量计)。此外，把石墨作为碳使用并使所加石墨量作各种变化至 0.2%、 0.3%、 1%和 2%(按重量计)，由此获得列于表 3 中的四种负极板。

表 3

负极号	加入木质素量(wt%)(相对于负极活性物质的比值)	加入碳的种类和量(wt%)(相对于负极活性物质的比值)	注 解
1	0.1wt%	0.2wt%乙炔黑	常规制品
7	0.5wt%	1.0wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例
9	0.5wt%	2.0wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例
10	0.5wt%	0.3wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例
11	0.5wt%	0.2wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	对比例

为了进行比较，使通过加入 0.1%(按重量计)作有机增充剂的木质素和 0.2%(按重量计)作为碳的乙炔黑制备的常规负极板与上述负极板一起经过一种试验。

即，负极板 1 号是通过添加 0.1%(按重量计)木质素和添加 0.2%(按重量计)作为碳的乙炔黑制备的常规板。负极板 7 号和负极板 9 号-11 号是通过增加木质素量到 0.5%(按重量计)以便改进高速放电特性和分别添加平均粒径为 10 μ m 的 1%、 2%、 0.3%和 0.2%(按重量计)石墨制备的板。顺便提到，负极板 1 号和 7 号是与用在实施例 1 中的板相同。

按这些数据组装电池且经过与实施例 1 相同方式的试验。顺便提到，电池 1 号和 7 号以及电池 9 号-11 号分别与负极板 1 号和 7 号以及负极板 9 号-11 号对应。初始 3 小时率放电容量和初始高速放电容量列于表 4 中，而充电/放电循环寿命试验的结果被示于图 2 号。

表 4

电池号	负极号	3 小时率放电容量(Ah)	高速放电容量	注 解
1	1	50.1	28.2	常规制品
7	7	51.4	30.4	实施例
9	9	50.8	30.7	实施例
10	10	50.7	30.8	实施例
11	11	47.9	31.0	对比例

就列于表 4 中的初始 3 小时率放电容量而言，仅对比电池 11 不如常规电池 1 号。本发明电池 7 号、 9 号和 10 号的各电池容量与常规电池 1 号的容量相等。

作为这些因素的起因，可以认为电池 11 号的初始容量小是因为木质素量的增加引起充电有效性下降不能通过加碳得到抑制，致使负极板的化学被膜形成进行得不够充分。另一方面，可以认为 7 号、 9 号和 10 号各电池显示与电池 1 号在不增加木质素量情况下相同的 3 小时率放电容量，这是因为木质素量增加引起的充电有效性下降被附加碳所抑制。

就高速放电容量而言，对比电池 11 号和本发明电池 7 号、 9 号和 10 号全部优于常规电池 1 号。可以认为这是因为高速放电容量借助于增加木质素量而得到了改进。

在示于图 2 中的充电/放电循环寿命试验中，初始 3 小时率放电容量差的对比电池 11 号显示与常规电池 1 号相同的 3 小时率放电容量行程。本发明 7 号、 9 号和 10 号各电池即使行过 500 次充电/放电循环也能显示优良的 3 小时率放电容量。

可以认为由于电池 11 号中的石墨量少，所以电池 11 号的 3 小时率放电容量与电池 1 号相等，致使增加木质素量而引起的充电有效性下降没能被抑制，因为，由于硫酸铅在负板极内的积累使容量下降，即，所谓的硫酸盐化。

另一方面，可以认为在显示优良的 3 小时率放电容量行程的 7 号、 9 号和 10 号各号电池中，其寿命特性得到了改进，因为在木质素量增加时，由于加入细石墨有足够的量，抑制充电有效性降低的碳的作用超过

充电有效性降低的作用。

在高速放电容量的行程中，常规电池 1 号的容量在 100 次循环内降低到初始容量的 80%或以下。然而，对比电池 11 号和本发明的电池 7 号、9 号和 10 号即使在经过 400-500 次循环后也能显示初始容量的 80%或更多。顺便提到，对比电池 11 号在第 400 次循环时从寿命试验中消除，因为 3 小时率放电容量下降。

可以认为，因为寿命试验的温度在 50 ℃的高温下，所以使常规电池 1 号在初期就产生容量的下降，使加入的木质素初期分解或溶解，因此木质素改良高速放电特性的作用同时被消除。可以认为，电池 7 号和电池 9 号-11 号的各号电池显示良好的高速放电容量行程是因为增加了木质素的量，致使有足够量的木质素即使在送进的木质素有某种程度分解或溶解的情况下也会保留。

如此，本发明电池 7 号、9 号和 10 号在 3 小时率放电容量和高速放电容量两方面在初期和寿命试验中都是优异的。换句话说，已经发现通过使用借助添加 0.3%-2%(按重量计)平均粒径不大于 30 μ m 的石墨粉制备的负极板可以获得意想不到的效果，致使能显示出优越的初始特性和寿命特性。

尽管在本例中未说明，但是当使用通过添加 3%(按重量计)或更多的石墨粉制备的负极板时，负极板在初始 3 小时率放电容量和初始高速放电容量两方面都比常规电池差。可以认为这是因为电极中的石墨粉量变大使得活性物质的量变小的缘故。

尽管本例已说明了这种情况，即木质素，也就是亚硫酸盐木质素的 Na 盐能被用作有机增充剂，但其它的物质如酸性亚硫酸盐木质素、牛皮纸木质素、聚苯乙烯磺酸等等，凡是被认为具有作有机增充剂效果的都可能使用。尽管本例说明的情况是使用矿脉石墨的石墨，但片状的和其它石墨粉也可以使用。

尽管在实施例 1 和 2 中描述过的本发明效果是依据采用电力机动车阀调节式电池的试验结果，但是同样的效果也可采用溢流型的铅蓄电池获得。

尽管在实施例 1 和 2 中详细地描述了高温下的循环寿命试验结果，但是本发明的负极板寿命特性在其它试验中如低温循环试验和浮动充电寿命试验，与常规电池和对比电池对比时同样明显是优越的。

如此，在实施例 1 和实施例 2 中上述本发明的效果不依铅蓄电池的型式及其试验方法变化，因此，这种效果能被用于各种铅蓄电池和各种用场上。

实施例 3

使用与实施例 1 中所述相同的木质素作为有机增充剂，并且按负极活性物质的比例，选择木质素加入量为 0.2%、 0.3%和 0.5%(按重量计)。此外，作为碳使用石墨并且选择石墨加入量为 1%(按重量计)，由此获得三种列于表 5 中的负极板。

表 5

负极号	木质素加入量(wt%)(相对于负极活性物质的比值)	碳加入种类与量(wt%)(相对于负极活性物质的比值)	注 解
1	0.1wt%	0.2wt%乙炔黑	常规制品
7	0.5wt%	1.0wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例
12	0.2wt%	1.0wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例
13	0.3wt%	1.0wt%平均粒径为 10 μ m 的石墨	实施例

为了进行比较，使通过添加 0.1%(按重量计)作为有机增充剂的木质素和 0.2%(按重量计)作为碳的乙炔黑制备的常规负极板连同上述的负极板一起经过一种试验。

即，负极板 1 号是通过添加 0.1%(按重量计)的木质素和添加 0.2%(按重量计)作为碳的乙炔黑制备的常规板。负极板 7 号、 12 号和 13 号是通过分别增加木质素的量为 0.2%、 0.3%和 0.5%(按重量计)并添加 1%平均粒径为 10 μ m 石墨制备的板。负极板 1 号和 7 号与用在实施例 1 中的板是相同的。

用这些板以与实施例 1 相同方式组装电池，再对电池进行试验。电

池 1 号、 7 号、 12 号和 13 号分别与负极板 1 号、 7 号、 12 号和 13 号对应。初始 3 小时率放电容量和初始高速放电容量列于表 6 中，充电/放电循环寿命试验的结果示于图 3 中。

表 6

电池号	负极号	3 小时率放电容量(Ah)	高速放电容量	注 解
1	1	50.1	28.2	常规制品
7	7	51.4	30.4	实施例
12	12	50.8	28.9	实施例
13	13	51.0	30.2	实施例

就列于表 6 中的初始 3 小时率放电容量而言，本发明的电池 7 号、12 号和 13 号与常规电池 1 号相当。

另一方面，在高速放电容量方面，本发明的电池 7 号和 13 号优于常规电池 1 号。可以认为这是因为高速放电特性由于木质素量的增加得到了改进。电池 12 号与常规电池相等。

就示于图 3 中的充电/放电循环寿命试验而言，本发明的电池 7 号、12 号和 13 号即使经过 500 次充电/放电循环后也能显示出优越的 3 小时率放电容量。

在高速放电容量的行程中，常规电池 1 号的容量在 100 次循环内下降至初始容量的 80%或更少。本发明的电池 7 号、 12 号和 13 号即使经 500 次循环之后一般也能显示出初始容量的 80%或更多。在这些电池当中，电池 12 号在放电容量行程方面稍微差些。

可以认为，常规电池 1 号初期产生容量的下降是因为寿命试验的温度是 50 ℃的高温，致使添加的木质素在初期就分解或溶解，因此，木质素改进高速放电特性的效果就被同时消除。可以认为， 7 号和 13 号电池都能显示良好的高速放电容量行程，因为增加了木质素的量，所以，木质素即使在送进的木质素有某种程度的分解或溶解，也仍会保留足够的量。可以认为，电池 12 因为木质素数量少，所以在充电容量的

行程方面稍微差些。

所以，通过添加 0.3%或更多(按重量计)作为有机增充剂的木质素，会使 3 小时率放电容量和特别是在初期以及使用期内的高速放电容量变得极好。

如上所述，根据本发明，使用通过添加平均粒径不大于 30 μ m 的石墨粉，优选确定石墨加入量在 0.3%-2%(按重量计)范围内，优选使用矿脉石墨粉的石墨粉，并且更好的是添加 0.3%或更多的(按重量计)有机增充剂制备铅蓄电池用的负极板，以致于在高温下基于能阻止高速放电容量的下降，不仅使电池初始性能得到改进，而且也使寿命特性得到改进。因此，本发明用于铅蓄电池的负极板工业价值是非常大的。

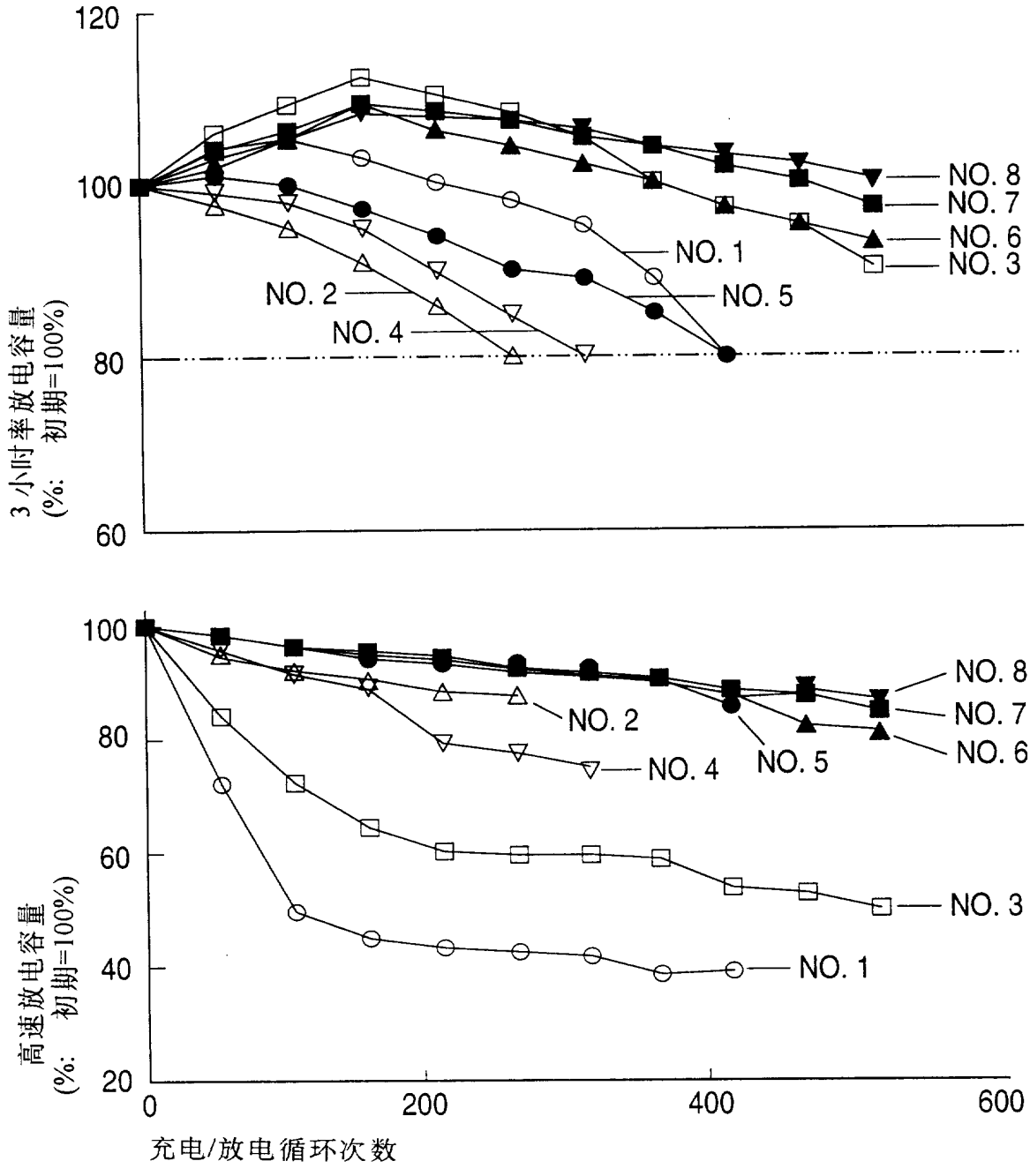
120
100
80
60
3 小时率放电容量
(%: 初期=100%)
NO. 8
NO. 7
NO. 6
NO. 3
NO. 1
NO. 5
NO. 2
NO. 4
100
80
60
40
20
0
200
400
600
高速放电容量
(%: 初期=100%)
充电/放电循环次数
NO. 8
NO. 7
NO. 6
NO. 2
NO. 4
NO. 5
NO. 3
NO. 1

图 1

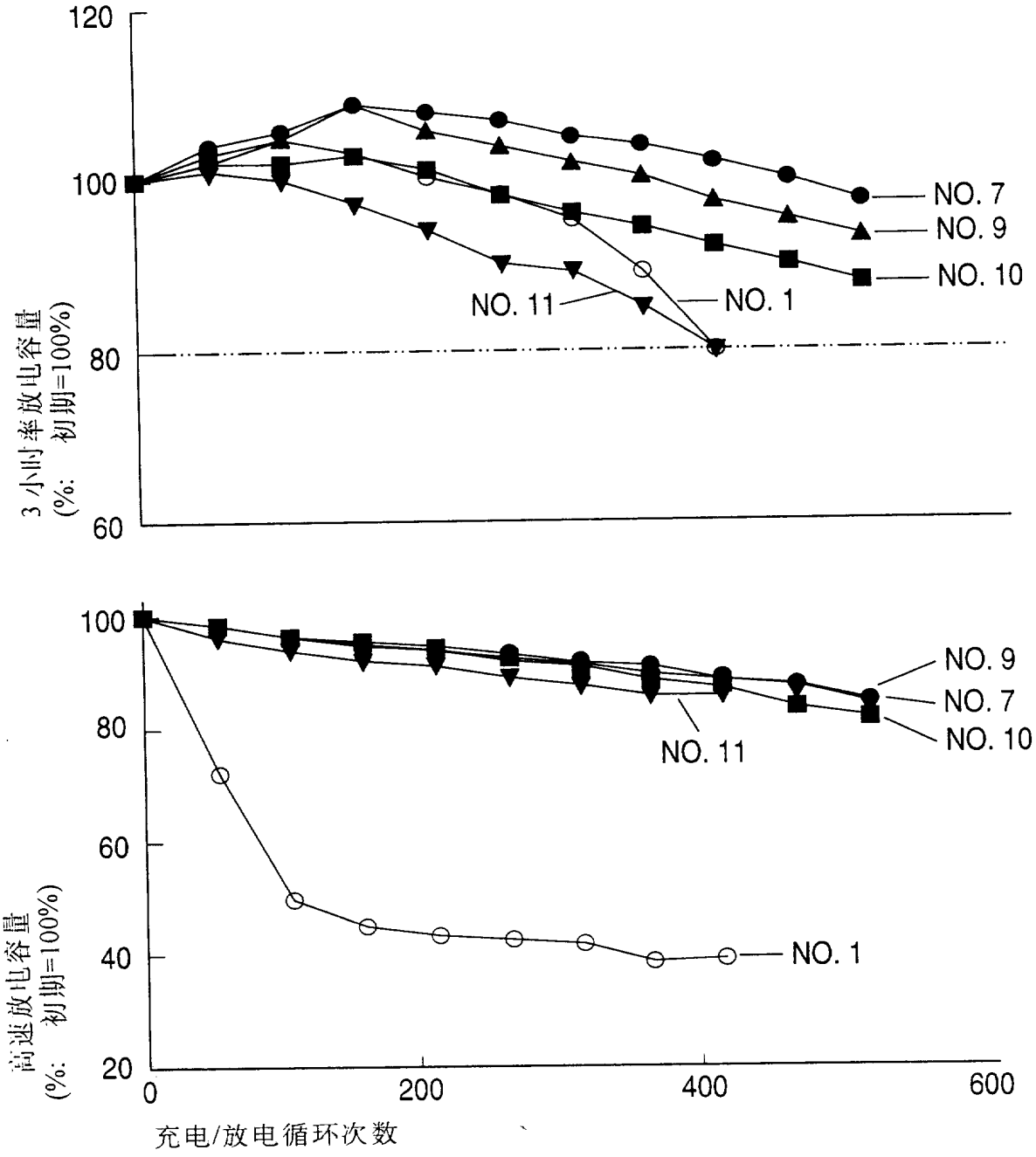
120
100
80
60
3小时率放电容量
(%: 初期=100%)
NO. 7
NO. 9
NO. 10
NO. 11
NO. 1
100
80
60
40
20
0
200
400
600
高速放电容量
(%: 初期=100%)
NO. 9
NO. 7
NO. 10
NO. 11
NO. 1
充电/放电循环次数

图 2

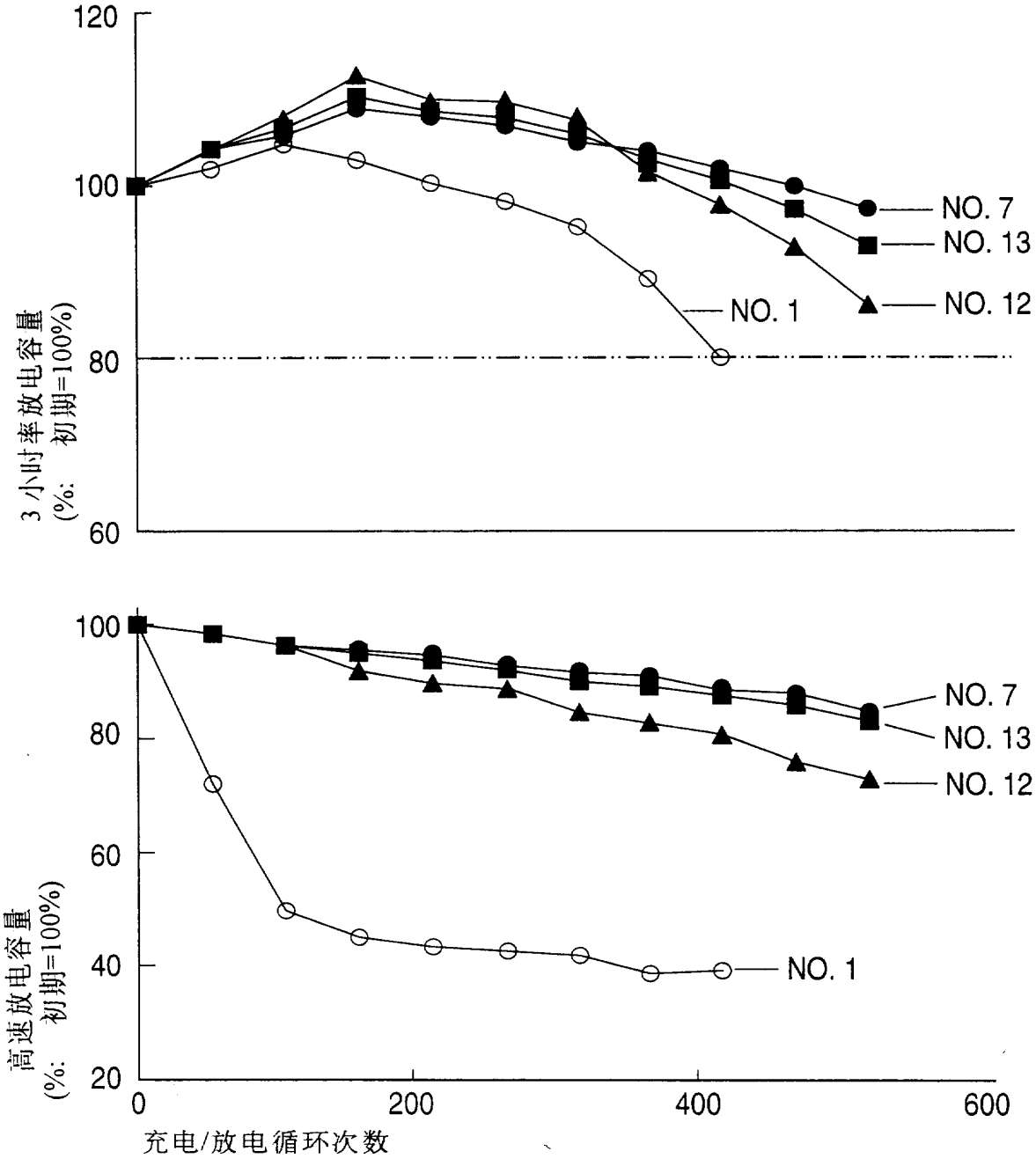
120
100
80
60
3小时率放电容量
(%: 初期=100%)
NO. 7
NO. 13
NO. 12
NO. 1
100
80
60
40
20
高速放电容量
(%: 初期=100%)
NO. 7
NO. 13
NO. 12
NO. 1
0
200
400
600
充电/放电循环次数

图 3