



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117178390 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202280029724.1

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(22) 申请日 2022.03.11

专利代理师 赵曦

(30) 优先权数据

2021-071370 2021.04.20 JP

(51) Int.Cl.

H01M 4/68 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/011072 2022.03.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/224622 JA 2022.10.27

(71) 申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京

申请人 古河电池株式会社

(72) 发明人 金子洋 山内美保 古川淳

小出彩乃 山田惠造

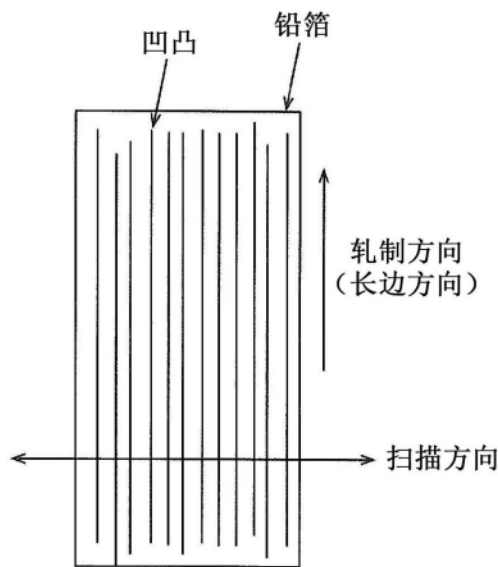
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

铅箔以及双极型铅蓄电池

(57) 摘要

本发明提供能够防止因生长变形而导致铅箔断裂的铅箔以及双极型铅蓄电池。一种双极型铅蓄电池的集电体用的铅箔,所述铅箔的表面以及背面中的至少一方的面在相对于轧制方向90度的方向上通过触针式表面粗糙度测定而得到的截面曲线的最大谷深(Rv)为4 μm以下。



1. 一种铅箔,用于双极型铅蓄电池的集电体,  
所述铅箔的表面以及背面中的至少一方的面在相对于轧制方向90度的方向上通过触针式表面粗糙度测定而得到的截面曲线的最大谷深 $R_v$ 为 $4\mu\text{m}$ 以下。
2. 根据权利要求1所述的铅箔,其中,  
Sn的含量为0.4质量%以上且2质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的铅箔,其中,  
所述铅箔含有Ca、Ag以及Cu中的一种以上,  
Ca的含量为超过0质量%且0.1质量%以下,  
Ag的含量为超过0质量%且0.05质量%以下,  
Cu的含量为超过0质量%且0.05质量%以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅箔,其中,  
Bi的含量为超过0质量%且0.004质量%以下。
5. 一种双极型铅蓄电池,正极用铅箔以及负极用铅箔中的至少一方的铅箔是权利要求1至4中任一项所述的铅箔。

## 铅箔以及双极型铅蓄电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铅箔以及双极型铅蓄电池。

### 背景技术

[0002] 双极型铅蓄电池具备双极电极,该双极电极具有正极、负极以及在一个面上设有正极而在另一个面上设有负极的基板(双极板)。现有的双极电极通过在树脂制的基板的两面设置铅箔,从而在基板的一个面以及另一个面上分别设置正极以及负极。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2004-158433号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的技术问题

[0007] 此外,双极型铅蓄电池的电极所使用的铅箔会产生随着电池的长期使用而膨胀的生长变形,由该生长变形引起的断裂有时会成为问题。

[0008] 因此,本发明是着眼于上述的技术问题而完成的,其目的在于,提供能够防止因生长变形而导致铅箔断裂的铅箔以及双极型铅蓄电池。

[0009] 用于解决技术问题的技术方案

[0010] 根据本发明的一个方式,提供一种双极型铅蓄电池的集电体用的铅箔,所述铅箔的表面以及背面中的至少一方的面在相对于轧制方向90度的方向上通过触针式表面粗糙度测定而得到的截面曲线的最大谷深 $R_v$ 为 $4\mu\text{m}$ 以下。

[0011] 根据本发明的一个方式,提供一种双极型铅蓄电池,正极用铅箔以及负极用铅箔中的至少一方的铅箔是上述铅箔。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明的一个方式,提供能够防止因生长变形而导致铅箔断裂的铅箔以及双极型铅蓄电池。

### 附图说明

[0014] 图1是说明本发明的一个实施方式所涉及的双极型铅蓄电池的结构的剖视图。

[0015] 图2是说明图1的双极型铅蓄电池的主要部分的结构的双极电极的放大剖视图。

[0016] 图3是表示通过触针式表面粗糙度测定而得到的截面曲线的一例的图表。

[0017] 图4是表示铅箔的轧制方向以及扫描方向的说明图。

### 具体实施方式

[0018] 在以下的详细说明中,参照附图说明本发明的实施方式。在附图的记载中,对相同或类似的部分标注相同或类似的附图标记,并省略重复的说明。各附图是示意性的,包含与

实际情况不同的情况。另外,以下所示的实施方式例示了用于将本发明的技术思想具体化的装置和方法,本发明的技术思想并非将构成部件的材质、结构、配置等确定为下述内容。本发明的技术思想能够在权利要求书所记载的权利要求所规定的技术范围内进行各种变更。

[0019] <双极型铅蓄电池>

[0020] 参照图1与图2说明本发明的一个实施方式所涉及的双极型铅蓄电池1的结构。图1所示的双极型铅蓄电池1具有:第一板单元,将负极110固定在平板状的第一板11上;第二板单元,将电解层105固定在框板状的第二板12的内侧;第三板单元,将双极电极130固定在框板状的第三板13的内侧,该双极电极130在基板111的一个面上形成有正极120,在另一个面上形成有负极110;以及第四板单元,将正极120固定在平板状的第四板14上。基板111由热塑性树脂形成。

[0021] 此外,第二板单元和第三板单元在第一板单元和第四板单元之间交替层叠,由此构成呈大致长方体形状的双极型铅蓄电池1。被层叠的第二板单元以及第三板单元各自的个数被设定为使双极型铅蓄电池1的蓄电容量成为所期望的数值。

[0022] 在第一板11上固定有负极端子107,固定在该第一板11上的负极110与负极端子107电连接。

[0023] 在第四板14上固定有正极端子108,固定在该第四板14上的正极120与正极端子108电连接。

[0024] 电解层105例如由浸渗有含有硫酸的电解液的玻璃纤维毡构成。

[0025] 第一~第四板11~14例如由公知的成型树脂形成。此外,第一~第四板11~14通过适当的方法以内部成为密闭状态的方式相互固定,以防电解液流出。

[0026] 正极120具备:正极用铅箔101,由铅或铅合金构成且配置在基板111的上述一个面上;正极用活性物质层103,配置在正极用铅箔101上;以及粘合剂层140,配置在基板111的上述一个面与正极用铅箔101之间并将基板111的上述一个面与正极用铅箔101粘合。即,在基板111的上述一个面(在图2以及图3中,朝向纸面的上方的面)上,按照粘合剂层140、正极用铅箔101、正极用活性物质层103的记载顺序进行层叠。

[0027] 负极110具备:负极用铅箔102,由铅或铅合金构成且配置在基板111的上述另一个面上;负极用活性物质层104,配置在负极用铅箔102上;以及粘合剂层(未图示),配置在基板111的上述另一个面与负极用铅箔102之间,并将基板111的上述另一个面与负极用铅箔102粘合。

[0028] 这些正极120和负极110通过适当的方法电连接。

[0029] 需要说明的是,在图2所示的双极电极的剖视图中,省略了负极110以及正极用活性物质层103的图示。

[0030] 在具有这样的结构的双极型铅蓄电池1中,如前所述,由基板111、正极用铅箔101、正极用活性物质层103、负极用铅箔102以及负极用活性物质层104构成双极电极130。双极电极是指一片电极具有正极以及负极双方的功能的电极。

[0031] 此外,双极型铅蓄电池1具有通过将多个在正极120与负极110之间隔着电解层105而成的单元部件交替层叠组装,从而将单元部件彼此串联连接的电池结构。

[0032] 进而,在本实施方式所涉及的双极型铅蓄电池1中,配置在基板111的一个面与正

极用铅箔101之间的粘合剂层140,由含有环氧树脂的主剂与含有胺化合物的固化剂反应而固化的反应固化型粘合剂的固化物形成。

[0033] <铅箔>

[0034] 本实施方式所涉及的铅箔是上述的双极型铅蓄电池1中的正极端用铅箔101以及负极端用铅箔102,也就是说双极型铅蓄电池1的集电体用的铅箔。需要说明的是,在本实施方式中,将铅箔的一个面,即与正极端用活性物质层103或负极端用活性物质层104对置并接触的面设为表面,将铅箔的另一个面,即与基板111对置并接触的面设为背面。另外,铅箔通过用轧辊轧制而制造为规定厚度。

[0035] 铅箔的表面以及背面中的至少一方的面在相对于轧制时的轧制方向90度的方向上通过触针式表面粗糙度测定而得到的截面曲线的最大谷深 $R_v$ 为 $4\mu\text{m}$ 以下。触针式表面粗糙度测定能够通过由JIS B 0601:1994决定的测定方法进行。如果用该测定方法测定铅箔,则可以得到图3所示的截面曲线。在图3所示的截面曲线中, $l$ 是测定长度, $m$ 是平均线, $R_v$ 是最低的谷的深度(最大谷深),都是由JIS B 0601:1994定义的值。

[0036] 另外,如图4所示,轧制加工后的铅箔具有与轧制方向(长边方向)平行的凹凸。因此,在铅箔的面上,通过将相对于轧制方向倾斜了90度的方向作为扫描方向进行触针式表面粗糙度测定,能够高精度地测定铅箔的凹凸。另外,优选分别对表面以及背面在多处进行触针式表面粗糙度测定,例如也可以在10处(重复数 $N=10$ )进行触针式表面粗糙度测定。进而,测量长度 $l$ 也可以是距任意位置4mm的长度。

[0037] 这里,本发明人等对由铅箔的生长变形而引起的断裂进行了调查/研究。其结果是,确认了在生长变形时,厚度比周围薄的部位更容易变形,局部的薄壁化被促进,由此铅箔断裂。另外,确认了由薄壁化引起的断裂在应变速度慢的情况下变得显著。铅箔中的这样的现象是不发生加工固化的铅所特有的,在电极中使用的铜、铝这样的其他金属中不发生。在铜、铝的金属箔的情况下,厚度薄且比周围变形大的区域(局部变形部)比周围加工固化。因此,产生变形阻力的平均化,维持均匀的变形。

[0038] 如果铅箔因生长变形而断裂,则双极型铅蓄电池1的内阻上升,因此成为问题。

[0039] 针对这样的铅箔的问题,本发明人等发现,通过使铅箔的厚度均匀,能够抑制局部的薄壁化。也就是说,通过使铅箔的最大谷深 $R_v$ 为 $4\mu\text{m}$ 以下,即使发生生长变形,铅箔也会均匀地变形,因此能够防止因生长变形而引起的断裂。需要说明的是,铅箔的最大谷深 $R_v$ 优选为 $2\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。通过进一步减小铅箔的最大谷深 $R_v$ ,能够在更长时间内防止由生长变形引起的断裂。

[0040] 另外,铅箔由铅或以铅为主成分的铅合金构成。需要说明的是,优选铅箔含有Sn,Sn的含量为0.4质量%以上且2质量%以下。通过在铅箔中含有Sn,能够提高铅箔与活性物质的密合性。在Sn的含量小于0.4质量%的情况下,铅箔与活性物质的密合性降低,因此有可能产生活性物质层的剥离等。另一方面,在Sn的含量为超过2质量%的情况下,由于晶间腐蚀敏感性变高,因此铅箔有可能容易劣化。

[0041] 另外,铅箔优选含有Ca、Ag以及Cu中的一种以上。通过在铅箔中含有Ca、Ag以及Cu的任一种成分,具有使铅合金的金属组织均匀化并容易将最大谷深控制得较浅的效果。进而,优选Ca的含量为超过0质量%且0.1质量%以下,Ag的含量为超过0质量%且0.05质量%以下,Cu的含量为超过0质量%且0.05质量%以下。无论是哪一种成分,如果含量超过上述

的上限值,则会使铅箔的耐腐蚀性降低。另一方面,如果Ca、Ag以及Cu的含量变得低于上述的下限值,则铅容易变形,难以将铅箔轧制得较薄。

[0042] 进而,铅箔优选含有Bi,Bi的含量为超过0且0.004质量%以下。通过在铅箔中含有Bi,具有使铅合金的金属组织均匀化并容易将最大谷深控制得较浅的效果。不过,在Bi的含量为超过0.004质量%的情况下,铅箔的成型性有可能恶化。特别是,在铅箔的最终板厚较薄的情况下,因添加Bi而使加工性变差的可能性变高。

[0043] 需要说明的是,铅箔中的各组成的含量通过发光光谱分析法求出。

[0044] 本实施方式所涉及的铅箔,能够在进行轧制加工时,使用事先研磨了周侧面的轧辊来制造。另外,在轧辊的磨制中,例如可以进行使用了磨具的机械研磨,也可以进行基于蚀刻的化学研磨。另外,也可以在使用了磨具的研磨之后进行基于蚀刻的化学研磨。进而,也可以通过研磨轧制加工后的铅箔来制造铅箔。在这种情况下,作为铅箔的磨制,也可以进行机械研磨、化学研磨,或者机械研磨和化学研磨双方的磨制。需要说明的是,在这种情况下,在轧制加工中使用的轧辊可以如上所述事先研磨,也可以不事先研磨。

[0045] <变形例>

[0046] 以上,参照特定的实施方式说明了本发明,但并不意味着通过这些说明来限定发明。通过参照本发明的说明,本领域技术人员还将清楚地知道包括公开的实施方式和各种变形例的本发明的其他实施方式。因而,应当理解,在权利要求书所记载的发明的实施方式中也包括,单独或组合地包括本说明书所记载的这些变形例的实施方式。

[0047] 例如,在上述实施方式中,对表面和背面这两个面确定了最大谷深 $R_v$ ,但本发明并不限于该例子。例如,确定最大谷深 $R_v$ 的面也可以仅是表面或背面中的任一方。需要说明的是,从使铅箔的厚度更均匀的观点出发,优选如实施方式那样,对表面和背面这两面确定最大谷深 $R_v$ 。

[0048] 另外,在上述实施方式中,确定最大谷深 $R_v$ 的铅箔为正极用铅箔101以及负极用铅箔102,但本发明并不限于该例子。例如,确定最大谷深 $R_v$ 的铅箔也可以仅是正极用铅箔101或负极用铅箔102中的任一方。

[0049] [实施例]

[0050] 对本发明人等进行的实施例进行说明。在实施例中,在对轧制所使用的工作辊进行了研磨之后,使用该工作辊进行了轧制。然后,对于轧制后的铅箔,通过触针式表面粗糙度测定来测定最大谷深 $R_v$ 并测定了厚度。工作辊使用了对铁基金属体实施了镀铬的部件。

[0051] 在实施例1、10中,将磨具的粒度设为#80而进行了工作辊的机械研磨。在实施例2、11中,将磨具的粒度设为#320而进行了工作辊的机械研磨。在实施例13~9、13~15中,在用粒度为#320的磨具进行了工作辊的机械研磨之后,用粒度为#500的磨具进行了工作辊的机械研磨。在实施例16中,与实施例13~9、13~15同样地在进行了工作辊的机械研磨之后,使用铬用蚀刻液(佐佐木化学药品株式会社制造的S-Clean S-24)对工作辊进行了蚀刻(化学研磨)。在实施例17中,与实施例16同样地在进行了机械研磨以及化学研磨之后,切割轧制过的铅箔,将切割的铅箔浸渍于乳酸与过氧化氢的混合液中进行了化学研磨。

[0052] 另外,作为比较,在使工作辊的表面变粗糙的条件以及使Bi的含量增多的条件下也同样地进行铅箔的轧制,并通过触针式表面粗糙度测定来测定了最大谷深 $R_v$ 。在比较例1

中,用钢刷摩擦工作辊的表面,使工作辊的表面的最大谷深 $R_v$ 超过 $4.0\mu\text{m}$ ,并使用该工作辊进行了轧制。在比较例2中,以将Bi的含量设为0.01的条件下,作为与实施例1同样的工作辊进行了轧制。

[0053] 进而,在实施例1~9、13~15以及比较例1~2中,将铸锭的厚度从8mm轧制为0.25mm。另外,在实施例10~12中,将铸锭的厚度从8mm轧制为0.10mm。需要说明的是,在实施例1中,由于表面粗糙度较小,轧制时容易发生滑动,因此使轧制速率为 $1\text{m}/\text{min}$ 以下,使减少速率为 $0.01\text{mm}/\text{道次}$ 以下。

[0054] 另外,在实施例中,对制成的铝箔进行了拉伸试验。在拉伸试验中,测定了向相对于轧制方向倾斜 $90^\circ$ 的方向(图4所示的表面粗糙度测定的扫描方向)的断裂伸长率。需要说明的是,由于在轧制加工后的表面上形成有与长边方向平行的槽状的凹凸,因此应力向该凹部的底部集中而产生的切口效果在相对于轧制方向被向 $90^\circ$ 的方向拉伸时最大。

[0055] 作为实施例的结果,将铝箔的合金成分、最大谷深 $R_v$ 、箔的厚度以及拉伸试验的试验结果示于表1。在表1中,作为拉伸试验的结果,分别将通过上述方法测定的断裂伸长率为15%以上的情况表示为“◎(优秀)”,将为10%以上且小于15%的情况表示为“○(好)”,将为5%以上且小于10%的情况表示为“△(一般)”,将小于5%的情况表示为“×(差)”。

[0056] [表1]

	合金组成(质量%)						$R_v$ [ $\mu\text{m}$ ]	箔的厚度 [mm]	拉伸试验
	Sn	Ca	Ag	Cu	Bi	Pb			
实施例1	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	3.8	0.25	○
实施例2	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	1.9	0.25	◎
实施例3	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	1.4	0.25	◎
实施例4	2.1	0.09	0	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例5	0.3	0.09	0	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例6	1.8	0	0	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例7	1.8	0	0.03	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例8	1.8	0	0	0.08	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例9	1.8	0.04	0.01	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例10	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	3.6	0.10	○
实施例11	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	1.7	0.10	○
实施例12	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	1.3	0.10	◎
实施例13	1.8	0.2	0	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例14	1.8	0	0.07	0	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例15	1.8	0	0	0.08	0.002	剩余部分	1.1	0.25	◎
实施例16	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	0.07	0.25	◎
实施例17	1.8	0.09	0	0	0.002	剩余部分	0.06	0.25	◎
比较例1	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	4.8	0.25	×
比较例2	1.7	0.09	0	0	0.01	剩余部分	-	-	-

[0057] 如表1所示,在实施例1~17中,最大谷深 $R_v$ 均为4.0以下,拉伸试验的结果也为10%以上,得到了良好的结果。另一方面,在比较例1中,最大谷深 $R_v$ 为 $4.8\mu\text{m}$ ,超过上述实施方式中的优选范围,拉伸试验的结果也小于5%。这是因为,由于生长变形而在谷深较低的部位,也就是说厚度较薄的部位产生应力集中,而引起了断裂。另外,在比较例2中,由于Bi较多,因此成型性较差,在最终完成厚度的中间的板厚发生了边缘裂纹,因此中断了轧制。需要说明的是,在比较例2中,直至最终加工厚度的中间的板厚也没有裂纹,得到了良好的结果。从以上的结果可以确认,根据上述实施方式,可以提供能够防止因生长变形而导致铝箔断裂的铝箔以及双极型铅蓄电池。

[0058] 附图标记说明

[0059] 1:双极型铅蓄电池;101:正极用铝箔;102:负极用铝箔;103:正极用活性物质层;

104: 负极用活性物质层; 105: 电解层; 110: 负极; 111: 基板; 120: 正极; 130: 双极电极; 140: 粘合剂层。

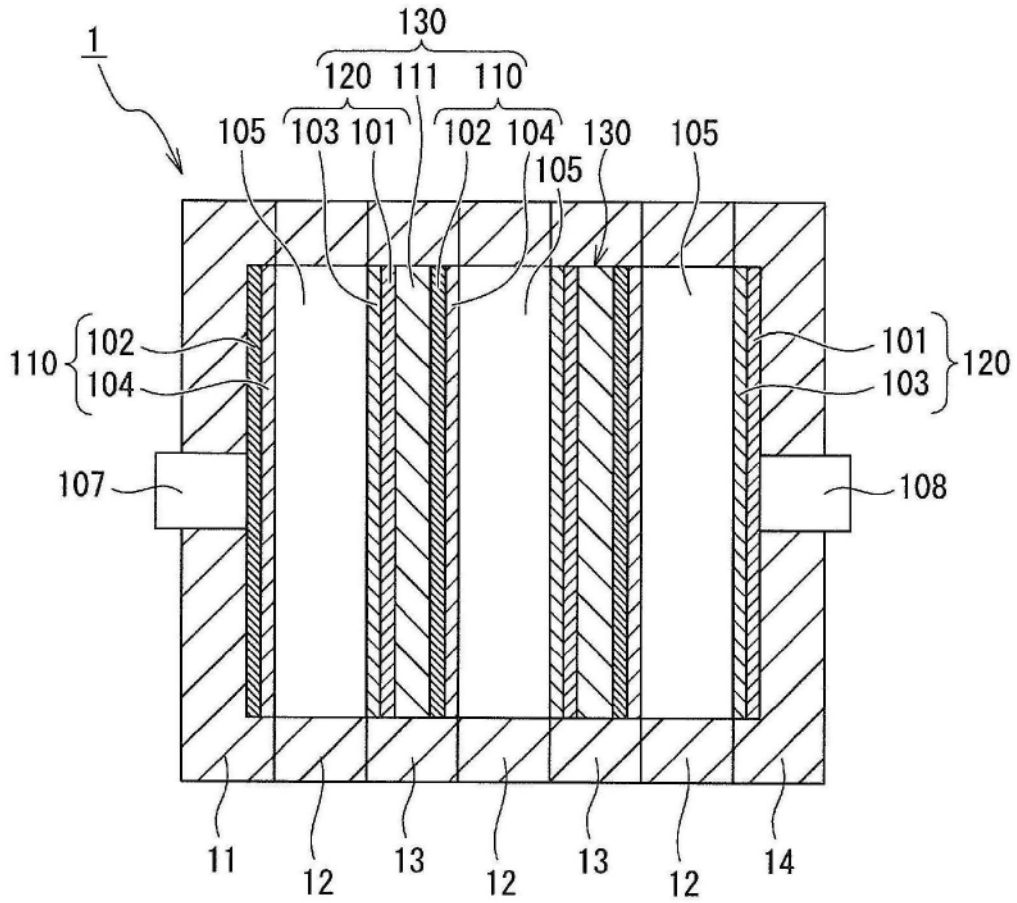


图1

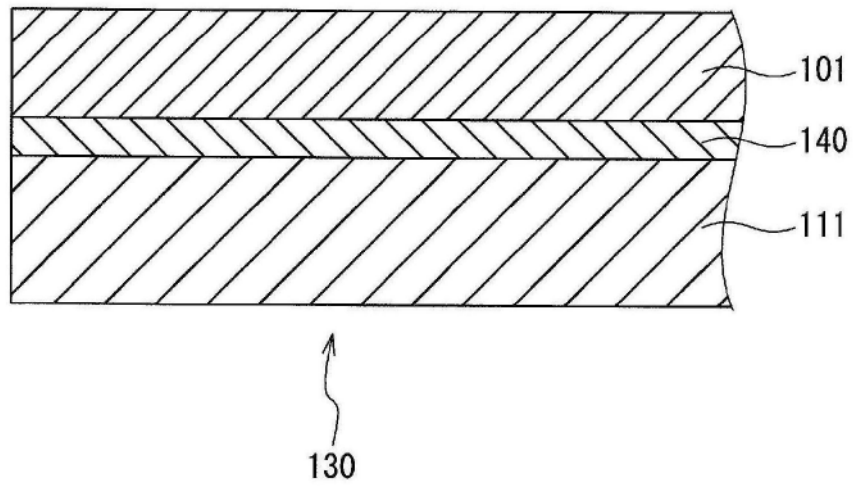


图2

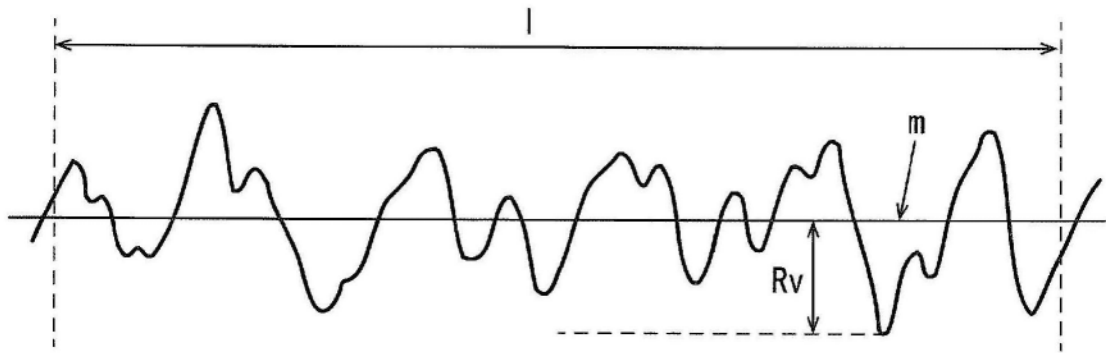


图3

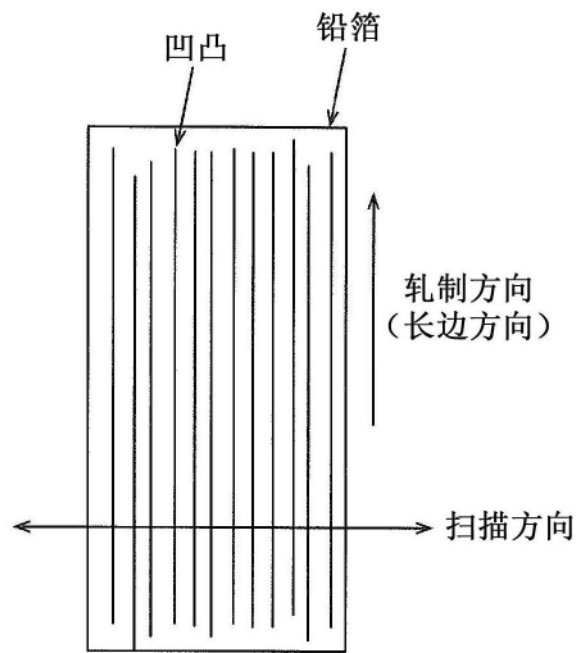


图4