



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201813162 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：106128921

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*H01M2/16 (2006.01)**H01M4/22 (2006.01)*

(30)優先權：2016/08/26

世界智慧財產權組織

PCT/JP2016/075051

(71)申請人：日商日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：荻谷賢二 KARITANI, KENJI (JP)；淺井祐 ASAI, TASUKU (JP)

(74)代理人：李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

鉛蓄電池、以及鑄造格子體及其製造方法

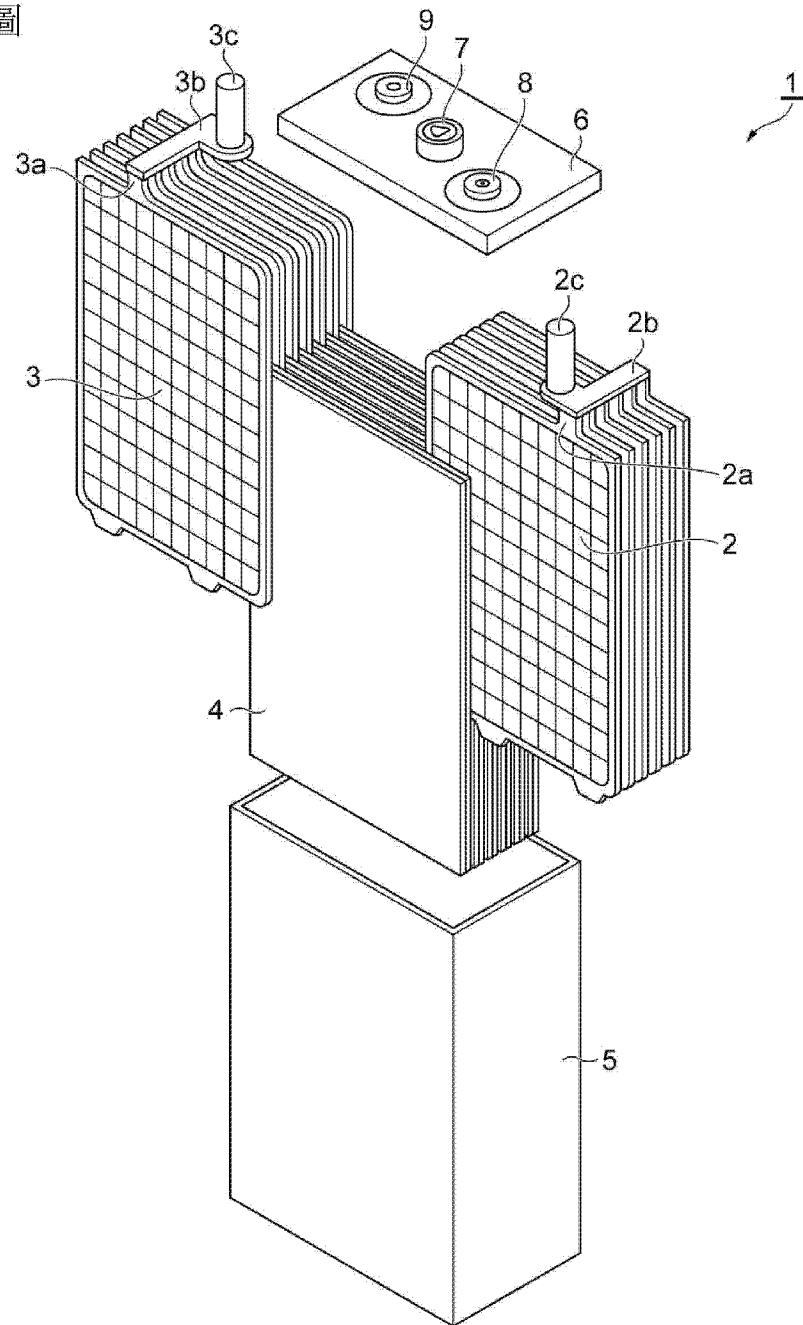
(57)摘要

本發明的一實施形態提供一種鉛蓄電池，其具備由鉛合金所構成的鑄造格子體來作為正極格子體，其中，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有 0.05 ~ 0.085 質量%的鈣、1.2 ~ 2.0 質量%的錫及 0.002 ~ 0.02 質量%的鉍。

無

指定代表圖：

第1圖



- 符號簡單說明：
- 1 . . . 鉛蓄電池
 - 2 . . . 正極板
 - 2a . . . 耳部
 - 2b . . . 搭接片
 - 2c . . . 正極柱
 - 3 . . . 負極板
 - 3a . . . 耳部
 - 3b . . . 搭接片
 - 3c . . . 負極柱
 - 4 . . . 間隔件
 - 5 . . . 電解槽
 - 6 . . . 蓋體
 - 7 . . . 控制閥
 - 8 . . . 正極端子
 - 9 . . . 負極端子



201813162

【發明摘要】

【中文發明名稱】鉛蓄電池、以及鑄造格子體及其製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】本發明的一實施形態提供一種鉛蓄電池，其具備由鉛合金所構成的鑄造格子體來作為正極格子體，其中，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05～0.085質量%的鈣、1.2～2.0質量%的錫及0.002～0.02質量%的鉍。

【英文】無

【指定代表圖】第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
 - 2 a 耳部
 - 2 b 搭接片
 - 2 c 正極柱
- 3 負極板
 - 3 a 耳部
 - 3 b 搭接片
 - 3 c 負極柱
- 4 間隔件
- 5 電解槽
- 6 蓋體

7 控制閥

8 正極端子

9 負極端子

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鉛蓄電池、以及鑄造格子體及其製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種鉛蓄電池、以及鑄造格子體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 鉛蓄電池是一種自以前就被使用的二次電池，因為信賴性、價格便宜等原因，而被廣泛地使用來作為工業用或民生用的二次電池。尤其在下述方面的需求較多：汽車用鉛蓄電池（也就是汽車電池）；或，UPS（Uninterruptible Power Supply，不斷電電源供應器）、防災（緊急）無線電、電話等的備用鉛蓄電池。

【0003】 作為被使用在鉛蓄電池中的極板（正極板和負極板）的形態，已知有包層式極板（clad type plate）、塗漿式極板、都德式極板（Tudor plate）等。備用鉛蓄電池，能夠進行大電流放電（large current discharge），並採用適於大量生產的塗漿式。塗漿式極板具有活性物質被保持在極板的基體也就是格子體中的構成，並且是將漿狀活性物質填充在格子體中，然後經由熟成步驟和乾燥步驟來製造。活性物質是在電池的充放電時進行反應的物質，而格子體則具有集電的功能。

【0004】 作為格子體的製造方法，使用鑄模的鑄造方式為主流。最近對於格子體的輕量化的要求變高，從而格子體有時只能具有滿足作業性和強度所需的最低限度的質量。

【0005】 近年來，搭載了用於備用的用途的電池之機器被要求高密度化（緊湊化），伴隨這點，機器內變得容易成為高溫環境。並且，高溫成為促進因子，亦增加了對鉛蓄電池的負擔。因此，例如正極板的格子體，其與將二氧化鉛（ PbO_2 ）設為主成分之活性物質接觸，因而會變得容易被氧化腐蝕。正極板的格子體，會由於被腐蝕而膨脹，伴隨這點，有時正極板會伸長而變形。其結果，正極板會變得容易與負極板發生短路，所以會有鉛蓄電池的使用壽命變短的疑慮。

【0006】 作為格子體的防止腐蝕或伸長的對策，在專利文獻1～3中，提案有一種將構成格子體的鉛合金中的錫、銀、銻、鈣等的濃度設定在特定的範圍中的方法。

【0007】

專利文獻1：日本特許第5399272號公報

專利文獻2：日本特許第5140704號公報

專利文獻3：日本特許第4515055號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決的問題]

然而，根據本發明人的研究，即便是專利文獻1～3所述之格子體，在作業性的方面仍有改善的空間；又，使用該格子體而成的鉛蓄電池則有進一步增加使用壽命的空間。

【0009】 因此，本發明的其中一個目的在於提供一種作業性優異的格子體。又，本發明的其他目的在於提供一種長使用壽命的鉛蓄電池。

[解決問題的技術手段]

【0010】 為了解決上述所欲解決的問題，本發明的一實施形態提供一種鉛蓄電池，其具備由鉛合金形成的鑄造格子體來作為正極格子體，其中，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05～0.085質量%的鈣、1.2～2.0質量%的錫及0.002～0.02質量%的鉍。

【0011】 本發明的另一實施形態，是一種鉛蓄電池，其中，鑄造格子體的格子中的最小截面積是 3.6 mm^2 以下。

【0012】 本發明的另一實施形態，是一種鉛蓄電池，其中，鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，進一步含有0.0001～0.002質量%的銀和0.005～0.03質量%的鋁。

【0013】 本發明的另一實施形態，提供一種鑄造格子體，其由鉛合金形成，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05～0.085質量%的鈣、1.2～2.0質量%的錫及0.002～0.02質量%的鉍。

【0014】 本發明的另一實施形態，提供一種鑄造格子體的製造方法，其將鉛合金進行鑄造來獲得格子體，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05～0.085質量%的鈣、1.2～2.0質量%的錫及0.002～0.02質量%的鉍。

[發明的效果]

【0015】 根據本發明，能夠提供一種作業性優異的格子體和長使用壽命(尤其在高溫氣氛下為長使用壽命)的鉛蓄電池。

【圖式簡單說明】

【0016】

第1圖是顯示鉛蓄電池的一實施形態的分解斜視圖。

第2圖是顯示格子體的一實施形態的平面圖。

【實施方式】

【0017】 〈鉛蓄電池〉

本實施形態的鉛蓄電池，當作為閥控式鉛蓄電池來使用時尤其有用。閥控式鉛蓄電池中，不存在有在蓄電池內部自由流動的電解液，而有即便將蓄電池橫放電解液也不會溢出這樣的優點。又，在閥控式鉛蓄電池中，即便在充電中產生水的電解反應，因為可抑制氫氣的產生，並具有藉由在負極板表面的化學反應來將產生的氧氣還原成水而回到電解液中的作用，所以亦具有水分不易散失、不需要液體量的檢查和補充水分這樣的優點。

【0018】 第1圖是顯示鉛蓄電池的一實施形態的分解斜視圖。如第1圖所示，鉛蓄電池1具備：複數片正極板2；複數片負極板3；複數片間隔件4；中空狀的電解槽5；及，蓋體6，其將電解槽5密閉。蓋體6上設置有：控制閥7，其控制電解槽5內的壓力；正極端子8，其將正極板2連接至外部；及，負極端子9，其將負極板3連接至外部。

【0019】 正極板2與負極板3被交互地配置，並且在各正極板2與負極板3之間，設置有間隔件4。以如此方式積層而成的由正極板2、負極板3及間隔件4所構成之極板群被容置在電解槽5內。

【0020】 藉由隔著搭接片(strap)2b來連接被設置在各正極板2上的耳部2a彼此，複數片正極板2彼此被電性地連接。同樣地，藉由隔著搭接片3b來連接被設置在各負極板3上的耳部3a彼此，複數片負極板3彼此被電性地連接。正極板2的搭接片2b上，設置有正極柱2c，其用以將正極板2連接在正極端子8上。同樣地，負極板3的搭接片3b上，設置有負極柱3c，其用以將負極板3連接在負極端子9上。

【0021】 正極板2具備：正極格子體；及，正極材料，其被填充在正極格子體的格子間。作為正極格子體，可使用後述的格子體。正極材料，例如含有正極活性物質(二氧化鉛)與添加劑。正極材料並無特別限定，可以是漿狀的正極材料，該漿狀的正極材料是使鉛粉和鉛丹、稀硫酸、水及添加劑混合而獲得。添加劑，例如可以是以提高

正極材料的強度為目的而添加的補強用短纖維(聚丙烯纖維、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)纖維、丙烯酸系纖維等)等。正極板2的10小時額定容量，例如可以是每片25Ah(安培小時)。

【0022】 正極板2可藉由將漿狀正極材料填充在正極格子體的格子間後，經由熟成步驟和乾燥步驟來獲得。熟成步驟，例如是在溫度75～85℃、相對濕度95～98%的環境中熟成4～40小時，繼而在溫度50～65℃、相對濕度50%以上的環境中熟成20小時以上。乾燥步驟，例如是在溫度40～65℃的環境中乾燥20～40小時。

【0023】 負極板3具備負極格子體與負極材料，該負極材料被填充在負極格子體的格子間。負極格子體並無特別限制，例如能夠由含有鉛(Pb)、鈣(Ca)、錫(Sn)及鋁(Al)之鉛合金所構成。該鉛合金可以進一步含有鉍(Bi)、銀(Ag)等。負極格子體，例如可將該鉛合金進行鑄造來獲得。

【0024】 負極材料，例如含有負極活性物質(鉛)與添加劑。負極材料並無特別限定，可以是漿狀的負極材料，該漿狀的負極材料是使鉛粉、稀硫酸、水及添加劑混合而獲得。添加劑可以是下述成分：硫酸鋇(BaSO₄)，其可作為在放電時產生的硫酸鉛(PbSO₄)的核來發揮作用；木質素等有機化合物，其可抑制負極活性物質粒子的結晶成長；碳材料，其可賦予導電性；及，補強用短纖維等。補

強用短纖維，可以與正極板相同地為PET纖維、丙烯酸系纖維等。

【0025】負極板3可藉由將漿狀負極材料填充在負極格子體的格子間後，經由熟成步驟和乾燥步驟來獲得。熟成步驟，例如在溫度 $37\sim 43^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $92\sim 98\%$ 的環境中熟成24小時左右，繼而在溫度 $37\sim 43^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 50% 以上的環境中熟成16小時以上。乾燥步驟，例如在溫度 $35\sim 45^{\circ}\text{C}$ 的環境中乾燥12~40小時。

【0026】間隔件4，例如是可保持稀硫酸等電解液之電解液保持體(保持器(retainer))。間隔件4，可以是如第1圖所示的板狀，在其他實施形態中，例如可以是能夠包覆正極板的袋狀。間隔件4，只要是可阻止正極板2與負極板3之間的電性接觸，並且可保持電解液並使硫酸離子和氫離子(質子)透過者，則無特別限定。間隔件4，較佳是抄製微細玻璃纖維(綿)而成的AGM(Absorbed Glass Mat，吸附式玻璃氈)。間隔件(保持器)4每片的厚度，能夠任意地設定，例如在備用鉛蓄電池中可以是 $1\sim 3\text{ mm}$ 。當使用稀硫酸作為電解液時，稀硫酸的比重(以 20°C 換算)，較佳是 $1.25\sim 1.35$ 。

【0027】電解槽5只要能夠容置由正極板2、負極板3及間隔件4所構成之極板群，並具有對稀硫酸等電解液的耐性，則無特別限制。電解槽5可利用PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂等來形成。

【0028】 在一實施形態中，電解槽內可被分為複數個電池室 (cell chamber)，此時，各個電池室內容置有極板群。並且，使容置在其中一電池室內的極板群與容置在和其鄰接的電池室內的極板群，以被極性相反的搭接片間連接的方式來進行相互連接，藉此來構成具有特定的額定電壓或額定容量的鉛蓄電池。

【0029】 蓋體6是以能夠密閉電解槽5的方式形成，例如利用與電解槽5同樣的材料來形成。蓋體6，例如可藉由熱熔接或使用黏著劑的黏著來安裝在電解槽5上。

【0030】 (格子體)

第2圖是顯示格子體的一實施形態的平面圖。如第2圖所示，格子體11具備：格子部12，其被形成為格子狀；及，耳部13，其被設置在格子部12的外緣的一部分上。

【0031】 格子部12具備：框架，其形成大約長方形狀的輪廓；及，骨架，其是在輪廓的內側被配置為格子狀而成。框架具有：一對的縱框架14，其在長邊(縱)方向上延伸並互相大約平行；及，一對的橫框架15，其在短邊(橫)方向上延伸並互相大約平行。骨架具有：複數根縱骨架16，其在長邊(縱)方向上延伸並互相大約平行；及，複數根橫骨架17，其在短邊(橫)方向上延伸並互相大約平行。耳部13，在長邊方向上自橫框架15的一部分朝輪廓的外側延伸，並且呈現大約長方形的板狀。

【0032】 格子體11是由含有鉛、鈣、錫及鉍之鉛合金形成。亦即，格子體11實質上是由含有鉛、鈣、錫及鉍之鉛合金所構成。

【0033】 鉛的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，可以是97.5質量%以上、98.0質量%以上或99.0質量%以上，並且例如可以是99.9質量%以下。

【0034】 鈣的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，可以是0.05～0.085質量%。鈣的含量，從格子體的強度進一步優異的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.05質量%以上，更佳是0.06質量%以上，進一步較佳是0.065質量%以上。鈣的含量，從抑制高溫中的再結晶和由於格子體11的變形所造成的電池性能的降低，並且能夠更適當地確保高溫耐久性的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.085質量%以下，更佳是0.08質量%以下，進一步較佳是0.075質量%以下。鈣的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，可以是0.05～0.08質量%、0.05～0.075質量%、0.06～0.085質量%、0.06～0.08質量%、0.06～0.075質量%、0.065～0.085質量%、0.065～0.08質量%或0.065～0.075質量%。

【0035】 錫的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，是1.2～2.0質量%。錫的含量，從耐腐蝕性優異的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是1.2質量%以上，更佳是1.3質量%以上，進一步較佳是1.4質量%以

上，特佳是1.5質量%以上。錫的含量，從格子體的作業性和鉛蓄電池的使用壽命進一步優異，並且亦變得能夠維持產氫電位的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是2.0質量%以下，更佳是1.8質量%以下，進一步較佳是1.7質量%以下。錫的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，可以是1.2~1.8質量%、1.2~1.7質量%、1.3~2.0質量%、1.3~1.8質量%、1.3~1.7質量%、1.4~2.0質量%、1.4~1.8質量%、1.4~1.7質量%、1.5~2.0質量%、1.5~1.8質量%或1.3~1.7質量%。

【0036】 鉍的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，是0.002~0.02質量%。鉍的含量，從格子體的作業性進一步優異的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.002質量%以上，更佳是0.003質量%以上，進一步較佳是0.004質量%以上。鉍的含量，從可適合地維持產氫電位的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.02質量%以下，更佳是0.01質量%以下，進一步較佳是0.005質量%以下。鉍的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，可以是0.002~0.01質量%、0.002~0.005質量%、0.003~0.02質量%、0.003~0.01質量%、0.003~0.005質量%、0.004~0.02質量%、0.004~0.01質量%或0.004~0.005質量%。

【0037】 鉛合金，從使鉛合金中的鈣和錫穩定地存在的觀點來看，較佳是進一步含有銀及/或鋁。

【0038】 銀的含量，從在高溫中的變形特性優異的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.0001質量%以上，更佳是0.0002質量%以上，進一步較佳是0.0004質量%以上。銀的含量，從可適合地維持產氫電位的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.002質量%以下，更佳是0.001質量%以下，進一步較佳是0.0006質量%以下。銀的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，可以是0.0001～0.002質量%、0.0001～0.001質量%、0.0001～0.0006質量%、0.0002～0.002質量%、0.0002～0.001質量%、0.0002～0.0006質量%、0.0004～0.002質量%、0.0004～0.001質量%或0.0004～0.0006質量%。

【0039】 鋁的含量，從優異地抑制鑄造時的成分變動的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.005質量%以上，更佳是0.006質量%以上，進一步較佳是0.008質量%以上。鋁的含量，從合金組織的均勻性優異的觀點來看，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是0.03質量%以下，更佳是0.02質量%以下，進一步較佳是0.01質量%以下。鋁的含量，以鋁合金的總質量作為基準計，可以是0.005～0.03質量%、0.005～0.02質量%、0.005～0.01質量%、0.006～0.03質量%、0.006～0.02質量%、0.006～0.01質量%、0.008～0.03質量%、0.008～0.02質量%或0.008～0.01質量%。

【0040】 本發明人認為藉由使用具有上述組成之鉛合金可獲得作業性(強度)優異的格子體11的理由，如下所述。

【0041】 亦即，首先，一般而言，金屬是由原子的排列方向不同的多數個晶粒所構成，並且該原子的排列方向的混亂會影響金屬材料的性質。又，已知合金的添加元素和雜質元素會成為結晶核、或者容易聚集在晶粒與晶粒的邊界(晶粒邊界)附近。

【0042】 格子體11中亦存在有晶粒邊界，由於腐蝕會沿著晶粒邊界發生(晶間腐蝕，intercrystalline corrosion)，故晶粒彼此的結合力會變弱，並且由於腐蝕亦會增加體積膨脹，所以格子體11會變得容易伸長。因此，本實施形態的格子體11，藉由除了鉛之外還含有特定量的鈣、錫及鉍，將晶粒微細化並增加晶粒邊界的網狀結構，藉此來使晶粒的結合性提升。

【0043】 也就是說，若鉛合金含有鉍，雖然格子體11的機械強度會提升而變形變少，但是會在晶粒邊界形成有錫濃度較高的區域，而該區域會選擇性地誘發滑移。本實施形態中，藉由將各成分的含量調整在特定的範圍內，便可使錫濃度高的區域減少而抑制晶粒邊界的滑移的進行，並且藉由將晶粒微細化，而可獲得在高溫中亦難以伸長、脆性極低且高強度的鉛合金。再者，當鉛合金進一步含有銀和鋁時，會更適於獲得這樣的作用效果。

【0044】鉛合金可以進一步含有砷(A s)、銅(C u)、鐵(F e)、鎂(M g)、鎳(N i)、鋅(Z n)等無法避免的雜質。各種無法避免的雜質的含量，亦即，砷、銅、鐵、鎂、鎳及鋅的各自的含量，以鉛合金的總質量作為基準計，較佳是未滿0.0002質量%。無法避免的雜質的含量(上述成分的合計量)，以鉛合金的總質量作為基準計，是0.02質量%以下。

【0045】鉛合金，在一態樣中可以是下述鉛合金，其以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05~0.085質量%的鈣、1.2~2.0質量%的錫及0.002~0.02質量%的鉍，並且其餘部分是由鉛和無法避免的雜質所構成。鉛合金，在另一態樣中可以是下述鉛合金，其以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05~0.085質量%的鈣、1.2~2.0質量%的錫、0.002~0.02質量%的鉍、0.0001~0.002質量%的銀及0.005~0.03質量%的鋁，並且其餘部分是由鉛和無法避免的雜質所構成。該等態樣中的各成分的較佳含量，如同上述。

【0046】因為在格子體11中填充有包含活性物質之電極材料，所以較佳是格子(框架和骨架)在格子體11的總體積中所佔的體積較小。從增加包含活性物質之電極材料的填充量，而使鉛蓄電池的初期容量提升的觀點來看，格子中的最小截面積較佳是 3.6 mm^2 以下，更佳是 3.3 mm^2 以下，進一步較佳是 3.0 mm^2 以下。格子體11因為是由具有上述的組成之鉛合金形成，所以即便是當格子中的最

小截面積較小時，作業性(強度)仍優異。格子中的最小截面積，從可獲得進一步適合的強度的觀點來看，較佳是 1 mm^2 以上，更佳是 2 mm^2 以上。格子中的最小截面積，可以是 $1\sim 3.6\text{ mm}^2$ 、 $1\sim 3.3\text{ mm}^2$ 、 $1\sim 3.0\text{ mm}^2$ 、 $2\sim 3.6\text{ mm}^2$ 、 $2\sim 3.3\text{ mm}^2$ 或 $2\sim 3.0\text{ mm}^2$ 。在格子體11中，較佳是骨架(縱骨架16和橫骨架17的其中之一或雙方)具有上述的最小截面積。

【0047】 如上述說明的格子體11，是藉由鑄造而獲得的鑄造格子體。作為具體的格子體11的製造方法，可列舉書型鑄模(重力鑄造)法、連續鑄造法、模壓衝鍛(die-stamping)法等，較佳可使用製造容易且便宜的書型鑄模法。所謂的書型鑄模法，是將已溶解的鉛倒入格子鑄型中進行鑄造的方法。

【0048】 本實施形態的格子體的製造方法，具備將鉛合金進行鑄造的鑄造步驟，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有 $0.05\sim 0.085$ 質量%的鈣、 $1.2\sim 2.0$ 質量%的錫及 $0.002\sim 0.02$ 質量%的鉍。用於鑄造步驟中的鉛合金(原料)的較佳組成，因為與形成上述格子體的鉛合金的較佳組成相同，所以在此省略說明。

【0049】 本實施形態的格子體的製造方法，在鑄造步驟之後，可以進一步具備硬化步驟，該硬化步驟例如在硬化爐中在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 實行 $12\sim 24$ 小時的硬化處理。

【0050】如上述說明的格子體11，適合作為鉛蓄電池的正極格子體來用於正極板中。藉由將格子體11作為正極格子體來使用，可獲得長使用壽命的鉛蓄電池。

【0051】亦即，格子體11適合被用於鉛蓄電池的製造。一實施形態中的鉛蓄電池的製造方法，其具備下述步驟：將鉛合金進行鑄造來獲得正極格子體的步驟，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有0.05～0.085質量%的鈣、1.2～2.0質量%的錫及0.002～0.02質量%的鉍；及，將正極材料填充至正極格子體中來獲得正極板的步驟。

【0052】該鉛蓄電池的製造方法，例如可進一步具備下述步驟：隔著間隔件交互地積層複數片正極板與複數片負極板來獲得極板群的步驟；將極板群容置在電解槽內的步驟；利用蓋體密閉電解槽的步驟；將電解液注入電解槽內的步驟；及，實行電解槽化成的步驟等。

[實施例]

【0053】以下，基於實施例進一步具體地說明本發明，但是本發明並未限定於以下的實施例。

【0054】〈正極格子體的製作〉

利用書型鑄模法鑄造格子體，並在80℃的硬化爐中實行16小時的硬化處理，該格子體具有顯示於表1中的組成和格子部的最小截面積，並且該格子體的縱長為240mm且橫寬為140mm。再者，鑄造後的鉛合金的組成，是利用賽默飛世爾科技公司製造的iCAP6300(商品型號)的

基質匹配-感應耦合電漿原子發射光譜儀(matrix matching-ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer))來測定。又，即使使格子部的最小截面積變化時，格子體的大小(縱長為240mm且橫寬為140mm)仍設為不變。

【0055】 〈漿狀正極材料的製作〉

混合1000kg的將一氧化鉛設為主成分之鉛粉、2kg的PET纖維(纖度：2.0D(denier，丹尼)；纖維長：3.0mm)並加水後，加入下述漿料進一步揉合，製成漿狀正極材料，該漿料是在200kg(以比重1.260並在20℃中來換算)的稀硫酸中加入300kg的鉛丹攪拌而成。加入的水的量，是考慮漿狀正極材料對格子體的填充性而以漿狀正極材料大致成為一定的硬度的方式來進行調整。

【0056】 〈正極板的製作〉

在利用上述方法所製成的正極格子體中填充漿狀正極材料後，在已調整為130℃的爐內乾燥20秒鐘，來實行一次乾燥。繼而，藉由以下條件來實行熟成和乾燥，而製成未化成的塗漿式正極板。

熟成(一次放置)：在氣氛溫度75～85℃、相對溼度95～98%的環境中4～10小時。

熟成(二次放置)：在氣氛溫度50～65℃、相對溼度50%以上的環境中10小時以上。

(乾燥)：在55～65℃的環境中24小時以上。

【0057】 〈負極格子體的製作〉

使用鉛合金，利用書型鑄模法來鑄造縱長為240 mm且橫寬為140 mm的格子體，並在80℃的硬化爐中實行16小時的硬化處理，該鉛合金中含有0.10質量%的鈣、0.2質量%的錫、0.009～0.025質量%的鋁且其餘部分為鉛。

【0058】 〈漿狀負極材料的製作〉

混合900 kg的將一氧化鉛設為主成分之鉛粉、2.7 kg的PET纖維（纖度：2.0 D (denier)；纖維長：3.0 mm）、4.5 kg的硫酸鋇及1.8 kg的木質素並加水後，加入100 kg的稀硫酸進行揉合，製成漿狀負極材料。加入的水的量，是考慮漿狀負極材料對格子體的填充性而以漿狀負極材料大致成為一定的硬度的方式來進行調整。

【0059】 〈負極板的製作〉

在利用上述方法所製成的負極格子體中填充漿狀負極材料後，在已調整為130℃的爐內乾燥20秒鐘，來實行一次乾燥。繼而，藉由以下條件來實行熟成和乾燥，而製成未化成的塗漿式負極板。

熟成（一次放置）：在氣氛溫度35～55℃的環境中8小時。

熟成（二次放置）：在氣氛溫度65～85℃的環境中12小時以上。

【0060】 〈鉛蓄電池的製作〉

使保持器介於所獲得的未化成的正極板和負極板之間，並使用8片正極板和9片負極板來製成額定容量200 Ah/10 hr的極板群。將該極板群容置在ABS製的電

解槽中，然後熔接電解槽與包含襯套之ABS製的蓋，並利用環氧系黏著劑來密封端子週邊部分。硬化後，通過用以安裝控制閥之閥筒從液口注入電解液也就是稀硫酸(比重1.210並在20℃中來換算)，以環境溫度40℃、電流55A的條件通電98小時(包含用以確認容量的放電等)，來實行電解槽化成。電解槽化成後，安裝控制閥，並安裝包含防爆濾片(explosion-proof filter)之上蓋，而製成公稱容量2V-200Ah的鉛蓄電池。

【0061】 〈高溫使用壽命試驗方法〉

在25℃以0.16CA的定電流放電至放電終止電壓為1.75V為止，來測定初期的放電容量。繼而，在60℃以2.23V的定電壓充電，每2個月在25℃以0.16CA的定電流放電至放電終止電壓為1.75V為止來測定容量，並將放電容量成為123Ah以下的時間點設為使用壽命。換算為在25℃中的使用壽命，並將18年以上的情況評價為A，將16年以上且未滿18年的情況評價為B，將14年以上且未滿16年的情況評價為C，並將未滿14年的情況評價為D。將結果表示於表1。

【0062】 〈強度測定方法〉

在正極格子體的骨架(縱骨架和橫骨架)中，裁切截面積成為最小的部分的附近來作成長度130mm的測定樣品。使用島津製作所股份有限公司製造的Autograph AGS-5kNX(萬能試驗機)，利用拉伸速度5mm/分鐘的

條件來測定該測定樣品的強度。強度設為測定5次所獲得的測定值的平均值。將結果顯示於表1。

【0063】 〈作業性〉

作業性是將藉由上述強度測定所測得的正極格子體的強度作為指標。將強度為131N以上的情況評價為A，將111N以上且未滿131N的情況評價為B，將91N以上且未滿111N的情況評價為C，並將未滿91N的情況評價為D。將結果顯示於表1。

【0064】 〈綜合評價〉

將最小截面積為3.6mm²以下且作業性和使用壽命皆為A的情況評價為A；將最小截面積為3.6mm²以下且作業性和使用壽命至少其中之一為A或B、或者將最小截面積超過3.6mm²但是作業性和使用壽命皆為A的情況評價為B；將最小截面積為3.6mm²以下且作業性和使用壽命皆為C的情況評價為C；將最小截面積為3.6mm²以下且作業性和使用壽命至少其中之一為D的情況評價為D。將結果顯示於表1。

【0065】 [表1]

項目	正極格子體的鉛合金的組成(質量%)						最小 截面積 (mm ²)	強度 (N)	作業性	使用 壽命	綜合 評價
	鈣	錫	鉍	銀	鋁	鉛					
實施例1	0.05	1.2	0.002	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	155	A	A	A
實施例2	0.05	1.2	0.02	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	170	A	A	A
實施例3	0.05	1.2	0.02	0.0005	0.01	其餘部分	2.5	121	B	B	B
實施例4	0.05	1.2	0.002	0.0005	0.01	其餘部分	2.5	113	B	B	B
實施例5	0.085	2.0	0.002	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	160	A	A	A
實施例6	0.085	2.0	0.02	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	180	A	B	B

實施例7	0.085	2.0	0.02	0.0005	0.01	其餘部分	2.5	125	B	B	B
實施例8	0.085	2.0	0.002	0.0005	0.01	其餘部分	2.5	112	B	B	B
實施例9	0.06	1.5	0.002	0.0005	0.01	其餘部分	5.0	210	A	A	B
比較例1	0.05	1.5	0.0005	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	80	D	C	D
比較例2	0.07	2.5	0.01	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	100	C	D	D
比較例3	0.03	2.5	0.005	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	87	D	C	D
比較例4	0.09	2.5	0.002	0.0005	0.01	其餘部分	3.6	98	C	C	C

【符號說明】

【 0 0 6 6 】

- 1 鉛 蓄 電 池
- 2 正 極 板
 - 2 a 耳 部
 - 2 b 搭 接 片
 - 2 c 正 極 柱
- 3 負 極 板
 - 3 a 耳 部
 - 3 b 搭 接 片
 - 3 c 負 極 柱
- 4 間 隔 件
- 5 電 解 槽
- 6 蓋 體
- 7 控 制 閥
- 8 正 極 端 子
- 9 負 極 端 子
- 1 1 格 子 體

- 1 2 格 子 部
- 1 3 耳 部
- 1 4 縱 框 架
- 1 5 橫 框 架
- 1 6 縱 骨 架
- 1 7 橫 骨 架

【生物材料寄存】

【 0 0 6 7 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 6 8 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鉛蓄電池，其具備由鉛合金形成的鑄造格子體來作為正極格子體，其中，

前述鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有 0.05～0.085 質量%的鈣、1.2～2.0 質量%的錫及 0.002～0.02 質量%的鉍。

【第2項】 如請求項 1 所述之鉛蓄電池，其中，前述鑄造格子體的格子中的最小截面積是 3.6 mm^2 以下。

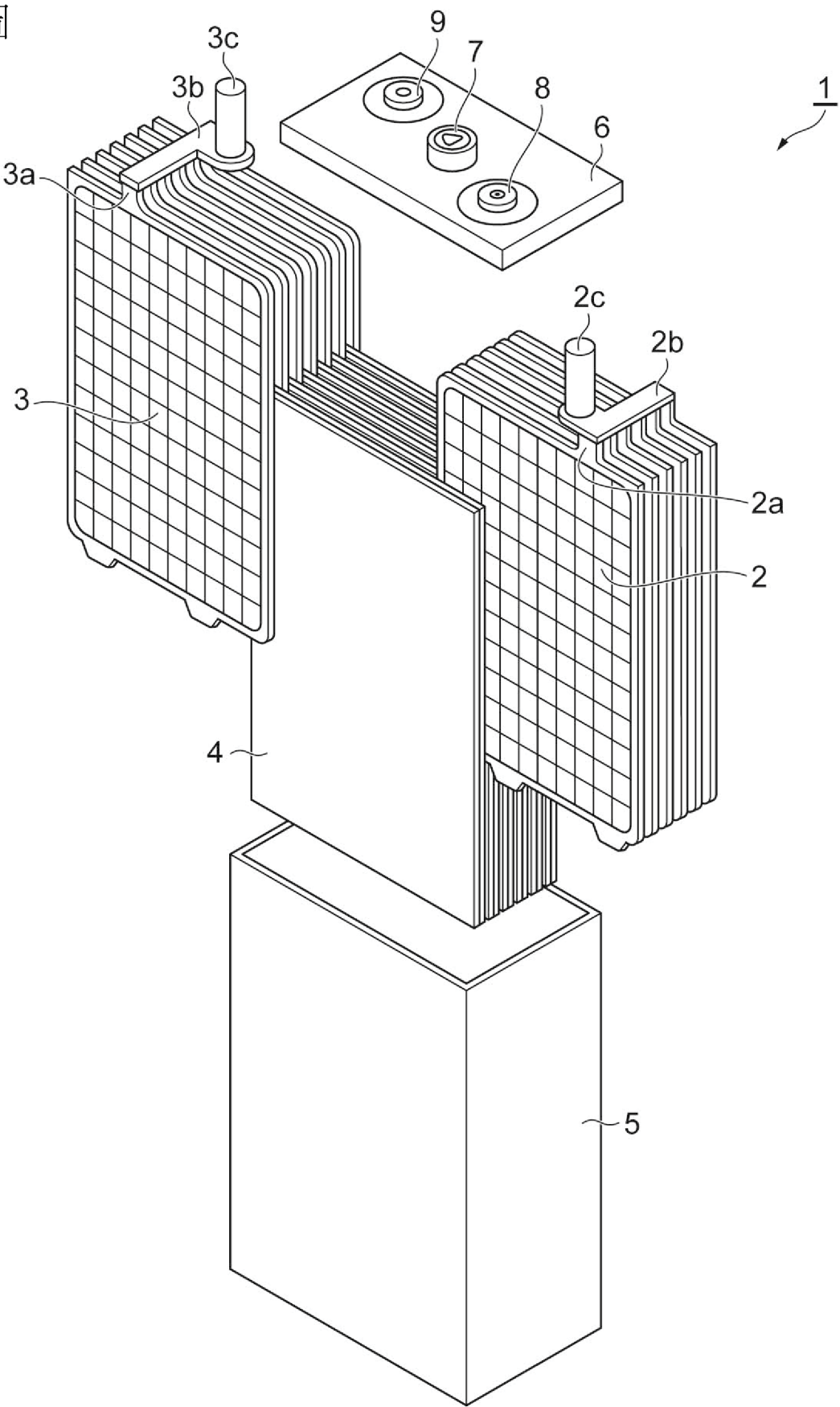
【第3項】 如請求項 1 或 2 所述之鉛蓄電池，其中，前述鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，進一步含有 0.0001～0.002 質量%的銀和 0.005～0.03 質量%的鋁。

【第4項】 一種鑄造格子體，其由鉛合金形成，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有 0.05～0.085 質量%的鈣、1.2～2.0 質量%的錫及 0.002～0.02 質量%的鉍。

【第5項】 一種鑄造格子體的製造方法，其將鉛合金進行鑄造來獲得格子體，該鉛合金以鉛合金的總質量作為基準計，含有 0.05～0.085 質量%的鈣、1.2～2.0 質量%的錫及 0.002～0.02 質量%的鉍。

【發明圖式】

第1圖



第2圖

