



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I688147 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：107135177

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : H01M4/16 (2006.01)

H01M4/20 (2006.01)

H01M4/74 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/06 美國

62/569439

2018/01/08 美國

15/864383

(71)申請人：詹 裕群(美國) JAN, JONATHAN (US)

美國

(72)發明人：詹 裕群 JAN, JONATHAN (US)

(74)代理人：蔡育盛

(56)參考文獻：

US 4975230

US 6531036B1

US 2004/0149569A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：8 共 31 頁

(54)名稱

鉛酸電池之網狀電極以及網狀電極與網狀陶瓷材料之製備方法

(57)摘要

一種製造用於鉛酸電池之網狀鉛金屬電極的方法，其步驟包括：準備含有一熔融金屬的容器；對該熔融金屬與一網狀陶瓷基板施加一直流電壓；當該直流電壓施加時，將該網狀陶瓷基板放置在該熔融金屬內；當該直流電壓施加時，將該網狀陶瓷基板由該熔融金屬移出；以及冷卻該網狀陶瓷基板。該方法也可以用來製造用於其他種電池或電容的網狀電極。本發明也揭露一種製造網狀陶瓷基板的方法，包括以黏著劑將礦物纖維，例如：磨碎玻璃纖維，黏著在網狀聚氨酯基板上；藉由超音波的輔助，塗佈一陶瓷泥漿在該網狀聚氨酯基板上；預先以低溫烘烤該乾燥的陶瓷泥漿以汽化該高分子基板；以及以該陶瓷泥漿的燒結溫度來烘烤該基板。

A method for fabricating a reticulated lead electrode for a lead-acid battery, including: preparing a molten metal in a container; applying a DC voltage to the molten metal and the substrate; while the DC voltage is applied, placing a reticulated ceramic substrate in the molten metal; while the DC voltage is applied, withdrawing the substrate from the molten metal; and cooling the substrate. The method may be used to form reticulated electrodes for other types of batteries or capacitors. Also described is a method for making a reticulated ceramic substrate, including: adhering mineral fibers such as milled glass fibers on the surfaces of a reticulated PU substrate with an adhesive; coating the reticulated PU substrate with a ceramic slurry with the assistance ultrasonic waves; pre-baking the dried slurry at a low temperature to vaporizes the polymer substrate; and baking the substrate at sintering temperature of the ceramic slurry..

指定代表圖：

符號簡單說明：

S1~S6：步驟

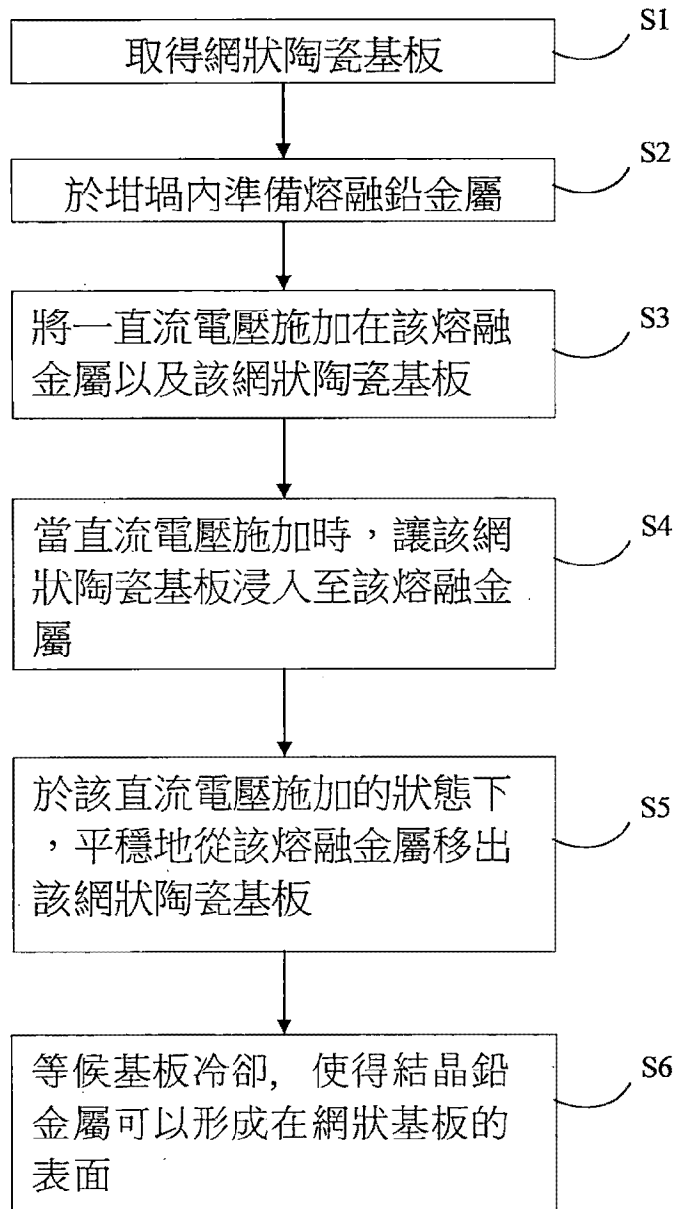


圖 1

修正日期：2019 年 07 月 12 日

【發明說明書】

【中文發明名稱】鉛酸電池之網狀電極以及網狀電極與網狀陶瓷材料之製備方法

【英文發明名稱】

**RETICULATED ELECTRODE FOR LEAD-ACID BATTERY AND FABRICATION
METHOD OF RETICULATED ELECTRODE AND RETICULATED CERAMIC
MATERIAL**

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種蓄電池，特別是關於一種用於可重複充放電的鉛酸電池或其他種形式之電池的電極結構以及網狀電極與網狀陶瓷材料之製備方法。

【先前技術】

【0002】 鉛酸電池(lead-acid battery)是使用鉛金屬(Pb)作為電極材料且以硫酸為電解液的蓄電池，在鉛酸電池充放電的循環期間，將能量被儲存在電解液中。習用之鉛酸電池使用鉛金屬板(利用粉末受壓所製成的薄板)作為電極。另一種形式的鉛金屬電極使用由鉛金屬粉末所形成的蜂窩結構，例如：將鉛粉末受壓形成厚板後，再透過蜂窩模具衝壓而成。

【0003】 此外，習用的文獻中也已經揭露了具有網狀泡沫結構的鉛金屬電極。例如：在2000年五月所公告的由斯耐伯(Snaper)所申請的名稱為”電化學電池結構與方法”的U.S.Pat.No.6060198號美國專利的摘要中，揭示了”電池極板和包含該電池極板之電池，該電池極板係為由具有剛性的細長卷鬚(tendrils)所構成的

修正日期：2019 年 07 月 12 日

剛性網狀導電金屬結構(reticulated conductive metal structure)，其中許多卷鬚在卷鬚的連續交叉點（頂點(apexes)）相交連以形成十二面體(dodecahedrons)，其係形成具有孔隙(pores)和容積(volumes)的導電結構，用以接收電解質(electrolyte)。如果電池材料塗層粘附到結構上，仍可留下孔隙和容積。在此篇專利中更進一步揭示由ERG 公司 (<http://www.ergaerospace.com/index.html>)所販售的一種商業用途的鋁金屬網狀極板。使用具有網狀結構的電極具有減輕重量、增加表面積以及增加電解液之容積的優點。

【0004】 網狀泡沫(reticulated foam)材料是一種具有多孔隙、低體積密度(bulk density)以及三維相互連接的網格(網狀、開放式)結構的固態材料。網狀泡沫材料廣泛地被使用在過濾器(filter)、洗滌器(scrubber)、蓋體(cover)等。例如：網狀聚氨酯(polyurethane, PU)材料為已知且為市售的產品，且用在各種不同的應用領域。又例如：網狀陶瓷材料亦廣泛為人所知與應用，例如：應用在過濾器(有時被稱為陶瓷泡沫過濾器(ceramic foam filter))上，用以濾除熔融金屬；或者應用在觸媒轉化器(catalyst converter)中以固持觸媒(catalyst)等。例如：在美國專利公告第U.S.Pat.No.5190897號專利，揭露了一種陶瓷泡沫過濾器。網狀陶瓷材料是市場上取得的商品，例如：由工業陶瓷公司(Induc ceramic, 請參見網站http://www.induc ceramic.com/industrial-ceramic-product/ceramic-foam-filter_molten-metal-filtration)，以及美景環保陶瓷有限公司(Meijing Environmental Protection Ceramic, 公司網站為http://www.hceramic.com/products/Ceramic_Foam_Filters/)。

【發明內容】

【0005】 因此本發明為一種適用於鉛酸電池的電極或其他應用領域的網狀鉛金屬材料的製造方法。該方法也可以被使用在形成其他金屬材質的網狀電極，

修正日期：2019 年 07 月 12 日

以用在不同形式的電池，或者是其他的應用，例如電容等。

【0006】 根據本發明的一實施例，一鉛晶體(crystalline lead)薄層(或其他金屬)形成在網狀基板，例如：網狀陶瓷基板，的表面上。

【0007】 本發明的附加特徵和有益效果將在後面的說明書中闡明，部分地在說明書中呈現，或者是藉由本發明的實施例予以瞭解。透過本發明所揭露的說明書所提出的結構和申請專利範圍以及對應的附圖來可以明瞭與達成本發明的目的和其他有益的效果。

【0008】 為了達到上述目的，本發明提供一種用於鉛酸電池之網狀鉛金屬電極的製造方法，其係包括有首先取得一網狀陶瓷基板。接著，準備裝於一容器的一熔融金屬。然後，施加一直流電壓(DC voltage)於該熔融金屬與該網狀陶瓷基板。接著，當該直流電壓施加時，將該網狀陶瓷基板置於該熔融金屬中。然後，於該直流電壓施加時，從該熔融金屬取出該網狀陶瓷基板。最後，再冷卻該網狀陶瓷基板。該熔融金屬的材料可以使用各種金屬材料。

【0009】 本發明之另一目的，在於提供利用上述製造方法所製成的網狀鉛金屬電極。

【0010】 本發明的另一目的，在於提供一電池用的網狀電極，包括有一基板以及一金屬晶體層。該基板，具有一網狀結構。該金屬晶體層，其係形成於該網狀結構之表面上。

【0011】 本發明的另一目，在於提供一種製造網狀陶瓷材料的方法，包括有以步驟(a)取得一網狀聚氨酯(reticulated polyurethane)基板。接著，進行步驟(b)將礦物纖維黏附於該網狀聚氨酯基板的表面。然後，進行步驟(c)以一陶瓷泥漿塗佈於該步驟(b)所得的該網狀聚氨酯基板的表面。接著，進行步驟(d)在溫度250℃~400℃之間，對塗佈有該陶瓷泥漿之該網狀聚氨酯基板加熱，以汽化該網狀

修正日期：2019年07月12日

聚氨酯基板，以得到一結構基板。最後，以步驟(e)對該結構基板加熱至該陶瓷泥漿之燒結溫度。

【0012】 本發明之另一目的，在於提供一種將網狀鉛金屬板製成用於鉛酸電池的正極的製造方法。

【0013】 本發明之另一目的，在於提供一種使用由上述方法所製成之鉛金屬電極板的鉛酸電池。

【0014】 前面的一般性描述以及接下來的詳細說明內容，兩者應被理解為示例性和說明性的內容，並且都是意旨在對本發明所要求的保護範圍提供進一步的說明。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖1係為根據本發明之第一實施例所示的製造網狀鉛金屬電極的方法流程示意圖。

【0016】 圖2係為顯示有一片網狀聚氨酯(polyurethane, PU)材料、根據本發明實施例所示的製造方法中，適合作為陶瓷基板的網狀陶瓷材料(陶瓷材料為二氧化鋯(ZrO_2))、以及利用本發明之製造方法所製造附著有鉛金屬(lead covered)的產品的照片。

【0017】 圖3係為顯示有局部附著有鉛金屬之陶瓷基板(陶瓷材料為二氧化鋯(ZrO_2))，以及在製造過程中施加一電壓於該基板上以作為電極(導線/電極)的金屬(銅)導線的照片。

【0018】 圖4為顯示有多片以本發明製造方法所製成之附著有鉛金屬的材料的照片，其中照片內包括有一裁切片(break-off piece)，其係顯示附著有鉛金

修正日期：2019年07月12日

屬之基板內部的孔隙。

【0019】 圖5係為根據本發明之一第二實施例所示的製造網狀陶瓷板之方法流程示意圖。

【0020】 圖6A-6B係分別顯示出根據本發明第二實施例之方法，在打底(priming)步驟執行後，網狀聚氨酯基板上的磨碎玻璃纖維在不同的放大倍率下的照片。

【0021】 圖7A-7B係分別顯示根據本發明第二實施例之製造方法所形成的兩種網狀陶瓷結構態樣的照片。

【0022】 圖8係為本發明用以將網狀鉛金屬板製成鉛酸電池正極之方法第三實施例流程示意圖。

【實施方式】

【0023】 本發明的實施例提供製造具有網狀(reticulated)結構之鉛金屬電極的程序。

【0024】 第一實施例為製作使用網狀陶瓷基板的鉛金屬電極的方法。

【0025】 首先，進行步驟S1，取得網狀陶瓷基板。如本發明之先前技術所述，這類網狀陶瓷基板(一般稱為陶瓷泡沫過濾器)是為人熟知且為市售的基板。例如，該網狀陶瓷基板可以為一網狀聚氨酯材料(或其他高分子材料)，其係具有一陶瓷材料層沉積在該網狀聚氨酯材料之表面上。要說明的是，本說明書所使用的用語中，網狀結構的表面包括有所有內部表面，亦即該網狀結構開孔隙的表面。該陶瓷可以為碳化矽(silicon carbide)、二氧化鋯(zirconium oxide)、氧化鎂(magnesia)、氧化鋁(alumina)等材料。網狀陶瓷基板的孔隙密度可以為，例如：

修正日期：2019年07月12日

每英吋有10到90個孔隙，或者更好為每英吋有10到45個孔隙。孔隙率(porosity)可以為，例如：70-95%，或者更好為80-90%。根據應用的需求，該基板可以具有任何需要的形狀以及體積尺寸。

【0026】 很多市售的陶瓷泡沫過濾器具有約40-50%的孔隙率，這樣的孔隙率並不夠高，而無法應用於本發明。因此，接下來的第二實施例會提出一種高孔隙率的網狀陶瓷基板改良製造方法。

【0027】 接著進行步驟S2，將鉛金屬熔融於坩堝(crucible)內(一般地來說，任何適合的容器皆可)。坩堝可以由金屬或石墨材料所製成。除了鉛金屬外，依據泡沫材料產品的應用，也可以使用其他的金屬，例如：鋅(Zinc)、銅(copper)、鋰(lithium)、鎳(nickel)、銀(silver)等金屬材料，或者是金屬合金，例如：鉛錫合金(Pb-Sn), 鉛銻合金(Pb-Sb), 鐵錳合金(Fe-Mn), 汞合金(amalgam, 由水銀和其他金屬所形成的合金)等。以下的說明，係使用鉛金屬作為實施例來說明。較佳地，熔融金屬的溫度略高於該金屬的熔點，例如：在一實施例中，在該金屬熔點的100°C以上，較佳地可以在該金屬熔點的50-100°C以上。例如：鉛金屬的熔點為327.5°C，因此熔融鉛金屬的溫度可以在328-400°C，以及，較佳地，可以在327-385°C。該熔融金屬並不需要被維持在一恆定溫度。

【0028】 然後進行步驟S3，將一直流電壓(DC voltage)施加在該熔融金屬以及該網狀陶瓷基板。更具體的說，該直流電壓源的正極端與該熔融金屬相耦接，例如：在一實施例中，將該正極端插入於該熔融金屬內，或者是，在另一實施例中，使用導電性坩堝並將該直流電壓源的正極端與該坩堝耦接。較佳地，該直流電壓源的正極端與該導電性坩堝上的複數個位置(例如：全部的側邊)相耦接，以在該熔融金屬內部產生更具有空間均勻性的電位。該直流電壓源的負極端係與該網狀陶瓷基板相耦接，例如：將該電極夾固在該基板上。該直流電壓

修正日期：2019 年 07 月 12 日

源的電壓可以在1-200伏特，較佳地為1-9伏特之間，以及更佳地，可以在1.5-3伏特之間。要注意的是，該直流電壓可以為恆定電壓(constant voltage)，或者是恆正(always positive)的電壓波形(waveform)。

【0029】 接著進行步驟S4，當直流電壓施加時，讓該網狀陶瓷基板浸入至該熔融金屬一短暫時間，然後進行步驟S5，於該直流電壓施加的狀態下，平穩地從該熔融金屬移出該網狀陶瓷基板。該網狀陶瓷基板只需要被維持在該熔融金屬短暫的時間，例如：3-10秒鐘，就足夠，雖然該網狀陶瓷基板也可以浸入於該熔融金屬較長的時間，例如：長達一分鐘或更久。該時間長短的需求，實際上是為了達到基板的熱平衡，所以時間長短可依據基板的尺寸而定。較長的浸入時間，實質上並不會改善形成在基板表面之金屬層的形成效果。該基板在浸入於該熔融金屬之前，並不需要先進行預熱。當該基板浸入到該熔融金屬裡面時，不要將與該基板耦接的電極淹沒在該熔融金屬內。當直流電壓存在於該基板與該熔融金屬之間時，因為該網狀陶瓷基板的導電性並不高，所以從該基板流向該熔融金屬的電流實際上相當的低。

【0030】 當該基板從該熔融金屬(例如：熔融鉛金屬)移出之時，網狀結構的表面塗佈有熔融鉛金屬。本領域技術之人人都知道，在該基板與該熔融鉛金屬之間的靜電位有助於將鉛金屬附著於該網狀結構的表面上，以及有助於鉛金屬維持在網狀結構的表面。此外，本領域技術之人人都知道在該基板(或該基板的一部份)從該熔融金屬移出之後，鉛金屬幾乎瞬間開始結晶化，亦即經歷相變化，或者是自然地自我組裝(self-assembly)的過程。在該基板從該熔融金屬移出之後，進行步驟S6，讓該基板在大氣(ambient air)之下進行冷卻，在幾秒內或幾分鐘內，該基板和鉛金屬充分冷卻之後，則完成在網狀結構表面形成結晶鉛金屬(crystalline lead)。所以，在移出的步驟中，該基板應該平穩地從該熔融金屬移

修正日期：2019年07月12日

出，以至於不會干擾在該基板上鉛金屬結晶的生長，也不會擾動在該坩鍋內的熔融金屬。對於從熔融鉛金屬中取出的基板而言，通常不需要額外進行冷卻程序，例如：使用強制氣冷或其他冷卻的技術，因為，基板係為網狀結構，所以可以有效率地在室溫之下進行自然冷卻。

【0031】 該浸入、移出以及冷卻的步驟可以重複地實施，以在基板上形成較厚的鉛金屬層。

【0032】 在某些實施例中，形成在該網狀基板的鉛金屬層厚度係介於 $10\mu\text{m}$ ~ 2mm 之間。

【0033】 圖1顯示出可以作為電池電極的網狀鉛金屬板的製造流程。

【0034】 根據實驗顯示，使用前述所描述的方法，鉛金屬層可以均勻(uniformly)以及均質(homogeneously)地形成在整個網狀基板結構的表面上。圖2、3與4顯示出不同實施例的基板，以及藉由前述方法所形成的具有鉛金屬附著的基板。

【0035】 利用前述方法所製作而成的鉛金屬電極具有以下的特徵：基板上具有網狀結構，以及鉛金屬結晶層形成在該網狀結構的表面。該網狀基板為網狀陶瓷基板。在一實施例中，該網狀陶瓷基板係為網狀聚氨酯材料，其係具有一陶瓷材料層沉積在該網狀聚氨酯材料之表面上。在另一實施例中，該網狀陶瓷基板為陶瓷所形成的網狀結構，亦即不含有聚氨酯材料的結構。

【0036】 上述實施例的一個重要的特徵在於在網狀基板上形成結晶結構。該結晶結構對於電池之電極應用來說是相當重要的，因為結晶對於本身結構而言具有極佳的記憶性(memory)。換句話說，它可以在多次深度充放電循環(charge-discharge cycle)之後，仍可以維持原始的結構，而不會沉澱(precipitating)在電解液內。經過比較，在以粉末為主所形成的鉛金屬電極結構中，該鉛金屬

修正日期：2019 年 07 月 12 日

結構在過度使用之下會有崩解(fall apart)的趨勢。這是因為在以鉛金屬與硫酸為基礎的電池中，電極在 PbSO_4 以及Pb之間轉變 或者是 PbSO_4 以及 PbO_2 之間轉變之故。更具體來說，在放電狀態下，負極(或稱陽極(anode))以及正極(或稱陰極(cathode))兩者皆會變成硫酸鉛化合物(lead sulfate, PbSO_4)，而在充電狀態下，該負極是鉛(Pb)而正極是二氧化鉛(lead dioxide, PbO_2)。所以，在過度的充放電循環之下，粉末為主的鉛金屬電極結構上的鉛金屬會逐漸崩解(disintegrate)而剝落(fall off)。這會產生沉澱物，亦即，從電極所掉落的粉末會沉積在電池底部，這是電池失效的主要原因。根據本發明之實施例所形成之具有鉛金屬結晶結構的電極可以避免前述問題，進而延伸電池的壽命。

【0037】 其他網狀電極的優點更包括有：

【0038】 低體積比(volume ratio)：在習用使用鉛電極板的鉛酸電池中，體積比約為30%電解液以及70%電極。使用根據本發明實施例所形成的電極，體積比可以約為80%電解液以及20%電極。這會增加電能儲存效率，以及也可以減少鉛金屬的需求以及減少重量。

【0039】 高表面積：在相同的體積之下，本發明之電極表面積為習用鉛金屬板電極的10倍以上。因此，可以達到更大的最大突波電流(maximum surge current)。

【0040】 良好的機械性質：質地硬的多孔隙陶瓷基板上形成有質地軟的金屬，其結構相似於動物骨頭的結構，這種形式的結構可以容許重擊、震動或者其他不當使用。

【0041】 其他良好的性質：現有的電池全部使用網格式(grid-type)電流收集器，其係以機械式的方式連接到電極上，因此增加電池的內阻(internal resistivity)。根據本發明之實施例所形成的該網狀鉛金屬結晶電極，其係具有約

修正日期：2019 年 07 月 12 日

0.2歐姆的內阻，可以和銅(copper)與鎳(nickel)相提並論，並且不需要電流收集器。

【0042】 本發明之方法並不限於形成用在鉛酸電池的鉛金屬電極。如先前所提到的，本發明的方法可以用來形成附著有其他金屬或合金的網狀結構，例如：鋰(lithium)、鋅(zinc)、鎳(nickel)、銀(silver)等金屬材料，或者是鉛錫合金(Pb-Sn), 鉛銻合金(Pb-Sb), 鐵錳合金(Fe-Mn), 汞合金等的網狀結構，其係可以用於其他類型的電池，或者是其他領域的應用，例如：電容元件等。

【0043】 第二實施例：製造網狀陶瓷材料的改良方法。

【0044】 如先前所述，網狀陶瓷材料或者是陶瓷泡沫過濾器(ceramic foam filter)，為熟知的材料與裝置。當它們的主要應用是在於過濾熔融金屬時，孔隙率是重要的參數。然而，習用的陶瓷泡沫過濾器時常具有不均勻的結構厚度，當這樣的網狀陶瓷材料製作成電池電極的基板時，對於電池的蓄電能力與表現有不利的影響。因此，本發明的第二實施例提供了一種製造網狀陶瓷材料的改良方法。

【0045】 習用技術中，網狀陶瓷材料，通常被稱為陶瓷過濾器，其係藉由沉積一黏土層在一聚合物基板上，例如：聚氨酯(polyurethane, PU)，所製成。該製造流程係揭露於美國公告專利第U.S.Pat.5190897號。然而，透過該專利所揭露的之製程所形成的陶瓷粉末過濾器並不均勻，而且缺乏結構強度。網狀架構(reticulated architecture)係為三維度的管狀網路(tubular network)。以下所描述的改良方法可以達到均勻壁厚以及改善陶瓷骨架(ceramic skeleton)的拉伸強度(tensile strength)。

【0046】 該改良方法開始的步驟S10為提供一市售的網狀聚氨酯基板。較佳地，該網狀聚氨酯基板的孔隙密度為每英寸10-90個孔隙(pores per inch)，或者

修正日期：2019 年 07 月 12 日

是更好在於每英寸10-45個孔隙，該網狀聚氨酯基板的孔隙率(porosity)為80-90%。

【0047】 然後進行步驟S20，使用黏著劑，例如：聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)類的黏著劑，將礦物纖維(mineral fiber)，例如：玻璃纖維、陶瓷纖維等，黏著在網狀基板的表面上。該黏著劑可以是水溶性(water-based)或者是溶劑型(solvent-based)的黏著劑。在乾燥與硬化之後，由於具有礦物纖維之故，該網狀聚氨酯基板變成剛性(stiffened)且具有微毛(fuzzy)的表面。該礦物纖維也可以做為陶瓷的強化成分(reinforcement)，而形成在該基板上。步驟S20稱為打底(priming)步驟。而圖6A與圖6B分別為打底(priming)步驟執行後，在不同的放大倍率下所顯示出在網狀聚氨酯基板上的磨碎玻璃纖維的照片。

【0048】 在一較佳的實施例中，在打底步驟中所使用的纖維是磨碎玻璃纖維(milled mineral fiber)，例如：細切玻璃纖維絲(finely cut fiberglass filaments)，其係具有高分子薄層，致使纖維可以容易的黏著在該網狀聚氨酯基板，以及在接下來步驟中的泥漿(slurry)。在一較佳的實施例中，該玻璃纖維之直徑約在2~5 μm ，以及長度約在30~800 μm 。這樣的磨碎玻璃纖維是市場上可以取得的材料。玻璃纖維約在1200 $^{\circ}\text{C}$ 軟化。即使在接下來的步驟中，陶瓷材料進行固化的(cured)溫度比軟化玻璃纖維的溫度還要高，被軟化而像膠狀(gel-like)的玻璃纖維會充填在陶瓷材料的孔隙中，因而進一步強化網狀結構。

【0049】 該打底步驟可以用兩種方式來完成。

【0050】 在第一實現打底步驟的方式中，首先塗一黏著劑在網狀聚氨酯基板的表面上。將該磨碎礦物纖維疏鬆地分散在該網狀聚氨酯基板的濕表面上，例如：藉由低壓壓縮氣體吹該纖維，使纖維通過該網狀聚氨酯基板。在另一實施例中，可以僅將該濕的網狀聚氨酯基板置於或埋入(buried)在大量疏鬆的磨碎礦

修正日期：2019年 07 月 12 日

物纖維內，然後搖動。在又一實施例中，係使用一環氧樹脂膠(epoxy glue)作為黏著劑，其係可以噴灑在該網狀聚氨酯基板上。在該網狀聚氨酯基板放置於該疏鬆的磨碎礦物纖維之前，該環氧樹脂膠可以輕微的乾燥約10-30秒左右。這個程序可以稱為”塵化”(dusting)步驟。該黏著劑可以被乾燥(dry)與硬化(cure)。

【0051】 在第二實現的方式中，將礦物纖維攪散於聚乙烯醇類(PVA type) 的黏著劑中。在該黏著劑內的該礦物纖維的量與該黏著劑的體積比可以為2:1到1:2之間，較佳的是，體積比約為1:1。該礦物纖維相對於該黏著劑的量，可根據黏著劑的濃度(thickness)而定，當越多的纖維時，可以攪拌在濃度較稀(thinner)的黏著劑中。在準備適合黏著劑的一特定實施例中，將低分子量PVA 088-05以及高分子量PVA 26-29溶解於水中，本實施例中的比例為PVA 088-05以及PVA 26-29各30克，溶解在一公升的水中，然後緩慢的加熱(不須沸騰)以及攪拌，直到PVA材料充分溶解於水中。然後，再將網狀聚氨酯基板浸入於散佈有該礦物纖維的該黏著劑中。該黏著劑可以被乾燥與硬化。

【0052】 該第一實現方式是優先可以被選用的方式，因為纖維在黏著劑中的分散效果會更容易控制。而在第二實現方式中，要能夠在黏著劑中均勻地攪散礦物纖維，並不容易達成。

【0053】 然後，進行步驟S30，藉由將基板浸入到具有陶瓷泥漿的容器裡，以在打底好的網狀聚氨酯基板上塗佈將以燒結的方式形成陶瓷結構的陶瓷泥漿，並且使用超音波換能器(ultrasonic transducer)陣列對該陶瓷泥漿施加一超音波。施加超音波可以確保沉積在該基板上的泥漿的均勻性和密度，因為超音波可以降低泥漿的表面張力，同時減少泥漿表面的氣泡。預期形成的泥漿厚度可以藉由調整基板浸在容器內的時間來完成。在一較佳的實施例中，該步驟的時間可以在1-10個小時之間。超音波較佳的頻率範圍可以在20KHz-40KHz，以及

修正日期：2019 年 07 月 12 日

較佳的功率密度可以在20 mW/ml-100 mW/ml之間。

【0054】 以下列舉出陶瓷泥漿組成分的幾種實施例：

【0055】 實施例一：重量百分比介於30-65 wt%的非晶質二氧化矽微粒(fine amorphous silica)，重量百分比介於30-65 wt%的三水氧化鋁(alumina trihydrate)，重量百分比介於2-20 wt%的海泡石(sepiolite)、坡縷石(palygorskite)以及皂土(bentonite)其中之一種或兩種以上之組合，以及重量百分比介於1-3 wt%的燻製二氧化矽(fumed-silica)。

【0056】 實施例二：重量百分比介於30-65 wt%細非晶質二氧化矽微粒，重量百分比介於30-65 wt%的二氧化鋯(zirconium oxide)，重量百分比介於2-20 wt%的海泡石、坡縷石以及皂土其中之一種或兩種以上之組合，以及重量百分比介於1-3 wt%的燻製二氧化矽。

【0057】 實施例三：重量百分比介於30-65 wt%的非晶質二氧化矽微粒，重量百分比介於30-65 wt%的碳化矽(silicon carbide)，重量百分比介於2-20 wt%的海泡石、坡縷石以及皂土其中之一種或兩種以上之組合，以及重量百分比介於1-3 wt%的燻製二氧化矽。

【0058】 在上述的實施例中，燻製二氧化矽或稱微米二氧化矽(micron silica)配製於該陶瓷泥漿中，以在後續的加熱汽化該聚氨酯的步驟中，填充在因為氣體逸出而於陶瓷黏土中所形成的微孔隙(micro-pores)中。

【0059】 在一選擇性的實施方式中，礦物纖維也可以，例如：以重量百分比1-5 wt%的量，混在陶瓷泥漿中。

【0060】 在塗佈之後，可以進行步驟S40以乾燥形成在網狀基板上的陶瓷泥漿。然後進行步驟S50將具有乾燥泥漿的基板在低溫(250~400°C)的窯(kiln)內進行約2~4個小時的預烘烤(pre-bake)，以汽化(vaporize)網狀聚氨酯基板。本步驟

修正日期：2019年07月12日

緩慢地將高分子基板汽化，而不會危及(compromising)陶瓷骨架(ceramic skeleton)的結構強度。

【0061】 在完成汽化的步驟之後，進行步驟S60，升高窯內的溫度至該特定的陶瓷黏土配方(ceramic clay formula)的燒結溫度，以進一步烘烤基板2到8個小時的時間。在前述所例舉的陶瓷泥漿範例中，該燒結溫度約在850~1250°C。

【0062】 該兩階段烘烤的步驟S50與S60可以為具有兩階段溫度的連續烘烤程序，也就是在第一階段烘烤之後，窯內的溫度直接上升，而沒有冷卻降溫的時期。

【0063】 在另一實施例中，兩階段的烘烤步驟之間可以更包括有一冷卻降溫的時期，其中，該第一階段烘烤(相對低溫)的產物可以進行降溫冷卻，例如：降溫至室溫。然後，在第二階段烘烤(相對高溫)步驟之前，將該第一烘烤階段所形成的產物置於陶瓷泥漿內，較佳地，可以同時使用超音波換能器將超音波施加在該泥漿上。本步驟中所使用的陶瓷泥漿可以類似於前面塗佈步驟S30中所使用的陶瓷泥漿。較佳地，本步驟的陶瓷泥漿可以額外增加1-5%的陶瓷纖維。這樣可以讓產物上因為汽化聚氨酯基板所逸出的氣體而造成的微孔隙，充填有強化材料，而使最終的網狀陶瓷結構更加強化。更佳地，本步驟可以特別用來製作大尺寸電極。

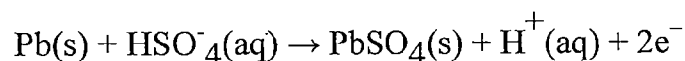
【0064】 上述步驟完成了製造用於電極的網狀陶瓷基板的程序。該程序的流程如圖5所示。圖7A-7B係分別為顯示根據本發明之的二實施例之製造方法所形成的兩種網狀陶瓷結構例子的照片。這兩種例子分別具有每英吋約10個孔隙以及每英吋30個孔隙的孔隙密度。藉由本程序所形成的該網狀陶瓷基板，可以用來製作前述第一實施例所描述的電極。

【0065】 第三實施例：用網狀鉛金屬板製作鉛酸電池正極的方法。

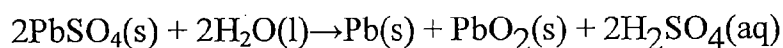
修正日期：2019年07月12日

【0066】 在完全放完電(discharged)的鉛酸電池中，正負兩電極都是硫酸鉛(lead sulfate, PbSO_4)。在完全充滿電(charged)的鉛酸電池中，該負極是鉛金屬。因此，藉由第一實施例所形成的網狀鉛金屬板可以在不需要進一步的處理下，用來作為負極。但是因為在完全充滿電的電池中，正極則是二氧化鉛(lead dioxide, PbO_2)，因此，接下來的方法可以用如第一實施例的步驟所形成的網狀鉛金屬板，來製成二氧化鉛(PbO_2)的正電極。

【0067】 首先，進行步驟S100取得一網狀鉛金屬板。接著進行步驟S200，將網狀鉛金屬板作為負極，放置在充滿 HSO_4 電解液的電池中，並且將該電池完全放電，使得該負極在電極的表面上變成硫酸鉛(PbSO_4)。放電過程的電池化學半反應(half-cell chemical reaction)方程式如下：



【0068】 然後，進行步驟S300，取出表面具有硫酸鉛(PbSO_4)的電極板，再將其置於完全放完電的電池中，作為正極，並且讓該電池進行完全充電。因此，正電極板變成表面上形成有二氧化鉛(PbO_2)的電極，其係可以被組裝在新電池單元內。該充電過程的電池化學半反應方程式如下：



【0069】 上述步驟的流程圖如圖8所示。

【0070】 第四實施例：使用由第一至第三實施例所製成的鉛金屬電極板的鉛酸電池的結構。

【0071】 在習用的鉛酸電池中，電極係由具有金屬網格(metal grid)的純鉛金屬或者是鉛合金所製成，以及在該金屬網格上塗佈由額外製程所形成之包含有鉛氧化物的塗層。該金屬網格作為電極的電流導體。由本發明的實施例所製成的電極並不具有分離的電流導體結構。相反地，使用先前所述的實施例所製成的

修正日期：2019 年 07 月 12 日

網狀鉛金屬板是完整的結晶鉛金屬。該網狀結構的鉛金屬層的核心仍然為純鉛金屬，並且沒有參與在充放電過程中的化學反應。因此，鉛金屬層的核心可以作為電流導體，因而減少使用金屬網格作為電流導體的需求。這可以簡化電池結構，並且也是一項優點，因為金屬網格(電流導體)在習用電極的應用中提高了內阻(internal resistivity)。

【0072】 再者，網狀聚氨酯結構可以被用來作為正負電極之間的分隔元件。網狀聚氨酯結構具有以下的優點：因為網狀聚氨酯結構具有高孔隙結構，相較於習知使用例如：橡膠(rubber)、玻璃纖維墊(fiber glass mat)、纖維素(cellulose)以及PVC或聚乙烯塑膠(polyethylene plastic)的材料作為分隔元件的電池結構而言，可以增加容置電解液的容積。此外，也可以提供更具機械穩定性(mechanically stable)的電池結構，因為網狀聚氨酯可以做為減振器(shock absorber)。

【0073】 對於熟習此技術者而言，任何在製作本發明之網狀鉛金屬(或其他金屬)電極製造方法以及相關產品的各種之改良與更動，都不脫離本發明之精神和範圍。因此，凡與本發明專利申請範圍文義相符，或依本發明專利範圍所做的均等變化與修飾，皆為本發明專利範圍所涵蓋。

【符號說明】

【0074】

S1~S6 –步驟；S10~S60-步驟；S100~S300-步驟

I688147 申請案號：

申請日：
IPC 分類：**【發明摘要】**

【中文發明名稱】 鉛酸電池之網狀電極以及網狀電極與網狀陶瓷材料之製備方法

【英文發明名稱】

**RETICULATED ELECTRODE FOR LEAD-ACID BATTERY AND FABRICATION
METHOD OF RETICULATED ELECTRODE AND RETICULATED CERAMIC
MATERIAL**

【中文】

一種製造用於鉛酸電池之網狀鉛金屬電極的方法，其步驟包括：準備含有一熔融金屬的容器；對該熔融金屬與一網狀陶瓷基板施加一直流電壓；當該直流電壓施加時，將該網狀陶瓷基板放置在該熔融金屬內；當該直流電壓施加時，將該網狀陶瓷基板由該熔融金屬移出；以及冷卻該網狀陶瓷基板。該方法也可以用來製造用於其他種電池或電容的網狀電極。本發明也揭露一種製造網狀陶瓷基板的方法，包括以黏著劑將礦物纖維，例如：磨碎玻璃纖維，黏著在網狀聚氨酯基板上；藉由超音波的輔助，塗佈一陶瓷泥漿在該網狀聚氨酯基板上；預先以低溫烘烤該乾燥的陶瓷泥漿以汽化該高分子基板；以及以該陶瓷泥漿的燒結溫度來烘烤該基板。

【英文】

A method for fabricating a reticulated lead electrode for a lead-acid battery, including: preparing a molten metal in a container; applying a DC voltage to the molten metal and the substrate; while the DC voltage is applied, placing a reticulated ceramic substrate in the molten metal; while the DC

修正日期：2019 年 07 月 12 日

voltage is applied, withdrawing the substrate from the molten metal; and cooling the substrate. The method may be used to form reticulated electrodes for other types of batteries or capacitors. Also described is a method for making a reticulated ceramic substrate, including: adhering mineral fibers such as milled glass fibers on the surfaces of a reticulated PU substrate with an adhesive; coating the reticulated PU substrate with a ceramic slurry with the assistance ultrasonic waves; pre-baking the dried slurry at a low temperature to vaporizes the polymer substrate; and baking the substrate at sintering temperature of the ceramic slurry.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

S1~S6 一步驟

修正日期：2019 年 07 月 12 日

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於電池之網狀電極的製備方法，包括：

取得一網狀陶瓷基板；

在一容器中準備一熔融金屬；

對該網狀陶瓷基板與該熔融金屬施加一直流電壓；

當該直流電壓施加時，將該網狀陶瓷基板置於該熔融金屬中；

於該直流電壓施加時，從該熔融金屬取出該網狀陶瓷基板；以及

冷卻該網狀陶瓷基板。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之用於電池之網狀電極的製備方法，其中該熔融金屬為一熔融鉛金屬。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述之用於電池之網狀電極的製備方法，其中該直流電壓介於 1 伏特至 9 伏特之間。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述之用於電池之網狀電極的製備方法，其中在對該網狀陶瓷基板與該熔融金屬施加直流電壓的步驟中，更包括有將一直流電壓源的一正極端耦接至該熔融金屬，以及將該直流電壓源的一負極端耦接該網狀陶瓷基板。

【第5項】如申請專利範圍第 4 項所述之用於電池之網狀電極的製備方法，其中該容器係以導電材料製成，該直流電壓源的該正極端係藉由將複數個電極耦接到該容器的複數個位置的方式與該熔融金屬耦接。

【第6項】一種如申請專利範圍第 1 項所述之方法所製成的網狀電極。

【第7項】一種用於電池之網狀電極，其包括：

修正日期：2019 年 07 月 12 日

一網狀陶瓷基板，具有一網狀結構；以及
一金屬晶體層，其係形成於該網狀結構之表面上。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述之用於電池之網狀電極，其中該金屬晶體層的金屬為鉛。

【第9項】如申請專利範圍第 7 項所述之用於電池之網狀電極，其中該金屬晶體層的厚度介於 $10\mu\text{m}$ ~ 2mm 之間。

【第10項】如申請專利範圍第 7 項所述之用於電池之網狀電極，其中該網狀陶瓷基板為表面上沉積有一陶瓷材料層的一網狀聚氨酯材料。

【第11項】一種網狀陶瓷材料的製備方法，包括：

- (a)取得一網狀聚氨酯基板；
- (b)將礦物纖維黏附於該網狀聚氨酯基板的表面；
- (c)以一陶瓷泥漿塗佈於該步驟(b)所得的該網狀聚氨酯基板的表面；
- (d) 在溫度 250°C ~ 400°C 之間，加熱塗佈有該陶瓷泥漿之該網狀聚氨酯基板，以汽化該網狀聚氨酯基板，以得到一結構基板；以及
- (e)將該結構基板加熱至該陶瓷泥漿之燒結溫度。

【第12項】如申請專利範圍第 11 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該礦物纖維係為一磨碎玻璃纖維，其直徑介於 $2\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 之間且長度介於 $30\mu\text{m}$ ~ $800\mu\text{m}$ 之間。

【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該步驟(b)中更包括：

以一黏著劑塗佈於該網狀聚氨酯基板的表面；

修正日期：2019 年 07 月 12 日

使該磨碎玻璃纖維疏鬆地分散於該網狀聚氨酯基板的表面；以及
使該黏著劑乾燥。

【第14項】如申請專利範圍第 12 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該程序(b)中更包含：

使該磨碎玻璃纖維分散於一黏著劑內；

於該網狀聚氨酯基板的表面上塗佈含有該分散磨碎玻璃纖維的該黏著劑；以及
使該黏著劑乾燥。

【第15項】如申請專利範圍第 14 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該黏著劑係為一聚乙醇黏著材或一環氧樹脂膠。

【第16項】如申請專利範圍第 11 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該步驟(c)中更包括：

將該網狀聚氨酯基板浸於裝有該陶瓷泥漿的容器中；以及
對該陶瓷泥漿施加一超音波。

【第17項】如申請專利範圍第 11 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該陶瓷泥漿包括：

佔有 30%~65%重量百分比之非晶質的二氧化矽微粒；

佔有 30%~65%重量百分比之三水氧化鋁、二氧化鋯以及碳化矽其中之一；

佔有 2%~20%重量百分比之海泡石、坡縷石以及皂土其中之一種或兩種以上之組合；以及

佔有 1%~3%重量百分比之燻製二氧化矽(fumed-silica)。

【第18項】如申請專利範圍第 17 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該陶

修正日期：2019 年 07 月 12 日

瓷泥漿的成分更包括有佔有 1%~5%重量百分比之礦物纖維。

【第19項】 如申請專利範圍第 11 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中該加熱步驟(d)之後，不進行冷卻該步驟(d)所得的基板，而接著進行該加熱步驟(e)。

【第20項】 如申請專利範圍第 11 項所述之網狀陶瓷材料的製備方法，其中在該步驟(d)與該步驟(e)之間，更包含

冷卻該步驟(d)所得的該結構基板；以及

將該陶瓷泥漿塗佈於冷卻的該結構基板的表面。