



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116568849 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202180079836.3

佐藤笃志

(22) 申请日 2021.11.09

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

(30) 优先权数据

2020-199171 2020.11.30 JP

专利代理师 赵曦

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.26

(51) Int. Cl.

C22F 1/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/041246 2021.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/113731 JA 2022.06.02

(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 荻原吉章

古川淳 山田惠造 小出彩乃

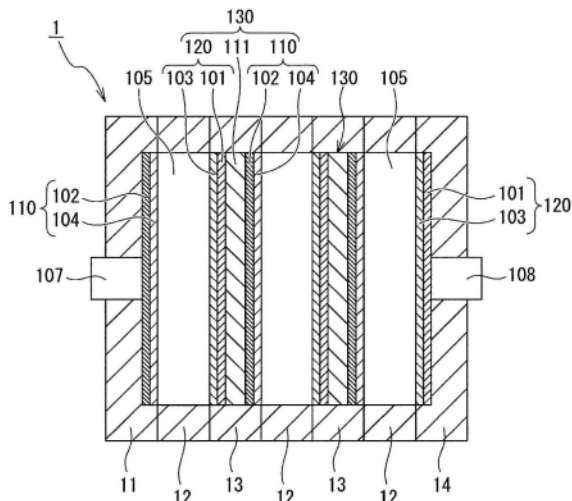
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

## (54) 发明名称

铅合金、铅蓄电池用电极、铅蓄电池以及蓄电系统

## (57) 摘要

提供一种即使施加力也不易产生伸长的铅合金。铅合金通过X射线衍射法进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度为通过X射线衍射法对纯铅的粉末进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度的1.4倍以上。



1. 一种铅合金，

通过X射线衍射法进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度为通过X射线衍射法对纯铅的粉末进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度的1.4倍以上。

2. 根据权利要求1所述的铅合金，其中，

含有0.4质量%以上且2质量%以下的锡和0.004质量%以下的铋，剩余部分由铅和不可避免的杂质构成。

3. 根据权利要求1所述的铅合金，其中，

含有0.4质量%以上且2质量%以下的锡和0.004质量%以下的铋，并且还含有0.1质量%以下的钙、0.05质量%以下的银及0.05质量%以下的铜中的至少一种，剩余部分由铅和不可避免的杂质构成。

4. 一种铅蓄电池用电极，

具备由权利要求1至3中任一项所述的铅合金形成的电极用铅层和配置于该电极用铅层的表面的活性物质。

5. 根据权利要求4所述的铅蓄电池用电极，其中，

所述铅蓄电池用电极用于双极型铅蓄电池。

6. 一种铅蓄电池，

具备权利要求4或5所述的铅蓄电池用电极。

7. 一种蓄电系统，

具备权利要求6所述的铅蓄电池，用于向该铅蓄电池蓄电。

## 铝合金、铅蓄电池用电极、铅蓄电池以及蓄电系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铝合金、铅蓄电池用电极、铅蓄电池以及蓄电系统。

### 背景技术

[0002] 铅蓄电池的电极具备由铝合金形成的电极用铅层和配置于该电极用铅层的表面的活性物质。在制造铅蓄电池用电极时,有时使用辊,通过用辊将构成电极用铅层的铝合金的箔按压在基板上,从而将铝合金的箔粘贴在基板上,制造铅蓄电池用电极。

[0003] 另一方面,在铅蓄电池中,为了有效地使用内部容积,要求减小电极用铅层的厚度。现有的铅蓄电池的电极用铅层的厚度为1mm左右,例如要求为0.5mm以下。

[0004] 然而,如果减小电极用铅层的厚度,则在制造铅蓄电池用电极时,有时在用辊对铝合金的箔施加力时铝合金的箔会伸长,因此在将铝合金的箔粘贴在基板上时,在铝合金的箔上有可能产生由于铝合金的箔的缘端部从基板的规定部位偏移(以下,有时也记为“位置偏移”)或局部伸长而引起的褶皱、断裂。

[0005] 如果在铝合金的箔上产生位置偏移或褶皱、断裂,则变得不易顺利地制造铅蓄电池用电极,另外,由于成品率降低,所以铅蓄电池用电极或铅蓄电池的生产率有可能降低。

[0006] 例如在专利文献1、2中提出了提高铅箔的强度的技术,但这不是能够适用于铅蓄电池用用极中使用的铝合金的箔的技术。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本公开实用新型公报昭和56年第172546号

[0010] 专利文献2:日本专利公开公报昭和58年第164214号

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的技术问题

[0012] 因此,本发明的技术问题在于,提供即使施加力也不易产生伸长的铝合金。另外,本发明的技术问题还在于,提供生产率高的铅蓄电池用电极、铅蓄电池以及蓄电系统。

[0013] 用于解决技术问题的技术方案

[0014] 本发明的一个方式所涉及的铝合金的主旨在于,通过X射线衍射法进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度为通过X射线衍射法对纯铅的粉末进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度的1.4倍以上。

[0015] 另外,本发明的另一个方式所涉及的铅蓄电池用电极的主旨在于,具备由上述一个方式所涉及的铝合金形成的电极用铅层和配置于该电极用铅层的表面的活性物质。

[0016] 此外,本发明的又一个方式所涉及的铅蓄电池的主旨在于,具备上述另一个方式所涉及的铅蓄电池用电极。

[0017] 此外,本发明的又一个方式所涉及的蓄电系统的主旨在于,具备上述又一个方式所涉及的铅蓄电池,是用于向该铅蓄电池蓄电的蓄电系统。

[0018] 发明的效果

[0019] 本发明所涉及的铅合金由于通过X射线衍射法进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度为通过X射线衍射法对纯铅的粉末进行分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度的1.4倍以上,因此即使施加力也不易产生伸长。另外,本发明所涉及的铅蓄电池用电极、铅蓄电池以及蓄电系统,由于电极用铅层由本发明所涉及的铅合金形成,因此能够以高生产率制造。

### 附图说明

[0020] 图1是说明作为本发明所涉及的铅蓄电池的一个实施方式的双极型铅蓄电池的结构剖视图。

[0021] 图2是说明本发明所涉及的蓄电系统的一个实施方式的图。

### 具体实施方式

[0022] 对本发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,以下说明的实施方式示出了本发明的一例。另外,能够对本实施方式施加各种变更或改良,施加了这样的变更或改良的方式也包含在本发明中。

[0023] 参照图1对本发明的一个实施方式所涉及的铅蓄电池1的结构进行说明。图1所示的铅蓄电池1是双极型铅蓄电池,具备: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,将在基板111的一个面上形成正极120并在另一个面上形成负极110而形成的双极电极130固定在框板状的第三板13的内侧;以及第四板单元,将正极120固定在平板状的第四板14上。

[0024] 另外,第二板单元以及第三板单元在第一板单元与第四板单元之间交替层叠,由此构成大致呈长方体形状的铅蓄电池1。层叠的第二板单元和第三板单元各自的个数被设定为使铅蓄电池1的蓄电容量成为所需的数值。

[0025] 第一~第四板11、12、13、14以及基板111例如由公知的成形树脂形成。另外,第一~第四板11、12、13、14以适当的方法相互固定,以使内部成为密闭状态,使得电解液不会流出。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 电解层105例如由浸渗有含有硫酸的电解液的玻璃纤维垫构成。

[0029] 负极110具备例如由公知的铅箔构成的负极用铅层102和配置于负极用铅层102的表面的负极用活性物质层104。

[0030] 正极120具备由后述的本实施方式所涉及的铅合金的箔构成的正极用铅层101(相当于作为本发明的构成要件的“电极用铅层”)和配置于正极用铅层101的表面的正极用活性物质层103。

[0031] 正极120和负极110分别固定在基板111的表面以及背面,通过适当的方法电连接。或者,也可以将正极120和负极110分别固定在两片基板111的一个面上,将另一个面彼此电

连接而固定。

[0032] 在具有这样的结构的本实施方式所涉及的铅蓄电池1中,由基板111、正极用铅层101、正极用活性物质层103、负极用铅层102以及负极用活性物质层104构成作为铅蓄电池用电极的双极电极130。双极电极是指在一片电极中具有正极、负极两者的功能的电极。

[0033] 另外,本实施方式所涉及的铅蓄电池1通过交替地层叠多个电池单元部件而组装,从而成为将电池单元部件彼此串联连接的电池结构,所述电池单元部件是在具有正极用活性物质层103的正极120和具有负极用活性物质层104的负极110之间夹设电解层105而形成的。

[0034] 需要说明的是,在本实施方式中,作为铅蓄电池的例子示出了具备在一片电极中具有正极、负极两者的功能的双极电极的双极型铅蓄电池,但本实施方式所涉及的铅蓄电池也可以是分别具备具有正极的功能的电极和具有负极的功能的电极,并且作为分体的正极以及负极的两电极交替配置的铅蓄电池。

[0035] 使用图1所示的本实施方式所涉及的铅蓄电池1,能够构成蓄电系统。图2表示蓄电系统的一例。图2的蓄电系统具备:电池组,由串联连接的多个(在图2的例子中为4个)铅蓄电池1、1、……构成;交直转换装置6,在电池组的充电时以及放电时进行交直转换(交流电力与直流电力之间的交换);电流传感器3,设置在电池组与交直转换装置6之间,在电池组的充电时以及放电时测定充放电电流;电压传感器4,测定电池组的电压;蓄电状态监视装置2,接收从电流传感器3以及电压传感器4发送的测定数据,基于接收到的测定数据实施电池组的状态判定或警报判定;以及能量管理系统5,基于实施的状态判定或警报判定的结果接收蓄电状态监视装置2发送的蓄电状态信息,基于接收到的蓄电状态信息来判断电池组的充电或放电的实施。

[0036] 能量管理系统5基于从蓄电状态监视装置2接收到的蓄电状态信息来判断电池组的充电或放电的实施,并将指示实施充电或放电的信号发送给交直转换装置6。在接收到指示实施放电的信号的情况下,交直转换装置6将从电池组放电的直流电力转换为交流电力,并输出到商用电力系统7。另一方面,在接收到指示实施充电的信号的情况下,交直转换装置6将从商用电力系统7输入的交流电力转换为直流电力,对电池组进行充电。需要说明的是,铅蓄电池1的串联数由交直转换装置6的输入电压范围决定。

[0037] <关于构成正极用铅层101的铅合金>

[0038] 接着,对构成正极用铅层101的铅合金的箔进行说明。该箔由本实施方式所涉及的铅合金形成。本实施方式所涉及的铅合金是通过X射线衍射法分析而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度为通过X射线衍射法分析纯铅的粉末而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度的1.4倍以上的铅合金。

[0039] 换言之,如果将通过X射线衍射法分析本实施方式所涉及的铅合金而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度设为 $W_a$ ,将通过X射线衍射法分析纯铅的粉末而得到的衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度设为 $W_p$ ,则这些半值宽度之比 $W_a/W_p$ (以下,有时也记为“半值宽度比”)为1.4以上。

[0040] 由于半值宽度比为1.4以上,所以可以维持铅合金的高位错密度。因此,本实施方式所涉及的铅合金即使施加力也不易产生整体的伸长或局部的伸长。半值宽度比需要为1.4以上,但为了在施加力时更不易产生伸长,优选为1.7以上。另外,半值宽度比优选为10

以下。

[0041] 本实施方式所涉及的铅合金,即使施加力也不易产生整体的伸长或局部的伸长,所以如果用本实施方式所涉及的铅合金形成构成正极用铅层101的铅合金的箔,则能够减小正极用铅层101的厚度(例如0.5mm以下)。即,在通过用辊将构成正极用铅层101的铅合金的箔按压在基板111上,从而将铅合金的箔粘贴在基板111上而制造双极电极130的情况下,有可能由于用辊施加的力而使铅合金的箔产生伸长,但如果用本实施方式所涉及的铅合金形成铅合金的箔,则即使施加力也不易产生伸长,所以即使铅合金的箔的厚度小(例如为0.5mm以下),铅合金的箔也不易产生伸长。另外,由于不易产生局部的伸长,所以即使铅合金的箔的厚度小,也不易在铅合金的箔上产生褶皱或断裂。因此,在将铅合金的箔粘贴在基板111上时,不易产生铅合金的箔的位置偏移或褶皱、断裂。

[0042] 铅合金的箔的厚度越小,本实施方式所涉及的铅合金所具有的这样的作用效果的有效性越显著。另外,铅合金的箔的尺寸越大,位置偏移越容易变大,所以铅合金的箔的尺寸越大,本实施方式所涉及的铅合金所具有的这样的作用效果的有效性越显著。

[0043] 由于在制造双极电极130时不易产生铅合金的箔的位置偏移或褶皱、断裂,所以能够顺利地制造双极电极130,能够以高生产率制造双极电极130或铅蓄电池1。

[0044] 另外,用本实施方式所涉及的铅合金形成了正极用铅层101的铅蓄电池1,由于能够减小正极用铅层101的厚度,所以能够有效地使用内部容积。

[0045] 需要说明的是,在本实施方式中,作为例子示出了正极用铅层101由本实施方式所涉及的铅合金的箔构成、负极用铅层102由公知的铅箔构成的铅蓄电池1,但也可以与本例相反,正极用铅层101由公知的铅箔构成、负极用铅层102由本实施方式所涉及的铅合金的箔构成,也可以正极用铅层101以及负极用铅层102都由本实施方式所涉及的铅合金的箔构成。

[0046] <关于铅合金的合金组成>

[0047] 接着,对本实施方式所涉及的铅合金的合金组成进行说明。本实施方式所涉及的铅合金也可以是含有0.4质量%以上且2质量%以下的锡和0.004质量%以下的铋,剩余部分由铅和不可避免的杂质构成的铅合金。或者,本实施方式所涉及的铅合金也可以是含有0.4质量%以上且2质量%以下的锡和0.004质量%以下的铋,并且还含有0.1质量%以下的钙、0.05质量%以下的银及0.05质量%以下的铜中的至少一种,剩余部分由铅和不可避免的杂质构成的铅合金。如果是上述那样的合金组成,则容易得到即使施加力也不易产生伸长的铅合金。

[0048] 如果在铅合金中含有锡,则由铅合金形成的正极用铅层101与正极用活性物质层103的密合性变得良好。另外,如果在铅合金中含有较多的锡,则存在晶界腐蚀敏感性变高,正极用铅层101变得容易劣化的倾向。因此,铅合金中的锡的含量优选为0.4质量%以上且2.0质量%以下,更优选为0.6质量%以上且1.8质量%以下。另外,如果在铅合金中含有钙、银或铜,则铅合金的晶粒变得微细。因此,如果铅合金含有钙、银及铜中的至少一种以及锡,则可以起到铅合金的强度提高而不易变形的效果。

[0049] 需要说明的是,钙、银以及铜也可以积极地添加到铅合金中,但即使不积极地添加,有时也作为由来自基体金属的混入等引起的不可避免的杂质而含有。作为不可避免的杂质可含有的最大量,钙、银以及铜均为0.012质量%。

[0050] 另一方面,如果铅合金中含有铋,则铅合金的轧制等的成形性存在降低的倾向。即,铋是优选在本实施方式所涉及的铅合金中尽可能不含有的杂质之一。因此,铅合金中的铋的含量优选为0.004质量%以下,最优选为0质量%。另外,考虑到铅合金的成本,优选铋的含量为0.0004质量%以上。

[0051] 另一方面,在铅合金中有时含有铅、锡、钙、银、铜、铋以外的元素。该元素是铅合金中不可避免地含有的杂质,铅合金中的铅、锡、钙、银、铜、铋以外的元素的合计含量优选为0.01质量%以下,最优选为0质量%。

[0052] <关于铅合金的结晶组织的控制方法>

[0053] 接着,举例说明使用轧制来制造构成正极用铅层101的铅合金的箔的方法。通过在热处理后进行轧制来制造铅合金的箔,能够控制铅合金的结晶组织((311))。另外,轧制以及热处理是作为本实施方式所涉及的铅合金中的结晶组织((311))的控制方法的一例而示出的,也可以通过轧制以及热处理以外的方法来控制结晶组织。

[0054] 本例是通过首先进行热处理,接着进行轧制来制造铅合金的箔的方法。该热处理是在第一阶段的热处理之后,不冷却至室温,而进行在规定的温度保持规定的时间的第二阶段的热处理。

[0055] 第一阶段的热处理的条件优选温度为290℃以上且320℃以下,更优选为295℃以上且310℃以下。

[0056] 第二阶段的热处理的条件是,温度优选为40℃以上且100℃以下,更优选为60℃以上且80℃以下,热处理时间优选为2周以上,更优选为3周以上。

[0057] 轧制的条件优选轧制率为30%以上,更优选为50%以上。

[0058] 通过这一系列的处理,即使铅合金的箔的厚度小(例如0.5mm以下),也能够使微细的析出物(结晶)均匀地分散在铅合金的箔中,可以维持高的位错密度。由此,在对铅合金的箔施加力时,变得不易产生整体的伸长或局部的伸长。

[0059] (实施例)

[0060] 以下示出实施例以及比较例,更具体地说明本发明。对由具有表1所示的合金组成的铅合金构成的厚度8mm的铸锭实施热处理,之后进行轧制,制造了箔。热处理的条件是,将加热到300℃的铸锭不冷却至室温,而投入到保持在规定的热处理温度的炉中,保持规定的热处理时间。热处理温度和热处理时间如表1所示。需要说明的是,比较例1的热处理的条件是仅进行300℃的加热,不进行之后的使用了炉的热处理。另外,比较例6不是铅合金,而是含有少量的铋的纯铅。

[0061] 实施例1~15以及比较例1~4、6的轧制条件是对厚度8mm的铸锭进行轧制而制造厚度0.25mm的箔。该轧制的轧制率为96.9%。实施例16的轧制条件是对厚度8mm的铸锭进行轧制而制造厚度0.40mm的箔。该轧制的轧制率为95.0%。实施例17的轧制条件是对厚度8mm的铸锭进行轧制而制造厚度0.10mm的箔。该轧制的轧制率为98.8%。需要说明的是,关于比较例5,由于在轧制中在板的端部产生了被称为边缘裂纹的缺陷,因此未能得到箔。

[0062] [表1]

[0063] [表1]

	合金组成 (质量%)						热处理		箔的厚度 (mm)	半值 宽度比	0.2% 屈服强度 (MPa)	最大 拉伸强度 (MPa)	拉伸试验	
	Sn	Ca	Ag	Cu	Bi	Pb	温度(°C)	时间						
[0064] 实施 例	1	2.1	0.09	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	48	51	OK
	2	0.3	0.09	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	41	45	OK
	3	1.7	0.11	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.5	46	50	OK
	4	1.7	0.09	0	0.053	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.5	47	53	OK
	5	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	45	50	OK
	6	1.4	0.06	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.8	42	47	OK
	7	1.1	0.02	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.9	40	55	OK
	8	1.1	0	0.052	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.5	23	27	OK
	9	1.1	0	0.035	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	22	26	OK
	10	1.1	0	0	0.03	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	22	26	OK
	11	1.1	0	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	23	27	OK
	12	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	50	2周	0.25	1.4	43	47	OK
	13	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	90	2周	0.25	1.4	42	44	OK
	14	1.7	0.09	0.01	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	50	56	OK
	15	1.7	0.09	0	0.01	0.002	剩余部分	70	2周	0.25	1.7	49	55	OK
	16	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.40	1.7	47	52	OK
	17	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	70	2周	0.10	1.7	43	48	OK
比较 例	1	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	无	-	0.25	1.0	18	23	NG
	2	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	70	2小时	0.25	1.2	17	22	NG
	3	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	30	2周	0.25	1.2	17	22	NG
	4	1.7	0.09	0	0	0.002	剩余部分	120	2周	0.25	0.6	16	20	NG
	5	1.7	0.09	0	0	0.010	剩余部分	70	2周	-	-	-	-	-
	6	0	0	0	0	0.010	剩余部分	70	2周	0.25	0.6	4	12	NG

[0065] 接着,对于制造的实施例1~17以及比较例1~4、6的各箔,通过X射线衍射法分析表面(轧制面),得到X射线衍射图。详细地说,使用SPECTRIS株式会社制造的X射线衍射装置X'pert PRO进行了 $\theta/2\theta$ 测定。在任一测定中,都使用Cu靶,X射线开口为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 。然后,关于实施例1~17以及比较例1~4、6的各箔,求出所得到的X射线衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度。

[0066] 此外,关于纯铅的粉末(株式会社NILACO制造的纯铅的粉末,纯度99.999%),与上述同样地进行 $\theta/2\theta$ 测定,求出所得到的X射线衍射图中的(311)的衍射峰的半值宽度。将实施例1~17以及比较例1~4、6的各箔的半值宽度除以纯铅的粉末的半值宽度,计算出半值宽度比。结果如表1所示。

[0067] 接着,切断实施例1~17以及比较例1~4、6的各箔,分别制作了3片宽度15mm、长度100mm的试验片。此时,以试验片的长边方向与轧制方向平行的方式制作了试验片。然后,对各试验片以拉伸速度100mm/min进行拉伸试验,求出0.2%屈服强度和最大拉伸强度,评价了对于施加的力的阻力(施加力时产生伸长的难度)。需要说明的是,试验片的拉伸方向为沿着试验片的长边方向的方向。另外,将3片试验片的测定结果的平均值作为该试验片的0.2%屈服强度以及最大拉伸强度。结果如表1所示。

[0068] 在表1中,在0.2%屈服强度为20MPa以上且最大拉伸强度为25MPa以上的情况下,判定为对于施加的力的阻力足够大,在表1中表示为“OK”,在0.2%屈服强度小于20MPa或最大拉伸强度小于25MPa的情况下,判定为对于施加的力的阻力不充分,在表1中表示为“NG”。

[0069] 如果0.2%屈服强度为20MPa以上且最大拉伸强度为25MPa以上,则即使施加力也不易在铅合金的箔上产生整体的伸长或局部的伸长,所以能够减小由铅合金的箔构成的正极用铅层的厚度(例如0.5mm以下)。

[0070] 由表1所示的结果可知,实施例1~17的箔由于半值宽度比为1.4以上,因此对于施

加的力的阻力足够大(即,即使施加力也不易产生伸长)。与此相对,比较例1~4、6的箔的半值宽度比小于1.4,因此可知对于施加的力的阻力不充分。

[0071] 附图标记说明

[0072] 1:铅蓄电池;101:正极用铅层;102:负极用铅层;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。

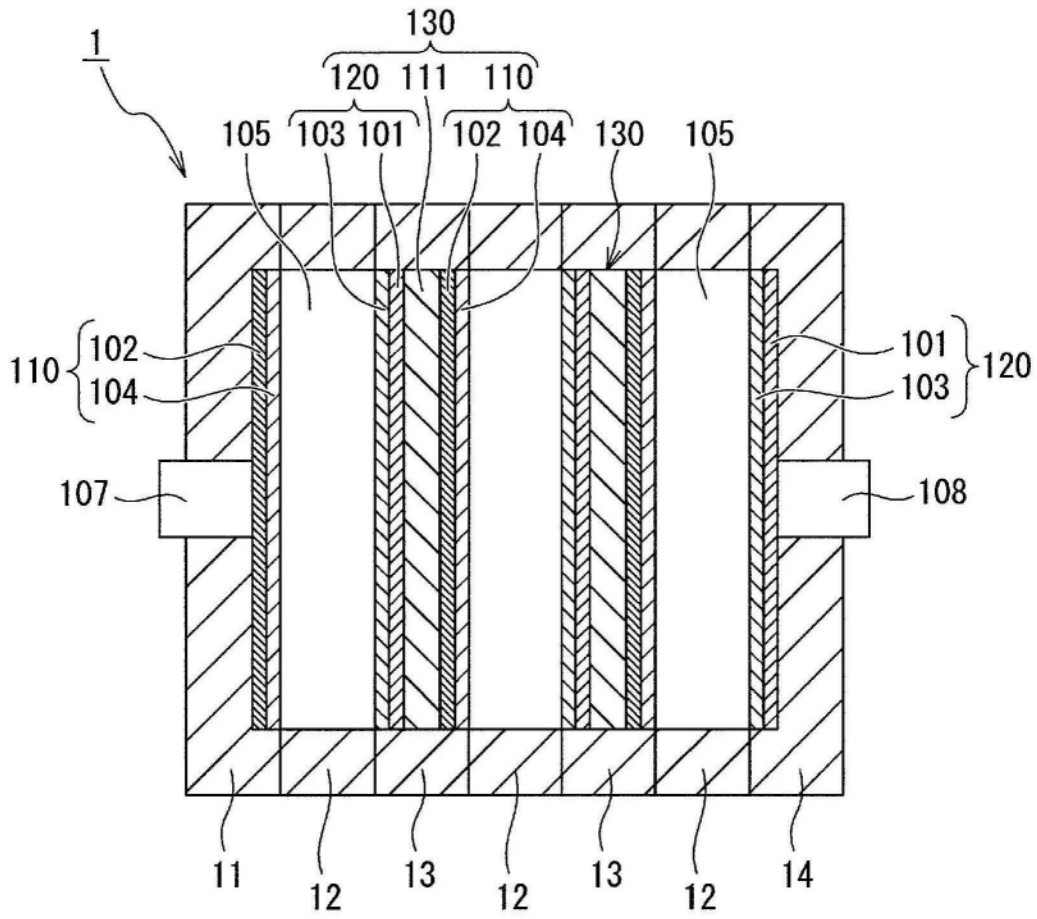


图1

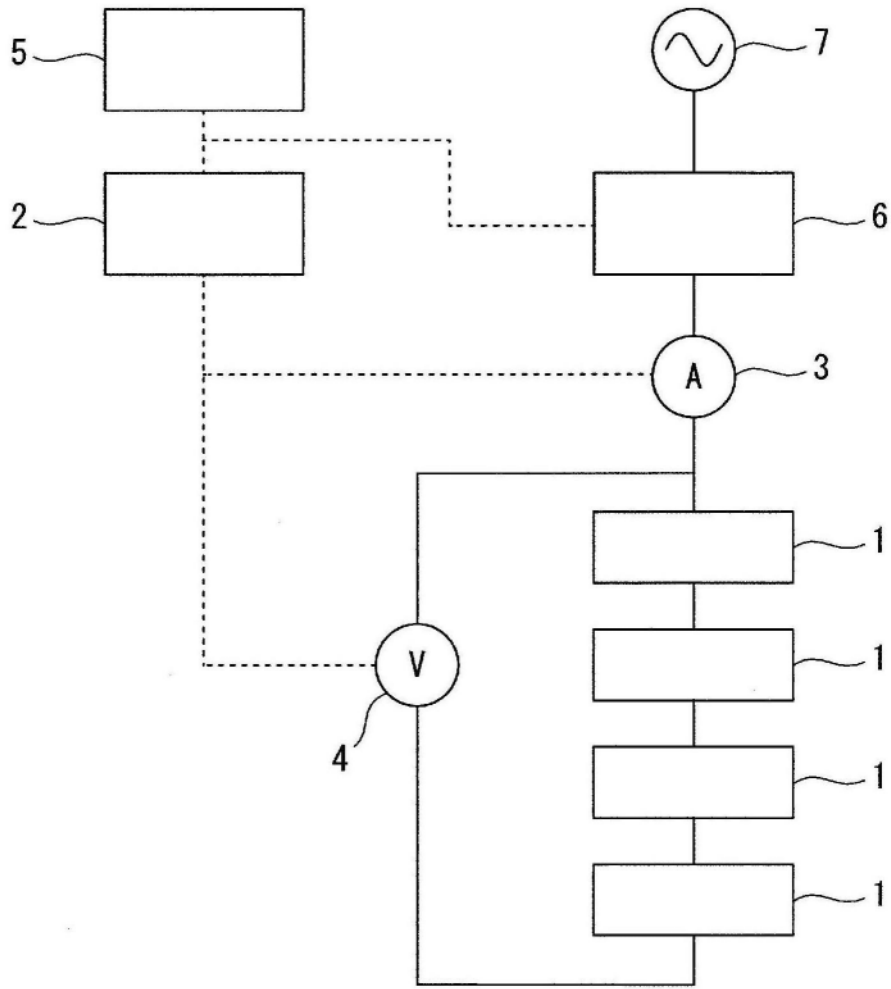


图2