

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月14日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号

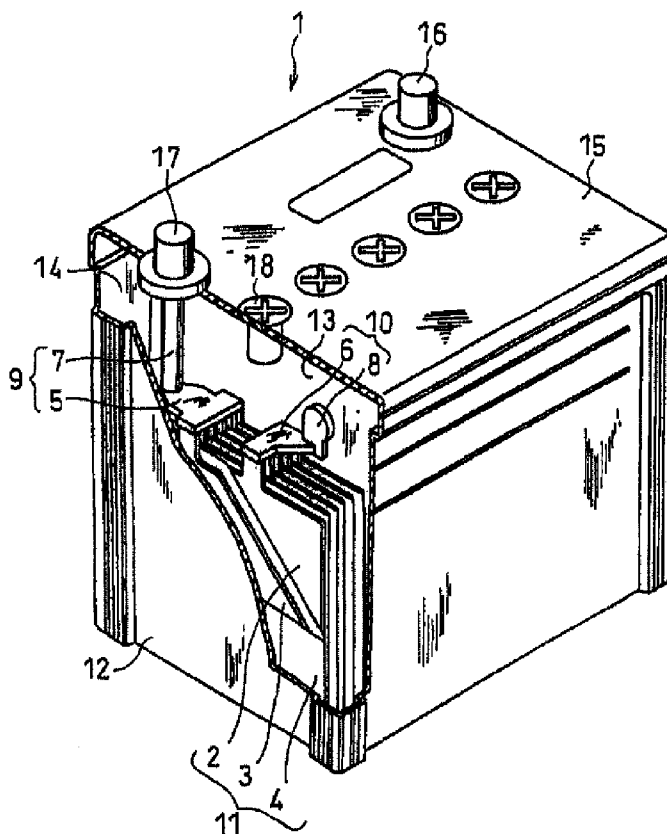
WO 2016/110907 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/73 (2006.01) C22C 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/006316
- (22) 国際出願日: 2015年12月18日(18.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-002308 2015年1月8日(08.01.2015) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村田 徹行(MURATA, Tetsuyuki). 武澤 秀治(TAKEZAWA, Hideharu). 安藤 和成(ANDO, Kazunari).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA, Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE GRID FOR LEAD STORAGE BATTERY, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池用正極格子およびその製造方法ならびに鉛蓄電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve the corrosion resistance of a positive grid for lead storage batteries. The positive grid for lead storage batteries of the present invention comprises a lead alloy containing calcium and tin, the lead alloy having a calcium content of 0.10 mass% or less, the lead alloy having a tin content of 2.3 mass% or less, and the lead alloy having a lattice constant of 4.9470 Å or less. A lead storage battery including the positive grid is provided.

(57) 要約: 鉛蓄電池用正極格子の耐食性を向上させる。カルシウムおよび錫を含む鉛合金を含み、鉛合金におけるカルシウムの含有量が、0.10質量%以下であり、鉛合金における錫の含有量が、2.3質量%以下であり、鉛合金の格子定数が、4.9470Å以下である、鉛蓄電池用正極格子、およびこれを用いた鉛蓄電池。

WO 2016/110907 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

鉛蓄電池用正極格子およびその製造方法ならびに鉛蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、鉛蓄電池に関し、特にカルシウムおよび錫を含む鉛合金を含む鉛蓄電池用正極格子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 鉛蓄電池は、安価で、電池電圧が比較的高く、大電力が得られるため、様々な用途で使用されている。鉛蓄電池は、自己放電や電解液中の水分の減少を可能な限り低減することが求められる。そこで、正極板および負極板に用いられる格子体には、自己放電や水分減少を増大させるアンチモンを含有しない鉛－カルシウム合金が用いられている。また、鉛－カルシウム合金中に錫を添加することで、格子体の耐食性が高められる。

[0003] 従来、鉛蓄電池の格子体は、例えば連続鋳造法により製造された鉛合金シートをエキスパンド加工することにより製造されている。連続鋳造法は、鉛合金の溶湯をロール鋳型に注入接触させて凝固させる方法である。しかし、この方法では、溶湯がロール鋳型と接触する側と空気と接する側とで異なる合金組織が形成され、鉛合金シートが二重構造となることが知られている。このような鉛合金シートから製造された正極格子は、耐食性および疲労強度が不十分になる。

[0004] そこで、特許文献1では、鉛合金を融点より10～100℃低い温度で連続して押し出し、その後、合金を融点より50～230℃低い温度で徐冷しながら圧延し、鉛合金シートを形成することを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005－50673号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1のように、鉛合金を押し出し成形する方法では、耐食性を十分に向上させることが困難である。その理由は定かではないが、押し出し成形で原料として用いられる鉛合金は、一般的な鑄造法により得られるスラブやリベットであり、鉛合金の組織は不均質である。このような鉛合金を融点より低温で押し出し、かつ圧延工程中に徐冷する方法では、錫が偏析する可能性があり、鉛合金の結晶格子に錫原子やカルシウム原子が十分に組み込まれないものと考えられる。

課題を解決するための手段

[0007] 上記に鑑み、本発明の一局面は、カルシウムおよび錫を含む鉛合金を含み、前記鉛合金における前記カルシウムの含有量が、0.10質量%以下であり、前記鉛合金における前記錫の含有量が、2.3質量%以下であり、前記鉛合金の格子定数が、 $4.9470\text{ \AA}$ 以下である、鉛蓄電池用正極格子に関する。

[0008] 本発明の別の局面は、(i)カルシウムおよび錫を含み、前記カルシウムの含有量が0.10質量%以下であり、前記錫の含有量が2.3質量%以下である鉛合金の溶湯から、連続スラブ鑄造により鉛合金スラブを得る工程と、(ii)前記鉛合金スラブを多段圧延により圧延して鉛合金シートを得る工程と、(iii)前記鉛合金シートからエキスパンド加工により正極格子を得る工程と、を有する、鉛蓄電池用正極格子の製造方法に関する。

[0009] 本発明の更に別の局面は、正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、硫酸水溶液を含む電解液と、を含み、前記正極板は、上記正極格子を含む、鉛蓄電池に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、鉛蓄電池用正極格子の耐食性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池の一部を切り欠いた斜視図である。

[図2]図1の鉛蓄電池における正極板の正面図である。

[図3]図1の鉛蓄電池における負極板の正面図である。

[図4]鉛合金シートの製造プロセスの概略を示す説明図である。

[図5]鉛合金における錫含有量と格子定数との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態に係る鉛蓄電池用正極格子は、カルシウムおよび錫を含む鉛合金（以下、Pb-Ca-Sn合金）のシートをエキスパンド加工することにより得られる。カルシウム（Ca）は、主に鉛合金の機械的強度を向上させ、錫（Sn）は、主に鉛合金の耐食性を向上させる。Pb-Ca-Sn合金におけるカルシウム含有量は0.10質量%以下であり、錫含有量は2.3質量%以下である。

[0013] Pb-Ca-Sn合金における錫含有量は、Pb-Ca-Sn合金の格子定数に影響を与える。錫含有量が大きいほど、Pb-Ca-Sn合金の格子定数は小さくなる。Pb-Ca-Sn合金の格子定数が小さくなるのに伴い、Pb-Ca-Sn合金の耐食性は向上する傾向がある。この傾向は、Pb-Ca-Sn合金の格子定数が4.9470 Å以下になることで顕著となる。

[0014] 原料の鉛合金を融点より低温で押し出し、かつ圧延工程中に徐冷する従来の正極格子の製造方法では、正極格子の格子定数を4.9470 Å以下にすることは困難である。このような方法で得られる正極格子の格子定数と錫含有量との関係は、図5に示される直線Lのような一次直線の関係となる。図5に示されるように、Pb-Ca-Sn合金の錫含有量が2.3質量%以下の領域では、通常、格子定数が4.9470 Åを超える。

[0015] 格子定数を小さくするためには、Pb-Ca-Sn合金における錫の含有量を多くする必要がある。通常、Pb-Ca-Sn合金の格子定数を4.9470 Å以下とするためには、錫含有量を2.3質量%より大きくすることが必要である。すなわち鉛に対する固溶限（2.5質量%程度）に近い量、

またはこれ以上の錫をPb-Ca-Sn合金に含ませることが必要である。しかし、錫は鉛に比べて非常に高価であるため、製造コストを低減する観点からは、Pb-Ca-Sn合金における錫含有量を可能な限り低減することが望ましい。

[0016] 錫含有量が2.3質量%以下であるPb-Ca-Sn合金の溶湯を用いる場合、連続スラブ鑄造により得られるPb-Ca-Sn合金のスラブを、多段圧延により圧延することにより、Pb-Ca-Sn合金の格子定数を4.9470 Å以下にまで小さくすることが可能となる。

[0017] Pb-Ca-Sn合金の格子定数が小さくなるのに伴い、ビッカース硬さ(HV)も大きくなる傾向がある。ビッカース硬さの向上は、正極格子の変形を抑制する。すなわち、正極格子を構成するPb-Ca-Sn合金の格子定数を小さくすることで、鉛蓄電池の充放電サイクルに伴う正極格子の腐食と変形が抑制される。Pb-Ca-Sn合金のビッカース硬さHvは、8以上であることが好ましく、10以上であることが更に好ましい。これにより、充放電サイクルに伴う正極格子の変形を抑制する効果が大きくなる。

[0018] Pb-Ca-Sn合金における錫含有量は1.6質量%より多いことが好ましく、1.7質量%以上であることが更に好ましく、1.8質量%以上であることがより好ましい。これにより、Pb-Ca-Sn合金の格子定数を4.9470 Å以下にすることが更に容易となる。一方、Pb-Ca-Sn合金における錫含有量は、2.3質量%以下であり、2.2質量%以下であることが好ましく、2.1質量%以下であることが更に好ましい。これにより、耐食性を維持しつつ、Pb-Ca-Sn合金の製造コストを、より安価にすることができる。なお、上記錫含有量の上限と下限は任意に組み合わせることができる。

[0019] Pb-Ca-Sn合金におけるカルシウム含有量は0.01質量%以上であることが好ましく、0.02質量%以上であることが更に好ましい。これにより、Pb-Ca-Sn合金の機械的強度を確保することが容易となる。一方、Pb-Ca-Sn合金におけるカルシウム含有量は0.10質量%以

下であり、0.07質量%以下であることが好ましい。これにより、Pb-Ca-Sn合金の耐食性を向上させ易くなる。なお、上記カルシウム含有量の上限と下限は任意に組み合わせることができる。

[0020] Pb-Ca-Sn合金は、鉛、カルシウムおよび錫の他に、微量の第三元素を含んでもよい。ただし、第三元素の含有量は、0.01質量%以下であることが望ましく、0.005質量%以下であることが更に望ましい。第三元素としては、ビスマス、銀、バリウム、アルミニウムなどを挙げることができる。これらはPb-Ca-Sn合金に単独で含まれてもよく、複数種の組み合わせで含まれてもよい。なお、自己放電を抑制する観点から、Pb-Ca-Sn合金は実質的にアンチモン（Sb）を含まないことが望ましく、Pb-Ca-Sn合金中のアンチモン含有量は、0.001質量%以下であることが望ましい。

[0021] 正極格子は、必要に応じて、組成の異なる複数の鉛合金層を有してもよい。例えば、正極格子の正極活物質を保持する部分には、正極活物質の劣化を抑制する観点から、微量のSbを含む鉛合金層を形成してもよい。ただし、正極格子の97.5質量%以上は、カルシウム含有量が0.10質量%以下であり、錫含有量が2.3質量%以下であり、格子定数が4.947 Å以下のPb-Ca-Sn合金であることが望ましい。

[0022] 以下に、図面を参照しながら、本発明の実施形態についてより詳細に説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池の一部切り欠き斜視図である。鉛蓄電池1は、極板群11と、図示しない電解液とを含み、これらは電槽12に收容されている。電槽12は、隔壁13により複数のセル室14に仕切られており、各セル室14には極板群11が1つずつ収納され、電解液も收容されている。極板群11は、複数枚の正極板2および負極板3を、セパレータ4を介して積層することにより構成されている。

[0023] (正極板)

図2は、正極板2の正面図である。正極板2は、耳22を有する正極格子

21と、正極格子21に保持された正極活物質層（または正極合剤層）24とを含む。正極板2は、耳22を介して、正極接続部材10に接続されている。正極接続部材10は、正極格子21の耳22に接続された正極棚6、および正極棚6に設けられた正極接続体8または正極柱を含む。正極格子21は、Pb-Ca-Sn合金により形成されており、正極活物質層24を保持するエキスパンド網目25、エキスパンド網目25の上端部に設けられた枠骨23、および枠骨23に接続された耳22を具備するエキスパンド格子である。

[0024] 正極活物質としては、酸化鉛（ PbO_2 ）が使用される。正極板2を作製する際には、正極活物質としての酸化鉛を含む鉛粉末を用いてもよい。正極合剤は、正極活物質に加え、導電剤（カーボンブラックなどの導電性の炭素質材料など）および／または結着剤（ポリマーなど）を含んでもよい。正極合剤は、必要に応じて公知の添加剤を含んでもよい。

[0025] 正極板2は、正極格子に、正極ペースト（正極活物質を含むペーストまたは正極合剤ペースト）を充填または塗布し、乾燥することにより未化成の正極板2を作製し、さらに化成処理することにより形成できる。正極ペーストは、正極活物質または正極合剤に加え、分散媒としての硫酸および／または水などを含む。乾燥工程は、公知の条件下で行うことができる。

[0026] 化成処理は、鉛蓄電池の電槽内で、硫酸水溶液を含む電解液中に、いずれも化成前の正極板2および負極板3を浸漬させた状態で充電することにより行うことができる。化成処理は、必要に応じて、電池または極板群の組み立て前に行うこともできる。

[0027] （負極板）

図3は、負極板3の正面図である。正極板2と同様に、負極板3は、耳32を有する負極格子31と、負極格子31に保持された負極活物質層（または負極合剤層）34とを含む。負極板3は、耳32を介して、負極接続部材9に接続されている。負極接続部材9は、負極格子の耳32に接続された負極棚5と、負極棚5に設けられた負極柱7または負極接続体とを含む。負極

格子 31 は、負極活物質層 34 を保持するエキスパンド網目 35、エキスパンド網目 35 の上端部に設けられた枠骨 33、および枠骨 33 に接続された耳 32 を具備するエキスパンド格子である。

[0028] 負極活物質としては、鉛が使用される。負極板 3 を作製する際には、鉛粉末を用いることができ、鉛粉末は酸化鉛を含むものであってもよい。負極合剤は、防縮剤（リグニンおよび／または硫酸バリウムなど）、導電剤（カーボンプラックなどの導電性の炭素質材料など）、および／または結着剤（ポリマーなど）を含んでもよい。負極合剤は、必要に応じて、他の公知の添加剤を含んでもよい。負極板 3 は、正極板 2 の場合に準じて形成できる。

[0029] 負極格子は、鉛合金のシートをエキスパンド加工することにより得ることができる。ただし、負極格子を構成する鉛合金の格子定数は、特に限定されない。負極格子を構成する鉛合金におけるカルシウム含有量も特に限定されないが、例えば 0.01～0.10 質量%であり、もしくは 0.02～0.07 質量%である。負極格子を構成する鉛合金における錫含有量も特に限定されないが、例えば 0.2～0.6 質量%である。負極格子は、必要に応じて、組成の異なる複数の鉛合金層を有してもよい。

[0030] 図示例では、電槽 12 の一方の端部において、正極棚 6 に正極接続体 8 が接続されており、負極棚 5 には負極柱 7 が接続されている。電槽 12 の他方の端部では、正極棚 6 には正極柱が接続され、負極棚 5 には負極接続体が接続される。

[0031] 各セル室 14 内において、正極棚 6、負極棚 5、および極板群 11 の全体は、電解液に浸漬されている。電槽 12 の開口部には、正極端子 16 および負極端子 17 が設けられた蓋 15 が装着されている。正極接続体 8 は、隔壁 13 に設けられた透孔を介して隣接するセル室 14 内の極板群 11 の負極棚 5 に連設された負極接続体と接続されている。これにより、極板群 11 は隣接するセル室 14 内の極板群 11 と直列に接続されている。電槽 12 の一方の端部において、負極柱 7 は負極端子 17 に接続されており、他方の端部において、正極柱は正極端子 16 に接続されている。蓋 15 に設けられた注液

口には、電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気口を有する排気栓 18 が装着されている。

[0032] (セパレータ)

セパレータとしては、微多孔膜または繊維シート（またはマット）などが例示できる。微多孔膜または繊維シートを構成するポリマー材料としては、耐酸性を有するものが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンなどが例示できる。繊維シートは、ポリマー繊維（上記ポリマー材料で形成された繊維）、および／またはガラス繊維などの無機繊維で形成してもよい。セパレータは、必要に応じて、フィラーおよび／またはカーボンなどの添加剤を含んでもよい。

[0033] (電解液)

電解液は、硫酸水溶液を含む。電解液の密度は、例えば、 $1.1 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ であり、 $1.2 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.25 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。なお、本明細書中、電解液の密度とは、 20°C における密度であり、満充電状態の電池における電解液の密度が上記の範囲であることが望ましい。

[0034] 鉛蓄電池は、電槽内に、極板群および電解液を収容することにより作製できる。極板群は、複数の正極板と複数の負極板とを、これらの間にセパレータを介在させた状態で、正極板と負極板とが交互になるように重ね合わせることで作製できる。セパレータは、正極板と負極板との間に介在するように配置すればよく、袋状のセパレータを用いたり、シート状のセパレータを2つ折り（U字状）にして、一方の電極を挟み、他方の電極と重ね合わせたりしてもよい。電槽内には、複数の極板群を収容してもよい。

[0035] 次に、図4を参照しながら、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池用正極格子の製造方法について説明する。図4は、エキスパンド加工に供する鉛合金シートの製造プロセスの概略を示している。

[0036] 工程 (i)

まず、カルシウムおよび錫を含み、カルシウム含有量が0.10質量%以

下であり、錫含有量が2.3質量%以下である鉛合金の溶湯から、連続スラブ casting により鉛合金スラブを形成する。溶湯の鉛合金の組成は、所望の正極格子を構成するPb-Ca-Sn合金に応じて決定される。

[0037] 図4に示すように、鉛合金スラブは、鑄造装置50において連続的に製造される。鑄造装置50は、鉛合金の溶湯51を含む湯桶52と、湯桶52から溶湯51をホイール型鑄型54に供給するシュート53と、鑄型54の半周面に沿って鑄型54の回転方向に移動するスチールベルト55と、スチールベルト55を移動させる駆動ローラ56a、56b、56cとを具備する。鑄型54は、図中矢印Aの方向に回転する。鑄型54とスチールベルト55との間に介在する溶湯51は、鑄型54の周面で冷却され、凝固して、鉛合金スラブ58として鑄造装置50から連続的に搬出される。鉛合金スラブ58は、搬出の前後において、冷却装置57により更に冷却される。冷却装置57は、例えば冷却水を散布するシャワー装置である。鑄型54の周面の温度は、例えば95～115℃であり、鑄型54の回転速度は、例えば50～75秒/回転である。

[0038] 鑄型54に流される直前の溶湯の温度は、例えば350～370℃である。鑄型54から放たれ、冷却装置57に導入される前の鉛合金スラブ58の温度は、例えば165～185℃である。その後、冷却装置57により冷却された鉛合金スラブ58の温度は、例えば30～70℃である。すなわち、鉛合金は、300℃を大きく上回る温度から、1分前後の時間で室温付近にまで急激に冷却される。鉛合金スラブ58の厚みは、例えば5～20mm程度であり、8～13mmほどに設定することが望ましい。

[0039] 上記のように鉛合金を高温の溶湯から室温付近にまで急激に冷却することにより、鉛合金スラブ58の結晶子が小さくなり、鉛の結晶格子に錫が効率的に取り込まれるものと考えられる。これにより、圧延後の鉛合金シートにおける鉛合金の格子定数を、4.9470 Å以下にまで小さくすることができる。また、鉛合金が急冷されることで、高温の鉛合金と空気との接触時間が短くなるため、合金組織が均質になりやすい。このとき、鉛合金の冷却速

度は、 $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であることが好ましく、 $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であることが更に好ましい。なお、合金組織の均質性を高める観点から、鑄造装置50内を減圧したり、鑄造装置50内にアルゴン、窒素などの不活性ガスを導入したりしてもよい。

[0040] 工程 (ii)

次に、鉛合金スラブ58は、多段圧延により圧延され、鉛合金シートとして回収される。具体的には、図4に示すように、複数対の圧延ローラ61（第一ローラ61_{a1}, 61_{b1}、第二ローラ61_{a2}, 61_{b2}、・・・第nローラ61_{an}, 61_{bn}）を具備する多段圧延装置60を通過した後、所定厚みの鉛合金シート63として巻き取り装置70により回収される。鉛合金シート63は、回収前にトリミングカッタ62で所定幅に切断される。鉛合金シート63の厚みは、通常、 $0.5\text{ mm} \sim 1.5\text{ mm}$ 程度に設定される。

[0041] 一对のローラ61_{a_n}, 61_{b_n}を通過する毎の圧延率は、 $15 \sim 30\%$ であることが好ましい。ここで、圧延率は、下記式により求められる。

[0042] 圧延率 (%)

$$= (\text{圧延前の厚み } T_i - \text{圧延後の厚み } T_{i+1}) / (\text{圧延前の厚み } T_i) \times 100$$

[0043] また、複数対の圧延ローラ61の全てを通過した後の総圧延率は、 $60 \sim 95\%$ であることが好ましい。ここで、総圧延率は、下記式により求められる。なお、ローラの総数 (n) は $6 \sim 10$ 対とすることが望ましい。

[0044] 総圧延率 (%)

$$= (\text{鉛合金スラブの初期厚み } T_0 - \text{最終ローラ通過後の厚み } T_n) / (\text{初期厚み } T_0) \times 100$$

[0045] 工程 (iii)

次に、鉛合金シートをエキスパンド加工することで、正極格子（エキスパンド格子）が形成される。エキスパンド加工では、鉛合金シートに互いに平行な多数のスリットが千鳥状に入れられ、その後、切れ目が拡張される。これにより、鉛合金シートがメッシュ状に加工される。

[0046] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。ただし

、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0047] 《実施例 1》

(1) 正極板の作製

図 2 に示すような正極板 2 を以下の手順で作製した。

原料粉（鉛と鉛酸化物との混合物）と水と希硫酸（密度 1.40 g/cm^3 ）とを質量比 100 : 15 : 5 で混合することにより、正極ペーストを得た。

[0048] 下記条件で、上記の連続スラブ鑄造、多段圧延およびエキスパンド加工により、Pb-Ca-Sn 合金の正極格子を作製した。Pb-Ca-Sn 合金の錫含有量は 1.8 質量%、カルシウム含有量は 0.05 質量%に調整した。

[0049] <連続スラブ工程>

鑄型 54 の周面の温度：約 100°C

鑄型 54 の回転速度：55 秒/回転

鑄型 54 に放流される直前の溶湯温度： 360°C

冷却装置 57 に導入される前の鉛合金スラブ 58 の温度： 170°C

冷却装置 57 による冷却後の鉛合金スラブ 58 の温度： 50°C

鉛合金の冷却速度： 5°C/秒 以上

圧延前の鉛合金スラブ 58 の厚み：約 12 mm

[0050] <多段圧延工程>

圧延ローラ 61 の数 (n)：8 対

多段圧延後の鉛合金シート 63 の厚み：約 1 mm

一对のローラ 61 a_n, 61 b_nを通過する毎の平均的な圧延率：約 25 %

総圧延率：約 90 %

[0051] <エキスパンド工程>

鉛合金シート 63 の所定の箇所に、複数の平行なスリットを千鳥状に形成した後、スリットを展開してエキスパンド網目 25 を形成し、正極格子 21 を得た。なお、鉛合金シート 63 の一部にはエキスパンド加工を施さず、正

極格子 21 の耳 22 および枠骨 23 を形成した。

[0052] エキスパンド網目 25 に正極ペーストを充填し、熟成乾燥させ、未化成の正極板（縦：115 mm、横：137.5 mm）を得た。これを後述する電槽内で化成することにより、正極格子 21 に正極活物質層 24 が保持された正極板 2 を得た。

[0053] [評価 1]

（格子定数の測定）

多段圧延後の Pb-Ca-Sn 合金のシートを測定対象として、鉛合金の格子定数を X 線回折（XRD）により求めた。ここでは、XRD 装置測定装置として（株）リガク製の RINT-TTRII を用い、X 線源には、波長 0.154056 nm の CuK α 線を用いた。平行ビーム法により Pb-Ca-Sn 合金の $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ の範囲の XRD を測定し、NIST 標準物質（NIST 660b、LaB $_6$ ）を外部標準試料として角度補正を行い、鉛合金（立方晶系、空間群 Fm-3m）の（111）面、（200）面、（220）面、（311）面、（222）面、（400）面、（331）面、（420）面に帰属されるピークから最小二乗法により格子定数を求めた。

[0054] （ビッカース硬さの測定）

多段圧延後の Pb-Ca-Sn 合金のシートを測定対象として、JIS Z 2244 に準拠して、Pb-Ca-Sn 合金のビッカース硬さを求めた。ここでは、測定装置として（株）アカシ製の NVK-E を用いた。

[0055] <腐食量>

後述する評価 2 の寿命試験後、電池を分解し、正極板を水洗して硫酸分を除去した後、正極活物質を除去して正極格子のみとした。この正極格子を約 12 時間マンニトールのアルカリ溶液に浸して、正極格子の表面に存在する腐食層を除去した。寿命試験前後での重量変化から腐食量を算出した。

[0056] （2）負極板の作製

図 3 に示すような負極板 3 を以下の手順で作製した。

原料鉛粉、水、希硫酸（密度 1.40 g/cm³）、および防縮剤としてリ

グニンおよび硫酸バリウムを、導電材としてカーボンブラックを質量比 10 : 12 : 7.0 : 1.0 : 0.1 の割合で混合することにより、負極ペーストを得た。

[0057] 上記と同様の方法で、耳 32、枠骨 33 およびエキスパンド網目 35 を有する Pb-Ca-Sn 合金の負極格子 31 を作製した。Pb-Ca-Sn 合金の錫含有量は 0.25 質量%、カルシウム含有量は 0.07 質量%に調整した。

[0058] 負極格子 31 のエキスパンド網目に負極ペーストを充填し、上記と同様の方法により未化成の負極板（縦：115 mm、横 137.5 mm）を得た。これを後述する電槽内で化成することにより、負極格子 31 に負極活物質層 34 が保持された負極板 3 を得た。

[0059] (3) 鉛蓄電池の作製

図 1 に示すような鉛蓄電池 1 を下記の手順で作製した。

ポリエチレン製の微多孔膜からなる袋状セパレータ 4 に負極板 3 を収容した後、正極板 2 と負極板 3 とを交互に積層した。その後、正極格子 21 の耳 22 と正極接続部材 10（正極棚 6 と正極接続体 8 もしくは正極柱）とを溶接し、同様に、負極格子 31 の耳 32 と負極接続部材 9（負極棚 5 と負極接続体もしくは負極柱 7）とを溶接して、極板群 11 を形成した。

[0060] 次に、極板群 11 を、電槽 12 の隔壁 13 によって区画された 6 つのセル室 14 にそれぞれ 1 つずつ収納した。そして、正極棚 6 に連設された正極接続体 8 と、隣接する極板群 11 の負極棚 5 に連設された負極接続体とを接続し、隣接する極板群 11 同士を直列に接続した。なお、本実施例では、極板群間の接続は、隔壁 13 に設けられた透孔（図示せず）を介して行った。正極棚 6、正負極接続体および正負極柱には、アンチモン含有量 2.7 質量%、砒素含有量 0.27 質量%の鉛合金を用いた。負極棚 5 には、錫含有量 2.5 質量%の鉛合金を用いた。

[0061] 次に、電槽 12 の開口部に蓋 15 を装着するとともに、蓋 15 に設けられた正極端子 16 および負極端子 17 と、正極柱および負極柱 7 とを溶接した

。そして、蓋 15 に設けられた注液口より、電解液を所定量注液し、電槽内で化成を行った。その後、電解液の密度を調整して、出来上がり密度を 1.28 g/cm^3 とした。

[0062] 化成後、電池内部で発生したガスを電池外に排出するための排気口を有する排気栓 18 を注液口に装着し、JIS D5301 に規定する 55D23 (12V-48Ah) の鉛蓄電池を作製した。なお、出来上がり電池において、極板群 11、正極棚 6 および負極棚 5 の全体が、電解液に浸漬された状態であった。

[0063] [評価 2]

上記電池について、JIS D5301 に規定する軽負荷寿命試験を行った。ただし、便宜上、試験の雰囲気温度を 40°C 液相から 75°C 気相に変更し、充放電サイクルにおける 25A 放電の時間を 4 分から 1 分に変更した。

[0064] すなわち、 75°C 環境下において、試験電池を放電電流 25A で 1 分間放電し、その後、充電電圧 14.8V (最大充電電流 25A) で 10 分間充電する工程を繰り返した。この工程を 480 サイクル繰り返す毎に、放電電流 320A で 30 秒間放電した。そして、320A 放電の 30 秒目電圧が 7.2V にまで低下した時点のサイクル数を寿命回数とした。

[0065] 《実施例 2》

Pb-Ca-Sn 合金の錫含有量を 2.2 質量%に変更したこと以外、実施例 1 と同様に鉛蓄電池を作製し、評価した。

[0066] 《比較例 1》

鑄造の際に溶湯を徐冷 (冷却速度: $1^\circ\text{C}/\text{秒未満}$) して作製した鉛合金を、融点より低い温度で幅 12mm のスリットから押し出し、その後、鉛合金を多段圧延して鉛合金シートを形成し、その後、上記と同様にエキスパンド加工して、Pb-Ca-Sn 合金の正極格子を作製した。Pb-Ca-Sn 合金の錫含有量は 1.4 質量%、カルシウム含有量は 0.05 質量%に調整した。こうして得られた正極格子を用いたこと以外、実施例 1 と同様に鉛蓄電池を作製し、評価した。

[0067] 《比較例 2》

Pb-Ca-Sn合金の錫含有量を1.6質量%に変更したこと以外、比較例1と同様に鉛蓄電池を作製し、評価した。

[0068] 《比較例 3》

Pb-Ca-Sn合金の錫含有量を1.8質量%に変更したこと以外、比較例1と同様に鉛蓄電池を作製し、評価した。

[0069] 《比較例 4》

Pb-Ca-Sn合金の錫含有量を1.6質量%に変更したこと以外、実施例1と同様に鉛蓄電池を作製し、評価した。

結果を表1に示す。腐食量は、比較例4における腐食量を100とした場合の相対値として示した。

[0070] [表1]

	Sn (質量%)	格子定数 (Å)	HV	腐食量	寿命回数	備考
実施例 1	1.8	4.9469	12.2	33	5040	連続鑄造
実施例 2	2.2	4.9467	10.9	27	5520	連続鑄造
比較例 1	1.4	4.9492	5.7	208	3360	押し出し
比較例 2	1.6	4.9486	6.4	169	3600	押し出し
比較例 3	1.8	4.9483	7.0	161	3840	押し出し
比較例 4	1.6	4.9479	11.2	100	3840	連続鑄造

[0071] 表1の実施例1、2より、錫含有量が2.3質量%以下の鉛合金であっても、格子定数を4.9470Å以下とすることができ、耐腐食性が飛躍的に向上することが理解できる。一方、格子定数が4.9470Åを超える場合（比較例4）には、実施例1、2と同様の条件で連続スラブ鑄造と多段圧延工程を経た鉛合金であっても、耐食性が十分に向上しないことが理解できる。また、格子定数を4.9470Å以下とすることにより、ビッカース硬さHVも顕著に向上することが理解できる。

[0072] 押し出し成形を経た鉛合金を用いた比較例1～3では、いずれも格子定数が大きく、耐腐食性の実施例に比べて大きく劣っている。ここで、比較例1

～3の錫含有量と格子定数との関係を、実施例1、2および比較例4の場合とともに図5に示す。図5より、押し出し成形を経た鉛合金の場合、仮に錫含有量が2.3質量%を上回ったとしても、格子定数を4.9470 Å以下とすることが困難であることが理解できる。

[0073] また、連続スラブ鑄造と多段圧延工程を経た鉛合金の場合、錫含有量が1.6質量%を超える範囲で、格子定数の減少率が小さくなる傾向が見られる。以上より、1.6質量%より多く、かつ2.3質量%以下が、固溶限未満の錫の使用量で格子定数を小さくする最も効率的な範囲であるといえる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の実施形態に係る鉛蓄電池用正極格子は、耐腐食性に優れることから、高度なサイクル寿命が要求される用途に適しており、例えば車両用電源として好適である。

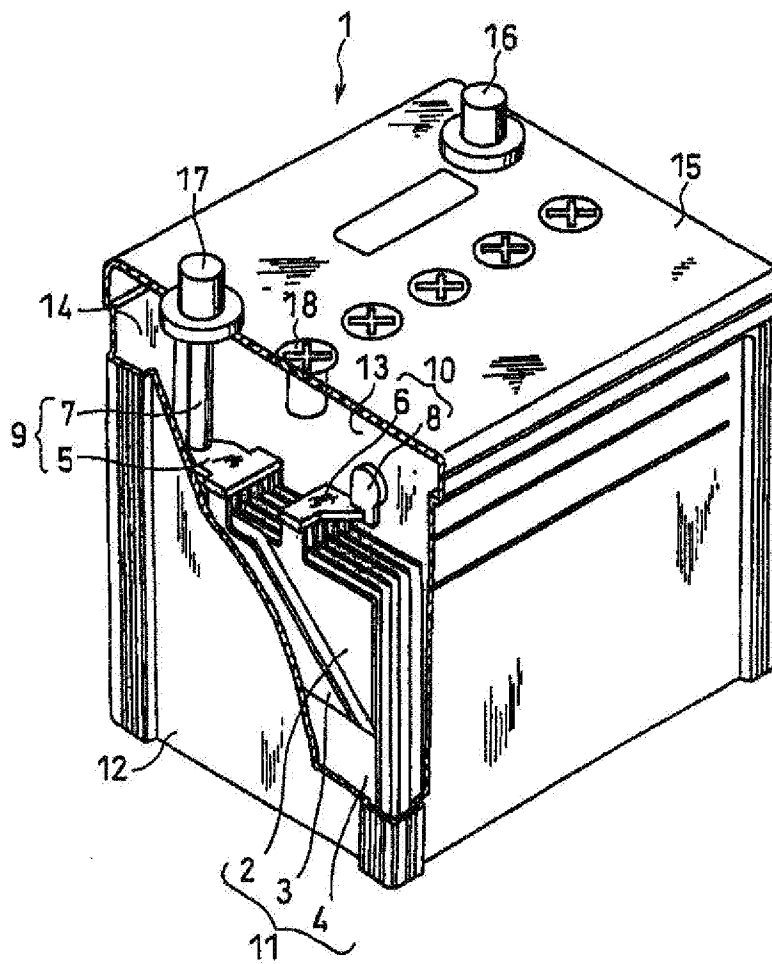
符号の説明

[0075] 1 鉛蓄電池、2 正極板、3 負極板、4 セパレータ、5 負極棚、6 正極棚、7 負極柱、8 正極接続体、9 負極接続部材、10 正極接続部材、11 極板群、12 電槽、13 隔壁、14 セル室、15 蓋、16 正極端子、17 負極端子、18 排気栓、21 正極格子、22 正極格子の耳、23 正極格子の枠骨、24 正極活物質層、25 正極格子のエキスパンド網目、31 負極格子、32 負極格子の耳、33 負極格子の枠骨、34 負極活物質層、35 負極格子のエキスパンド網目、50 鑄造装置、51 溶湯、52 湯桶、53 シュート、54 鑄型、55 スチールベルト、56 a, 56 b, 56 c 駆動ローラ、57 冷却装置、58 鉛合金スラブ、60 多段圧延装置、61 圧延ローラ、63 鉛合金シート、70 巻き取り装置、62 トリミングカッタ

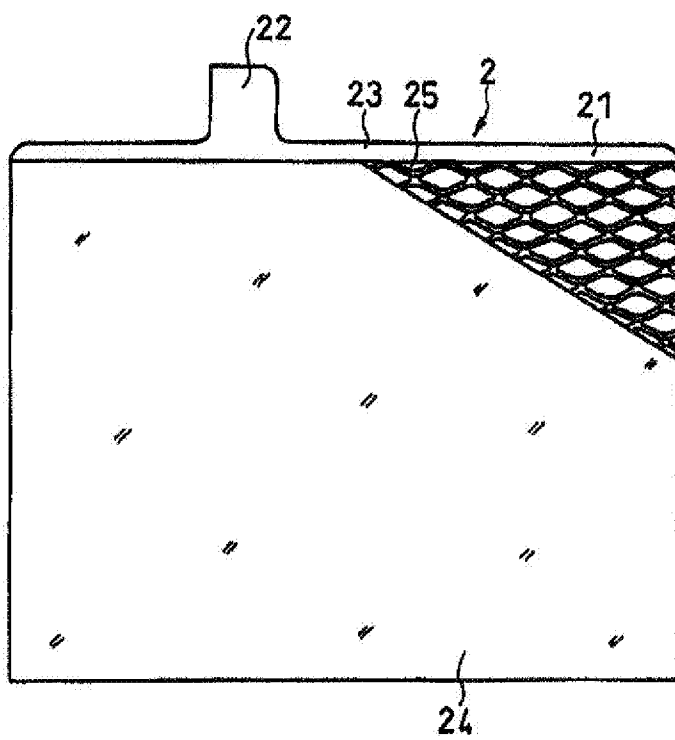
請求の範囲

- [請求項1] カルシウムおよび錫を含む鉛合金を含み、
 前記鉛合金における前記カルシウムの含有量が、0.10質量%以下であり、
 前記鉛合金における前記錫の含有量が、2.3質量%以下であり、
 前記鉛合金の格子定数が、 $4.9470\text{ \AA}$ 以下である、鉛蓄電池用正極格子。
- [請求項2] 前記鉛合金における前記錫の含有量が、1.6質量%を超える、請求項1に記載の鉛蓄電池用正極格子。
- [請求項3] 前記鉛合金のビッカース硬さが、8以上である、請求項1に記載の鉛蓄電池用正極格子。
- [請求項4] 正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、硫酸水溶液を含む電解液と、を含み、前記正極板は、請求項1に記載の正極格子を含む、鉛蓄電池。

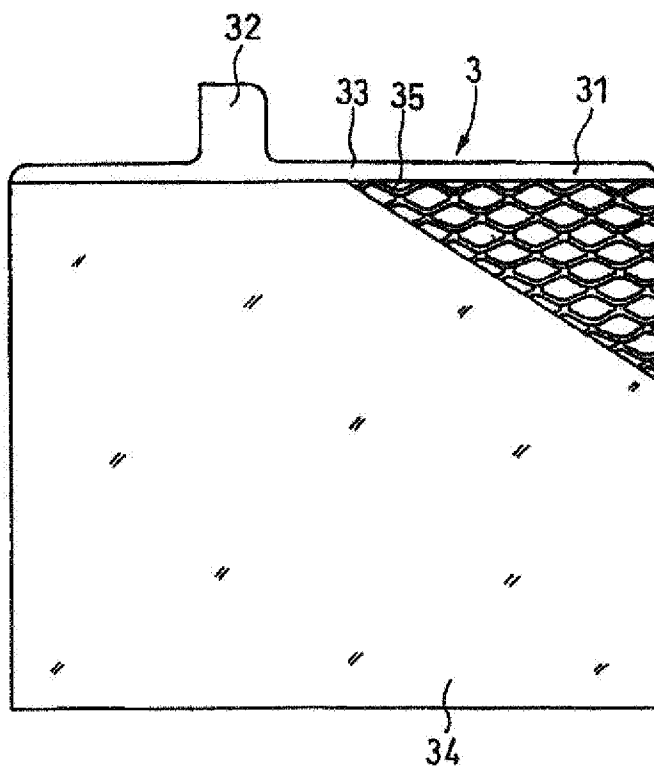
[図1]



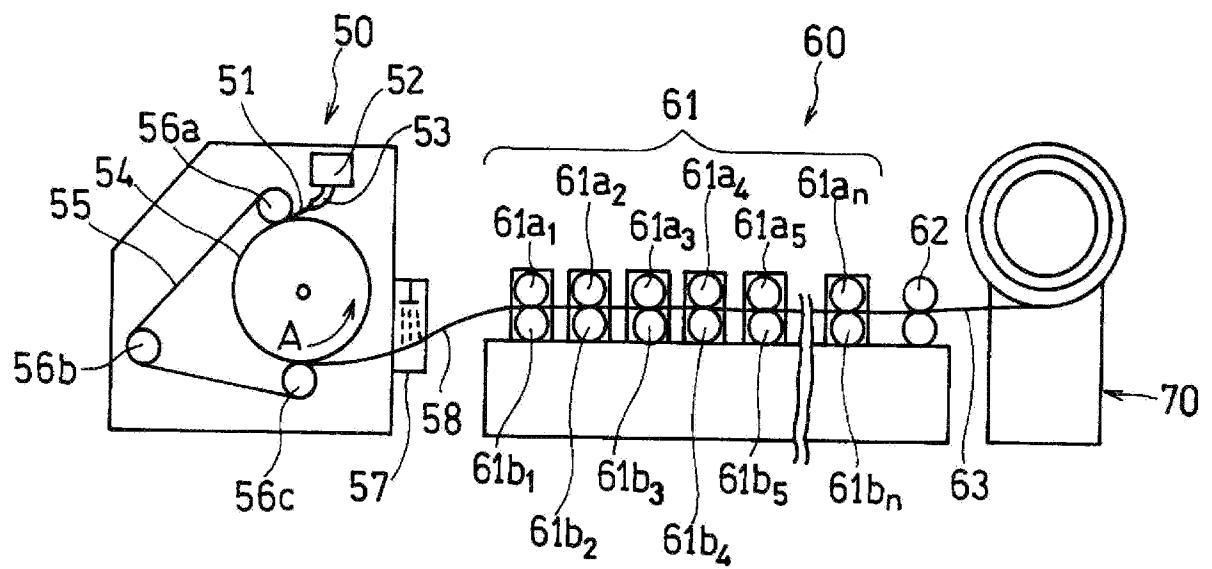
[図2]



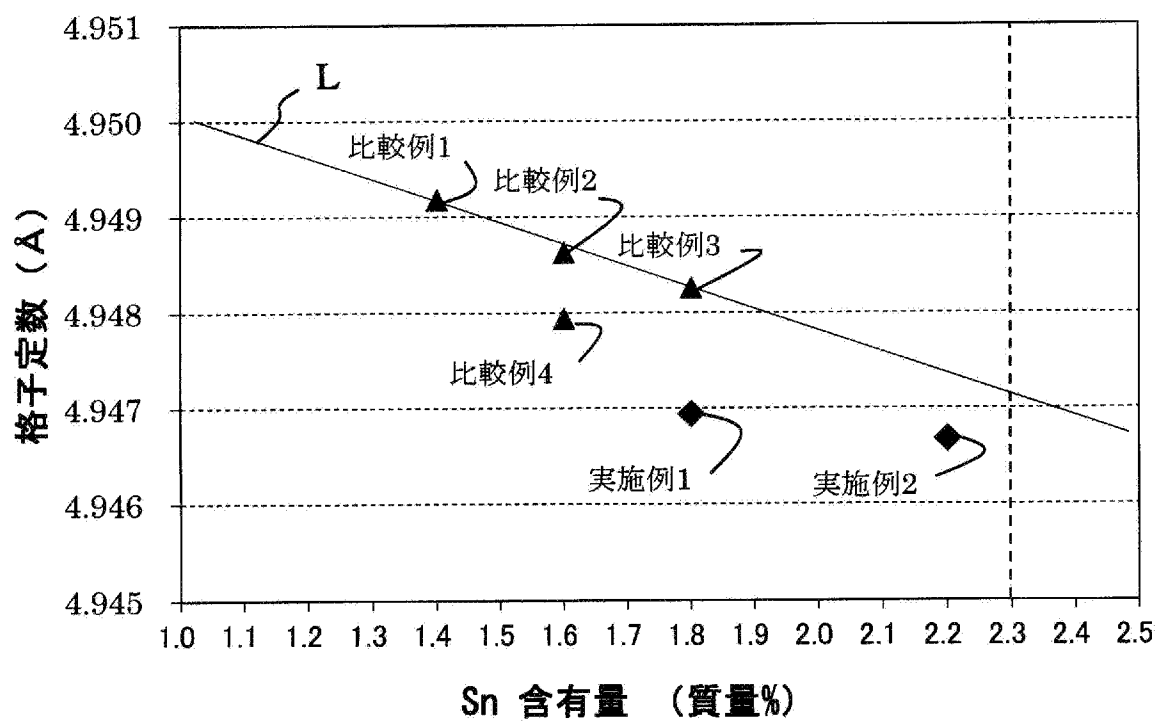
[図3]



[図4]



[図5]



Sn含有量と格子定数との関係

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/006316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/73(2006.01)i, C22C11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/73, C22C11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-110426 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 April 2001 (20.04.2001), claim 2; fig. 2 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-222662 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claim 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2013-122838 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), claim 1 (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March 2016 (02.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/006316

With respect to the invention in claims 1-4, a search was made only for the modes in which the lead alloy has a tin content higher than 1.6 mass%.

It is not considered in view of table 1 of the description, etc. that the modes in which the tin content is 1.6 mass% or less and which satisfy the requirements given in claims 1-4 are substantially disclosed in the description.

In view of the fact that the material composition of a current collector can greatly affect the properties of the battery as a whole, it would be unobvious at the time of the application that the problems of the present invention, including corrosion inhibition, are solved with the modes in which the tin content is 1.6% or less and which satisfy the requirements given in claims 1-4.

Meanwhile, even when the description is taken into account, it is not considered that production steps for a positive grid in which the tin content is 1.6 mass% or less and which satisfies the requirements given in claims 1-4 are substantially disclosed in the description. For producing a positive grid in which the tin content is 1.6 mass% or less and which satisfies the requirements given in claims 1-4, even a person skilled in the art needs undue trial and error. It would be hence difficult to practice such modes.

Therefore, with respect to the invention in claims 1-4, a search was made only for the modes in which the lead alloy has a tin content higher than 1.6 mass%.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/73(2006.01)i, C22C11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/73, C22C11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-110426 A (松下電器産業株式会社) 2001.04.20, 請求項2, 図2 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-222662 A (松下電器産業株式会社) 2002.08.09, 請求項1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2013-122838 A (古河電池株式会社) 2013.06.20, 請求項1 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

請求項 1-4 に係る発明について、鉛合金における錫の含有量が、1.6 質量%を超える態様のみを調査範囲とする。

錫が 1.6 質量%以下で、かつ請求項 1-4 に記載された条件を満たす態様については、明細書の表 1 などを考慮しても、明細書に実質的な開示がなされているとはいえない。そして、集電体における物質の組成が、電池全体の性質に多大な影響を及ぼし得ることを考慮すれば、錫が 1.6%以下であってかつ請求項 1-4 に記載された条件を満たす態様において、腐食抑制等の本願発明の課題が解決されることが、出願当初から自明であるともいえない。

また別途、明細書を考慮しても、錫が 1.6 質量%以下で、かつ請求項 1-4 に記載された条件を満たす正極格子の製造工程は実質的に明細書に開示されているとはいえず、錫が 1.6 質量%以下で、かつ請求項 1-4 に記載された条件を満たす正極格子を製造するには、当業者であっても過度の試行錯誤が必要になるため、そのような態様の実施は困難であるともいえる。

したがって、請求項 1-4 に係る発明について、鉛合金における錫の含有量が、1.6 質量%を超える態様のみを調査範囲とする。