

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6928608号
(P6928608)

(45) 発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 M 4/20 (2006.01)	HO 1 M	4/20	Z
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M	4/20	Q
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M	4/80	C
	HO 1 M	4/66	A

請求項の数 16 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2018-530598 (P2018-530598)	(73) 特許権者	315011773
(86) (22) 出願日	平成28年12月9日 (2016.12.9)		アークアクティブ リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-503043 (P2019-503043A)		ニュージーランド 8042 クライスト
(43) 公表日	平成31年1月31日 (2019.1.31)		チャーチ ホーンビー ウォータールー
(86) 国際出願番号	PCT/IB2016/057459		ロード 128
(87) 国際公開番号	W02017/098444	(74) 代理人	100094569
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		弁理士 田中 伸一郎
審査請求日	令和1年12月5日 (2019.12.5)	(74) 代理人	100088694
(31) 優先権主張番号	715083		弁理士 弟子丸 健
(32) 優先日	平成27年12月11日 (2015.12.11)	(74) 代理人	100103610
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ニュージーランド (NZ)		弁理士 ▲吉▼田 和彦
		(74) 代理人	100095898
			弁理士 松下 満
		(74) 代理人	100098475
			弁理士 倉澤 伊知郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鉛酸電池電極の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための方法であって、

繊維シート材料を、ペースト塗布ステージの制限された貼り付け区域を通して機械方向に移動すること、またはその逆に移動させることを含み、前記繊維シート材料は、前記繊維シート材料の主平面の長さ及び幅と前記繊維シート材料の前記主平面に対して垂直な厚さを有し、また、1%を超える固体体積分率又は最大100ミクロンの繊維間隔又はその両方を有し、

前記制限された貼り付け区域は、前記繊維シート材料の上の上面と、前記繊維シート材料の下の下面と、前記繊維シート材料の長さ方向の両縁部の左右側壁と、の間に画定され、前記上面、下面、及び左右側壁は前記機械方向に延び、前記ペースト塗布ステージが、前記制限された貼り付け区域内にペーストのペーストも含み、かつ、前記制限された貼り付け区域にペーストを連続的に供給し、一方で、前記制限された貼り付け区域内の前記ペーストを振動させ、

前記方法は、さらに、

前記振動するペーストが充満した前記制限された貼り付け区域を圧力下に維持し、かつ前記繊維材料に含浸するペーストが、前記繊維シート材料の前記長さ方向の縁部から漏出することを防止して、前記制限された貼り付け区域を移動する前記繊維材料の主表面を通して、かつ前記制限された貼り付け区域を移動する前記繊維シート材料の中へその厚さを

通して、前記ペーストを連続的に含浸させることを含む、方法。

【請求項 2】

前記制限された貼り付け区域の下面は、前記制限された貼り付け区域を通過して前記繊維シート材料を運ぶコンベアの表面を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記制限された貼り付け区域が、前記機械方向において減少する、前記繊維シート材料の平面に対して垂直な高さと、を有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記制限された貼り付け区域が、前記機械方向を横切る入口と、前記機械方向を横切るより小さいスロット形状の出口と、を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法

10

【請求項 5】

前記制限された貼り付け区域が、前記制限された貼り付け区域を通過して移動する前記ペーストを振動させる振動器によって、少なくとも部分的に画定される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

貼り付け中に、空気が前記制限された貼り付け区域を通過して移動する前記繊維シート材料内から逃げることを可能にすることを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法

【請求項 7】

前記制限された貼り付け区域を通過して移動する前記繊維シート材料を圧縮することを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 8】

前記繊維シート材料が、少なくとも 1 つの縁部に沿って、外部の電氣的接続のための金属ラグを備える、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記繊維シート材料の少なくとも 1 つの長さ方向に延在する電気伝導性ラグの両側で前記繊維シート材料を把持するように配設された駆動装置によって、前記ペースト塗布ステージを通して張力下で前記繊維材料を引き出すことを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記ペースト塗布ステージを通して前記繊維シート材料を引き出した後に、前記貼り付けられた繊維シート材料を切断して、多数の個別の電極要素を形成することと、前記貼り付けられた繊維シート材料を乾燥することと、任意のペーストの任意の導電性ラグをクリーニングすることと、任意の過剰なラグ材料の任意のラグをトリムもしくはスタンプすること、及び/または前記ラグから任意のラグ材料を切断することと、を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ペーストに超音波振動を受けさせることによって、前記制限された貼り付け区域を通過して移動する前記ペーストを振動させることも含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 12】

活性 Pb ペーストの粒子ペーストを繊維シート材料に含浸させるための機械であって、
前記繊維シート材料は、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、前記繊維シート材料の主平面の長さ及び幅と前記繊維シート材料の前記主平面に対して垂直な厚さとを有し、前記繊維シート材料は、また、1%を超える固体体積分率又は最大 100 ミクロンの繊維間間隔又はその両方を有し、

前記機械は、制限された区域に連続的に供給されるペーストを受容するために、その前記制限された区域を備えたペースト塗布ステージを備え、前記制限された貼り付け区域は、前記繊維シート材料の上の上面と、前記繊維シート材料の下の下面と、前記繊維シート

50

材料の長さ方向の両縁部の左右側壁と、の間に画定され、前記上面、下面、及び左右側壁は前記機械方向に延び、前記制限された貼り付け区域は、ペーストが、前記制限された貼り付け区域を通過して移動する前記繊維シート材料の前記長さ方向の縁部から漏出することを防止し、

前記機械は、さらに、

前記制限された区域を通して前記繊維シート材料を移動させるように配設された繊維材料供給システムと、

前記制限された区域内の前記ペーストを振動させるための振動器と、

前記振動するペーストに対する圧力を維持して、前記制限された区域を通過して移動する前記繊維シート材料の主表面を通して、かつ前記繊維シート材料の中へその厚さを通して、前記ペーストを連続的に含浸させるように配設された圧力供給部と、を備える、機械。

10

【請求項 1 3】

前記制限された貼り付け区域の下面は、前記制限された貼り付け区域を通過して前記繊維シート材料を運ぶコンベアの表面を含む、請求項 1 2 に記載の機械。

【請求項 1 4】

前記制限された貼り付け区域が、前記制限された貼り付け区域を通過して移動するペーストを振動させる前記振動器によって、少なくとも部分的に画定される、請求項 1 2 又は請求項 1 3 に記載の機械。

【請求項 1 5】

前記制限された貼り付け区域を通過して移動する前記繊維シート材料を圧縮するように配設された、請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の機械。

20

【請求項 1 6】

前記繊維シート材料の少なくとも 1 つの長さ方向に延在する導電性ラグの両側で前記繊維シート材料を把持し、かつ、前記ペースト塗布ステージを通して張力下で前記繊維シート材料を引き出すように配設された駆動装置を含む、請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の機械。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛酸電池の、特に、しかし排他的ではなく、ハイブリッド車両用の自動車用電池の製造または構築の際に使用するための繊維電極を貼り付けるための改善された方法及び装置を含む、鉛酸電池電極の製造に関する。

30

【背景技術】

【0002】

鉛酸電池の電極には、炭素繊維材料等の導電性または非導電性であり得る繊維材料を使用することができる。本出願人の国際特許出願公開第 WO 2 0 1 1 / 0 7 8 7 0 7 号及び同第 WO 2 0 1 3 / 1 3 3 7 2 4 号は、電流コレクタとして、狭い繊維間隔及び改善された電池性能を有する炭素繊維材料等の導電性繊維材料を含む Pb 酸電池を開示する。

【0003】

電極の製造中に炭素繊維材料を貼り付けることは困難であり得る。ペーストは、材料に十分に浸透することができず、不十分な電池性能をもたらす。

40

【0004】

また、導電性であるか非導電性であるかにかかわらず、繊維電極を備える鉛酸電池の大量製造のための技術も必要とされている。

【0005】

米国特許第 5, 1 6 0, 6 5 9 号は、電極体の中へ活性材料ペーストを挿入するための振動 - 浸透プロセスを開示している。

【0006】

本出願人の国際特許出願公開第 WO 2 0 1 4 / 0 4 6 5 5 6 号は、電気伝導性ラグ材料を繊維材料に加圧含浸させることによって、マイクロスケール電気伝導性繊維材料電極要

50

素への電氣的接続を形成する方法を開示し、また、電極要素の外部接続用ラグを提供する。

【0007】

約10mm/秒以上の製造速度で連続的に（または半連続的に）、約100ミクロン以下の繊維間間隔を有する電極繊維材料に活性ペーストを含浸させることは、問題を含み得る。これは特に、ペーストが比較的高い降伏応力を有する場合にあてはまり、これは、繊維材料にペーストを含浸させるために打ち勝たなければならない。

【0008】

本出願人の国際特許出願公開第WO2014/046556号は、電気伝導性ラグ材料を繊維材料に加圧含浸させることによって、マイクロスケール電気伝導性繊維材料電極要素への電氣的接続を形成する方法を開示し、また、電極要素の外部接続用ラグを提供する。

10

【0009】

約10mm/秒以上の製造速度で連続的に（または半連続的に）、約100ミクロン以下の繊維間間隔を有する電極繊維材料に活性ペーストを含浸させることは、問題を含み得る。これは特に、ペーストが比較的高い降伏応力を有する場合にあてはまり、これは、繊維材料にペーストを含浸させるために打ち勝たなければならない。

【発明の概要】

【0010】

本発明の少なくともいくつかの実施形態の目的は、繊維電極を備えるPb酸電池、特に、必ずしも排他的ではないが、ハイブリッド車両で使用するためのPb酸電池の製造に使用するための改善または少なくとも代替物を提供することである。

20

【0011】

電極貼り付け方法

広義には、1つの態様において、本発明は、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための方法を含むことができ、該方法は、ペースト塗布ステージの制限された貼り付け区域を通して、最大100ミクロンの繊維間間隔を有する繊維材料を移動させること、またはその逆に移動させることであって、制限された貼り付け区域内にPbベースの粒子ペーストも含み、一方で、制限された貼り付け区域内のペーストを振動させる、移動させることと、振動ペーストに対する圧力を維持して、移動する繊維材料の主表面を通して、かつ繊維材料の中へ該繊維材料を通して、ペーストを連続的に含浸させることと、を含む。

30

【0012】

広義には、別の態様において、本発明は、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための方法を含むことができ、該方法は、ペースト塗布ステージの制限された貼り付け区域を通して、1%を超える固体体積分率を有する繊維材料を移動させること、またはその逆に移動させることであって、制限された貼り付け区域内にPbベースの粒子ペーストも含み、一方で、制限された貼り付け区域内のペーストを振動させる、移動させることと、振動ペーストに対する圧力を維持して、移動する繊維材料の主表面を通して、かつ繊維材料の中へ該繊維材料を通して、ペーストを連続的に含浸させることとを含む。

40

【0013】

いくつかの実施形態において、本方法は、ペースト塗布ステージの制限された貼り付け区域にペーストを連続的に供給し、ペースト供給部を通して、振動するペーストに対して圧力を印加することを含む。

【0014】

いくつかの実施形態において、固体体積分率は、2%より大きく、3%より大きく、4%より大きく、または5%より大きくすることができる。

【0015】

いくつかの実施形態において、本方法は、繊維材料とペースト塗布ステージとの相対移

50

動の方向（機械方向）における長さ、及び相対移動の方向において減少する、相対移動の方向を横切る断面積を有する、ペースト塗布ステージの制限された貼り付け区域を備える。制限された貼り付け区域は、機械方向の長さ、機械方向を横切る幅と、機械方向において減少する、繊維材料の平面に対して垂直な高さとを有することができる。制限された貼り付け区域は、機械方向を横切る入口と、機械方向を横切るより小さいスロット形状の出口とを有することができる。

【0016】

いくつかの実施形態において、繊維材料は、少なくとも0.5mmの厚さを有し、少なくとも0.01メートル/秒の速度でペースト塗布ステージを過ぎて繊維材料を移動させることを含む。

10

【0017】

いくつかの実施形態において、ペーストは、約5～約500Paの範囲の降伏応力、及び/または約0.1～約5Pa・sの範囲の塑性粘性を有する。

【0018】

典型的に、本方法は、貼り付け中に、空気が繊維材料内から逃げることを可能にする。

【0019】

いくつかの実施形態において、本方法は、繊維材料を圧縮し、一方で、繊維材料を含浸させることを含む。

【0020】

本方法は、ペーストに対する繊維の流れ抵抗、ペーストに対する繊維上の摩擦流れ抵抗、及びペーストの表面張力に打ち勝つように、ペーストに十分な圧力を受けさせることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、0kPaを超える、好ましくは少なくとも0.2kPaのゲージ圧力を受けさせることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、最大100kPaのゲージ圧力を受けさせることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、0.2kPa～100kPaの範囲の圧力を受けさせることを含む。

20

【0021】

いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに超音波振動を受けさせることによって、ペーストを振動させることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、5～500kHzの範囲の周波数の振動、及びPb粒子ペーストの少なくとも250W/kgの電力を受けさせることを含む。

30

【0022】

典型的に、本方法は、ペースト塗布ステージを過ぎて繊維材料の連続長さを移動させることを含む。「移動」は、実質的に一定の速度または段階的のいずれかで繊維材料を移動させることを含むことができる。

【0023】

いくつかの実施形態において、本方法は、繊維材料の少なくとも1つの長さ方向に延在する電気伝導性ラグの両側で繊維材料を把持するように配設された駆動装置によって、ペースト塗布ステージを過ぎて張力下で繊維材料を引き出すことを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、繊維材料がペーストと接触する前に、繊維材料の長さに沿って、繊維材料よりも高い機械方向における引張強度の電気伝導性ラグを繊維材料内に形成することを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペースト塗布ステージを通して繊維材料を引き出した後に、任意の順序で、貼り付けられた繊維材料を切断して、多数の個別の電極要素を形成するプロセス、貼り付けられた繊維材料を乾燥するプロセス、任意のペーストの任意のラグをクリーニングするプロセス、貼り付けられた繊維材料を、所望の電極厚さまで及び/もしくはオーバーペーストの所望の厚さまで掻き取る、及び/もしくは圧延するプロセス、貼り付けられた繊維材料にオーバーペーストを追加するプロセス、ならびに/または任意の過剰なラグ材料の任意のラグをトリムもしくはスタンプする、及び/もしくはラグから任意のラグ材料を切断するプロセス、のうちの任意の1つ以上を含む。

40

50

【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態において、ペーストは、約 5 ~ 約 5 0 0 P a の範囲の降伏応力及び / または約 0 . 1 ~ 約 5 P a ・ s の範囲の塑性粘性を有する。

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態において、繊維材料は、電気伝導性である。いくつかの実施形態において、繊維材料は、非導電性とすることができる。いくつかの実施形態において、繊維材料は、不織布材料を含む。いくつかの実施形態において、繊維材料は、炭素繊維材料を含む。いくつかの実施形態において、繊維材料は、酸化したポリアクリロニトリル (P A N) 布地 (O P F) を含む。いくつかの実施形態において、繊維材料は、ガラス繊維を含む。いくつかの実施形態において、繊維材料は、シリコン繊維材料を含む。

10

【 0 0 2 6 】

ペーストはまた、水、酸、及び / またはアルコール等の流体を含む。いくつかの実施形態において、酸は、希硫酸である。いくつかの実施形態において、アルコールは、エタノールである。

【 0 0 2 7 】

いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストを乾燥するまたはペーストを乾燥する前に、繊維材料の上面及び下面からペーストを除去することを含む。

【 0 0 2 8 】

本方法は、繊維材料を、張力下で、好ましくは繊維材料の引張強度未満で、例えば、少なくとも約 2 0 k N / m²、または少なくとも約 3 0 k N / m²、または少なくとも約 4 0 k N / m²、または少なくとも約 5 0 k N / m²、または少なくとも約 6 0 k N / m² の張力で維持し、一方で、繊維材料とペーストとを接触させることを含むことができる。張力は、機械方向において、または機械方向に対して実質的に垂直に (繊維材料の長さに沿って)、または両方の方向において、布地の幅を横切って測定することができる。本方法は、少なくとも約 5 m m / 秒、または少なくとも約 1 0 m m / 秒、または少なくとも約 1 5 m m / 秒の速度で、ペーストを通して繊維材料を移動させることを含むことができる。

20

【 0 0 2 9 】

電極貼り付け機械

広義には、さらなる態様において、本発明は、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に P b ベースの粒子を含む活性ペーストを含浸させるための機械を備え、該機械は、その制限された貼り付け区域を備えるペースト塗布ステージと、制限された区域を通して繊維材料を移動させるように配設された繊維材料供給システムと、制限された体積のペーストを振動させるため振動器と、振動するペーストに対する圧力を維持して、移動する繊維材料の主表面を通して、かつ繊維材料の中へ該繊維材料を通して、ペーストを連続的に含浸させるように配設された圧力供給部と、を備える。

30

【 0 0 3 0 】

いくつかの実施形態において、制限された体積のペースト塗布ステージは、繊維材料とペースト塗布ステージとの相対移動の方向 (機械方向) における長さ、及び相対移動の方向において減少する、相対移動の方向を横切る断面積を有する。いくつかの実施形態において、制限された貼り付け区域は、機械方向の長さ、機械方向を横切る幅と、機械方向において減少する、繊維材料の平面に対して垂直な高さを有する。いくつかの実施形態において、制限された貼り付け区域は、機械方向を横切る入口と、機械方向を横切るより小さいスロット形状の出口とを有する。

40

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態において、機械は、ペースト塗布ステージの制限された区域の中への繊維材料の入口において繊維材料を圧縮するように、繊維材料圧縮し、一方で、繊維材料を含浸させるように、及び / またはペースト塗布ステージの制限された区域からの繊維材料の出口において繊維材料を圧縮するように配設することができる。

【 0 0 3 2 】

貼り付けられた電極製品

50

本発明は、広義には、繊維材料として備える少なくとも1つの電極を含む鉛酸電池またはセルを備えることができ、該繊維材料は、完全に充填したときに、繊維材料の厚さを通して、ならびにその幅及び長さを横切って実質的に均一に分配された繊維材料の内部体積の少なくとも約 $1.8 \text{ g m} / \text{c m}^3$ の繊維材料に含浸される鉛（またはPb同等物）の質量負荷を含み、繊維材料の外面の主要面上のペーストの任意のスキン（すなわち、布地の上部に着座するペーストの層）の平均深さは、約1mm未満または約0.5mm未満である。

【0033】

好ましくは、繊維材料を通して実質的に均一に分配された繊維材料の内部体積の少なくとも約 $2.0 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $2.2 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $3 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または約 $1.8 \sim 5 \text{ g m} / \text{c m}^3$ の、または約 $2 \sim 4.5 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または約 $2.4 \sim 4 \text{ g m} / \text{c m}^3$ の鉛（またはPb同等物）の質量負荷が存在する。

【0034】

好ましくは、繊維材料の内部体積の 1 c m^3 あたりの鉛（またはPb同等物）の質量負荷の任意の変動は、50%未満、または30%未満、または20%未満である。

【0035】

好ましくは、繊維材料の1つまたは複数の表面内及び上に含浸されるペーストの（総容積の）約50%超、または約65%超、または約80%超が、繊維材料の内部体積にある。

【0036】

製造設備

本発明はまた、広義には、鉛酸電池またはセルの電極の製造において繊維材料にペーストを含浸させるための機械も備えることができ、該機械は、

- ・ペースト塗布ステージの中へ、及びそこから連続繊維材料を供給し、張力下で繊維材料を維持するための繊維材料供給システムと、
- ・ペーストに圧力を受けさせ、かつペーストを振動させて、繊維材料にペーストを含浸させるように配設されたペースト塗布ステージと、を備える。

【0037】

少なくともいくつかの実施形態において、繊維材料供給システムは、ドライバを備え、該ドライバは、張力下でペースト塗布ステージを通して機械方向に繊維材料を引き出すために、制限された貼り付け区域の出口側にあり、また、繊維材料の幅の半分未満の機械方向を横切る幅を有する繊維材料の少なくとも1つの長さ方向の部品に沿って、繊維材料の対向面に接触するように配設され、繊維材料の長さ方向の一部は、長さまたは機械方向において繊維材料の別の一部よりも高い引張強度を有する。

【0038】

少なくともいくつかの実施形態において、駆動装置は、例えば繊維材料の長さ方向の縁部またはその近くにおいて、繊維材料の少なくとも1つの長さ方向に延在する導電性ラグの両側で繊維材料を把持するように配設される。少なくともいくつかの実施形態において、駆動装置は、繊維材料の対向する長さ方向の縁部またはその近くにおいて、繊維材料の2つの長さ方向に延在する導電性ラグの両側で繊維材料を把持するように配設される。

【0039】

少なくともいくつかの実施形態において、貼り付け機械は、機械方向において、繊維材料の長さ方向の縁部またはその近くで、繊維材料の少なくとも1つの長さ方向に延在する電気伝導性ラグを形成するように配設されたラグ形成機械が先行する。少なくともいくつかの実施形態において、ラグ形成機械は、繊維材料の対向する長さ方向の縁部またはその近くにおいて、繊維材料に取り付けられた長さ方向に延在する導電性ラグを形成するように配設される。

【0040】

少なくともいくつかの実施形態において、貼り付け機械の後には、機械方向において、任意の順序で、貼り付けられた繊維材料を多数のより短い長さの貼り付けられた繊維材料

10

20

30

40

50

に切断するように配設された切断機械、貼り付けられた繊維材料を乾燥するように配設された、フラッシュ乾燥機等の乾燥機、任意のペーストの導電性ラグ区域をクリーニングするように配設されたクリーニングステージ、貼り付けられた繊維材料を、所望の電極厚さまで及び/またはオーバーペーストの所望の厚さまで掻き取ること、及び/または圧延すること、貼り付けられた繊維材料にオーバーペーストを追加すること、及び任意の過剰なラグ材料の任意のラグをトリムするように、及び/またはラグから任意のラグ材料を切断するように配設されたラグトリミング/スタンピング機械、のうちの任意の1つ以上が続く。

【0041】

本発明はまた、広義には、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための装置も備えることができ、該装置は、

・幅を低減したラグ区域部分において、繊維材料に接続された、機械方向において繊維材料よりも高い引張強度の導電性材料の長さを形成するように配設されたラグ形成機械を備え、その後には、機械方向において、

・ペースト塗布ステージを通して繊維材料の連続長さを引き出すことによって、繊維材料とペーストとを接触させることによって、また、同時に、繊維材料にペーストを含浸させるために、ペーストに、または繊維材料に、または両方に印加される圧力及び振動を受けさせることによって、繊維材料にペーストを連続的に含浸させるための機械が続く。

【0042】

少なくともいくつかの実施形態において、ラグ形成機械は、高強度材料の加圧含浸によって繊維材料に高強度材料の長さを形成するように、ならびに例えば繊維材料を加圧注入ステージに対して、またはその逆に移動させることによって、及び加圧注入ステージが、高強度材料を加圧含浸させ、一方で、繊維材料の中へ溶融させることによって、繊維材料の繊維を包囲及び/または浸透するように配設される。

【0043】

少なくともいくつかの実施形態において、ラグ形成機械は、ヒートシンクコンベア上で繊維材料を運ぶことによって、繊維材料を加圧注入ステージに対して、またはその逆に移動させるように配設される。

【0044】

少なくともいくつかの実施形態において、ラグ形成機械は、加圧注入ステージによって、繊維材料と加圧注入ステージとの相対移動中に、一連の加圧注入パルスによって、繊維材料に高強度材料を加圧含浸させるように配設され、よって、多数の加圧注入パルスが、高強度材料を繊維材料の異なる隣接部分に注入し、一方で、繊維材料に沿って高強度材料の連続長さを形成する。

【0045】

少なくともいくつかの実施形態において、ラグ形成機械は、繊維材料の長さ方向の縁部またはその近くにおいて、及び繊維材料の縁部を超える1つまたは複数のラグ延在部を有する、高強度材料の材料の長さを形成するように配設される。

【0046】

少なくともいくつかの実施形態において、貼り付け機械の後には、任意の順序で、高強度材料を横切ることを含む、貼り付けられた繊維材料を横切って切断して、それぞれが外部の電氣的接続のためのラグを有する、多数の個別の電極要素または電極要素の群を形成するように配設された切断ステージ、貼り付けられた繊維材料を乾燥するように配設されたフラッシュ乾燥機等の乾燥機、任意のペーストの導電性ラグをクリーニングするように配設されたクリーニングステージ、貼り付けられた繊維材料を、所望の電極厚さまで及び/またはオーバーペーストの所望の厚さまで掻き取る、及び/または圧延する、掻き取り及び/または圧延ステージ、貼り付けられた繊維材料にオーバーペーストを追加する、オーバーペーストステージ、及び任意の過剰なラグ材料の任意のラグをトリムもしくはスタンピングする、及び/もしくはラグから任意のラグ材料を切断する、トリミング/スタンピングステージ、のうちの任意の1つ以上が続く。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

本発明はまた、広義には、鉛酸電池またはセルの貼り付けられた電極を製造するための装置も含むことができ、該装置は、

- ・機械方向においてペースト塗布ステージを通して繊維材料の連続長さを引き出すことによって、繊維材料とペーストとを接触させることによって、また、同時に、繊維材料にペーストを含浸させるために、ペーストに加圧及び振動を受けさせることによって、繊維材料にペーストを連続的に含浸させるための機械を備え、その後には、機械方向において、
- ・貼り付けられた繊維材料を乾燥するように配設された乾燥機、及び/または貼り付けられた繊維材料を機械方向を横切って切断して、多数の個別の電極または貼り付けられた電極の群を形成するように配設された切断ステージが続く。

10

【 0 0 4 8 】

本発明はまた、広義には、鉛酸電池またはセルのための貼り付けられた電極を製造するための方法も含むことができ、該方法は、

- ・機械方向においてペースト塗布ステージを通して繊維材料の連続長さを引き出すことによって、繊維材料とペーストとを接触させることによって、また、同時に、繊維材料にペーストを含浸させるために、ペーストに加圧及び振動を受けさせることによって、活性材料のペーストを繊維材料に含浸させることを含み、その後
- ・貼り付けられた繊維材料を乾燥すること、及び/または貼り付けられた繊維材料を切断して、多数の個別の電極または電極の群を形成すること、が続き、
- ・任意に、任意の順序で、任意のペーストの導電性ラグをクリーニングすること、貼り付けられた繊維材料を、所望の電極厚さまで及び/またはオーバーペーストの所望の厚さまで掻き取ること、及び/または圧延すること、貼り付けられた繊維材料にオーバーペーストを追加すること、及び/または任意の過剰なラグ材料導電性ラグをトリム及び/またはスタンプすること、及び/またはラグから任意のラグ材料を切断すること、のうちの任意の1つ以上が続く。

20

【 0 0 4 9 】

定義

本明細書において、

- ・「ペースト」は、液体中に懸濁された微細固体の湿潤軟性混合物を意味し、これは、多くの場合、剪断低粘稠化流体である（ペーストがより活発に（より高い剪断速度で）ポンピングまたは攪拌されるときに、より低い有効粘性率で作用し、すなわち、比較的移動し易くなるが、これは、粒子間の弱い結合が壊され、次いで、再確立するまでに時間がかかるために生じ得る）。ペーストの実施形態は、クリーム状の粘稠性を有し得る。
- ・「活性材料」は、後で電池の形成充電中にPbに変換されるPbベースの粒子を含む材料を意味する。
- ・「移動」は、実質的に一定の速度または段階的のいずれかで（ペーストを通して繊維材料を、または繊維材料に対してペーストを）移動させることを含む。
- ・「制限された貼り付け区域」は、圧力下のペースト、及びペーストを通過して、またはペーストと一緒に移動する繊維材料の両方を含む区域を意味し、ペーストは、圧力下で該区域の中へ移動し、「制限された区域」は、類似の意味を有する。
- ・「ラグ」は、繊維電極の、または繊維電極内の活性材料ペーストの、または両方の外部の電氣的接続を可能にする、任意の電気伝導要素またはコネクタを意味する。
- ・「ラグ領域」及び「ラグ区域」は、互換的に使用され、同じ意味を有する。
- ・ラグに関連する「マトリックス」は、長さ、幅、及び深さを有する3次元構造のラグ区域に導電性または非導電性の繊維材料を封入するラグ材料を指す。
- ・「質量負荷」は、電極が乾燥しているときに測定される鉛またはPb同等物の質量負荷を意味する。
- ・本明細書において、「含む (comprising)」は、「少なくとも部分的に～からなる」を意味する。本明細書において、「含む (comprising)」という用語を含むそれぞれの記述を解釈する場合、その用語の前に記載された特徴以外の特徴も存在

30

40

50

し得る。「含む (comprise)」及び「含む (comprises)」などの関連用語も同様に解釈されるべきである。

本発明は、一例として、添付図面を参照しながらさらに説明される。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の電極ペースト含浸ステージの第1の実施形態を概略的に例示する図である。

【図2】図1の電極ペースト含浸ステージの実施形態の平面図である。

【図3】貼り付けるために打ち勝つべきマイクロスケール力を概略的に示す図である。

【図4】本発明の別の電極ペースト含浸ステージの第2の実施形態を概略的に例示する図である。

10

【図5】本発明の別の電極ペースト含浸ステージの第3の実施形態を概略的に例示する図である。

【図6】本発明のさらなる電極ペースト含浸ステージの第4の実施形態を概略的に例示する図である。

【図7】本発明の電極ペースト含浸方法の一実施形態によって達成される、材料の内部空隙を通じた良好なペースト分配を伴う、炭素繊維電極材料のストリップを通じた断面の2つの画像である。

【図8】厚いペーストスキンをその外面上に伴う、炭素繊維材料のストリップの画像である。

20

【図8a】炭素繊維を露出させるために厚いペーストスキンを部分的に除去した、炭素繊維材料のストリップの画像である。

【図8b】厚いペーストスキンが、ペーストが炭素繊維の内部に浸透することを防止している、図8Aに示される炭素繊維材料の端面像である。

【図9】1つの長さ方向の縁部に沿ってPbラグがその上に形成された、電極材料の長さの概略平面図である。

【図10】2つの長さ方向の縁部に沿ってPbラグがその上に形成された、電極材料電極の長さの概略平面図である。

【図11】2つの長さ方向の縁部に沿って、及び電極材料の長さを横切って横方向に間隔を置いてPbラグがその上に形成された、電極材料の長さの概略平面図である。

30

【図12】Pbラグストリップがその上に形成された、電極材料の一部分を拡大して概略的に示す図である。

【図13】ラグ形成機械の加圧注入ヘッドの下を通過する電極材料の概略断面図である。

【図14】ラグ形成機械の一実施形態の斜視図である。

【図15】図14のラグ形成機械の側面図である。

【図16】図14の線II~IIに沿った、ラグ形成機械の概略縦断面図である。

【図17】動作部品をより大きい尺度で示すために拡大した、図14の線II~IIに沿った拡大概略縦断面図である。

【図18】図14の線III~IIIに沿った、ラグ形成機械の側面図である。

【図19】動作部品をより大きい尺度で示すために拡大した、図14の線III~IIIに沿った拡大概略縦断面図である。

40

【図20】図17に類似するが、注入器ヘッドの代替の実施形態の拡大概略縦断面図である。

【図21】図19に類似するが、さらに拡大した注入器201/202の図20の代替の実施形態の注入器ヘッドの拡大概略縦断面図である。

【図22】製造ライン上を機械方向に移動する電極材料の連続供給の1つの長さ方向の縁部(複数可)に沿ったラグ形成、電極ペーストの電極材料の中への含浸、及び貼り付けられた電極材料の多数の個別に生成されたラグ付きの貼り付けられた電極への切断を含む、製造ラインの概略斜視図である。

【図23】ラグ付き電極の例示的な一実施形態の側面図である。

50

【図24】図23のラグ付き電極の概略断面図である。

【図25】図22の製造ライン（図1～図6の代替物）において使用することができる電極ペースト含浸ステージ（図1～図6と異なる）の別の実施形態を概略的に示す図である。

【図26】図26による電極ペースト含浸機械の一実施形態の斜視図である。

【図27】図27の線I～Iに沿った、図25の電極ペースト含浸機械の縦断面斜視図である。

【図28】図27の線I～Iに沿っているが、機械の上部であり、部品をより大きい尺度で示すために拡大した、垂直断面図である。

【図29】図29に類似するが、機械の外側部品を除去した、機械の上部の拡大斜視図である。

10

【図30】図26～図29の電極ペースト含浸機械の平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

電極の貼り付け

本明細書で説明されるような鉛酸電池電極の製造または構築において、ペースト塗布ステージの間に、繊維材料には、Pbベースの粒子ペーストを塗布している。好ましくは、ペーストは、鉛の酸化物（Pb及びPbO）と、水及び/または酸及び/またはアルコールから選択することができる流体との混合物を含む。好ましくは、ペーストは、鉛の酸化物（Pb及びPbO）と、硫酸を含み得る水との混合物を含む。この構築は、電極が電池に組み立てられているときに、ペースト中の酸または電解質中の酸が、セルの形成（隣接する粒子間の結合が生じる第1の充電及び放電サイクル）の間またはその前に、繊維材料内に含まれる鉛の酸化物と反応することを可能にし、電気伝導率及び活性表面積を増加させ、したがって、電池の容量を増加させる。いくつかの実施形態において、繊維材料は、少なくとも0.5mmの厚さを有する。ペースト塗布ステージの間、繊維材料は、少なくとも約5mm/秒または少なくとも約10mm/秒の速度で、ペースト塗布ステージを過ぎて、及び/またはそこを通過して移動する。いくつかの実施形態において、ペーストは、約5～約500Paの範囲の降伏応力、及び/または約0.1～約5Pa・sの範囲の塑性粘性を有する。

20

【0052】

典型的に、本方法は、貼り付け中に、空気が繊維材料内から逃げることを可能にする。

30

【0053】

いくつかの実施形態において、本方法は、繊維材料を圧縮し、一方で、繊維材料を含浸させることを含む。

【0054】

本方法は、ペーストに対する繊維上の摩擦流れ抵抗、及びペーストの表面張力に打ち勝つように、ペーストに十分な圧力を受けさせることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、0kPaを超える、好ましくは少なくとも0.2kPaのゲージ圧力を受けさせることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、最大100kPaのゲージ圧力を受けさせることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、0.2kPa～100kPaの範囲の圧力を受けさせることを含む。

40

【0055】

いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに超音波振動を受けさせることによって、ペーストを振動させることを含む。いくつかの実施形態において、本方法は、ペーストに、5～500kHzの範囲の周波数の超音波振動、及びPb粒子ペーストの少なくとも250W/kgの電力を受けさせることを含む。

【0056】

図3は、貼り付けるために打ち勝つことを必要とするマイクロスケール力を概略的に示す。本発明によれば、ペーストは、ペーストに圧力Pを受けさせて、ペーストを繊維材料

50

に押し込み、同時に、ペーストが繊維材料に入るときに、Vで示されるようにペーストを振動させて、ペーストの繊維材料への含浸を支援することによって、繊維材料に含浸される。振動は、ペーストを流動化することを助けることができ、圧力は、圧力下でペーストが繊維材料の中へ、及びマイクロスケール繊維材料の繊維の間を流れるように、ペーストに対する繊維の流動抵抗または抗力D、及びペーストの表面張力に打ち勝つのに十分でなければならない。

【0057】

図1は、本発明の電極ペースト含浸ステージの一実施形態を概略的に例示し、図2は、図1の電極ペースト含浸ステージの実施形態の平面図である。炭素繊維材料のような薄シート繊維材料4の連続長さは、実質的に一定の速度または段階的のいずれかで、例えば従動ローラ12によって引き出されることによって、矢印MDによって示される機械方向において、ペースト塗布ステージを過ぎて移動する。繊維材料は、平面プレート等の表面1の上を移動する。ペーストは、特に、機械方向を横切る繊維材料4の幅と少なくとも同程度の幅であるオリフィス6を備えるペースト送達出口5を通して、ペースト供給部(図示せず)から表面1の反対側の繊維材料4の上へ送達されるが、他の実施形態では、ペーストが繊維材料を横切ってわずかに広がることを可能にするように、わずかに狭い幅のものとする事ができる。機械方向において、ペースト送達出口5のすぐ前方には、下面8を有する振動器3がある。下面8は、繊維材料4を横切って延在し、また、示されるように、機械方向において繊維材料に向かって下方に角度をなす。制限された貼り付け区域は、振動器3の下側8と表面1との間で、オリフィス6の前方に画定される。機械方向における制限された貼り付け区域の断面積(示される実施形態では、ほぼ三角形の断面)は、示されるように、機械方向において減少する。代替的に述べれば、制限された貼り付け区域は、機械方向において減少する表面1/繊維材料4の平面に対して垂直な高さを有する。7で示されるような、振動器3の下側8の前方縁部と表面1の間には、ペースト送達オリフィス6での制限された貼り付け区域への入口よりも小さい、機械方向を横切るスロット形状の出口がある。このスロットは、存在し得る任意の過剰なペーストを除去するための、及び/もしくは出てくる布地の平面を横切る一様な表面を有する繊維材料を維持するための、スクレーパもしくはブレードまたは類似物を備えることができる。代替の一実施形態において、固定表面1は、例えばフレキシブルステンレス鋼メッシュベルトまたは穿孔フレキシブルステンレス鋼プレート等の不浸透性のベルトを備える移動コンベア、または類似物と交換することができる。

【0058】

使用中に、繊維材料4が機械方向において前方に移動するにつれて、矢印Pによって示されるように圧力下で移動するペーストは、オリフィス6から、振動器3の下面8とその下の表面1との間に画定された制限された貼り付け区域、ならびに制限された貼り付け区域の両側の右側壁及び左側壁の中へ圧力下で連続的に送達される。ペーストは、この制限された貼り付け区域内で維持されるペースト2の楔形状体に対する静圧力を維持する加圧下、例えばポンピング圧力下で送達され、これは、繊維材料にペーストを含浸させることを助ける。圧力を測定するための圧力トランスデューサを使用して、このポンプ圧力を監視することができる。同時に、振動器3が動作して、制限された貼り付け区域内のペーストを振動させ、これは、制限された貼り付け区域内のペーストを流動化させることを支援する。制限された貼り付け区域内のペースト2は、振動器3の下の制限された貼り付け区域を通過するにつれて、繊維材料4の中へ流れて含浸する。制限された貼り付け区域内のペーストは、圧力下で流れるペーストの本体と見なすことができ、さらに、振動によって流動化させることもでき、圧力は、繊維の流動抵抗に打ち勝つのに十分な静圧であり、よって、ペーストは、繊維材料の主表面の中へ流れ、そこを通してペーストを連続的に含浸させる。ペーストは、繊維材料の中へ全深さを通して含浸する。振動器3は、上で参照したように、超音波で、または適切な亜音速もしくは可聴周波数で動作することができる。

【0059】

図4は、表面/プレート1が、貼り付け区域においてペーストが繊維材料に入るときに

10

20

30

40

50

空気が繊維材料4内から逃げるためのはっきりした経路を提供する、有孔ベルトまたはプレートであることを除いて、図1及び図2の実施形態に類似する本発明の電極ペースト含浸ステージの第2の実施形態を示す。

【0060】

図5は、振動器3aがプレート1の下側に位置付けられる、別の電極ペースト含浸ステージの第3の実施形態を概略的に例示する。制限された貼り付け区域は、プレート1の上側の壁8aによって画定され、該壁は、繊維材料を横切って延在し、示されるように、機械方向においてプレート1に向かって下方に角度をなす。壁は、8bにおいて前進を続けて、繊維材料の幅を横切って、ペースト塗布ステージからの延在した貼り付け出口を画定し、これは、繊維材料がペースト塗布ステージを出るにつれて、貼り付けられた繊維材料の上面から任意の過剰なペーストを除去することを助けることができる。同じく図5において、繊維材料は、示されるように、ペースト入口オリフィス6の上側から制限された貼り付け区域に入り、そして、壁8aの下を、該壁に対して下行する。したがって、制限された貼り付け区域内で維持される静圧及び振動器3によるペーストの振動の効果は、ペーストを上方へ、繊維材料の中へ流れさせて、繊維材料を含浸させることである。

10

【0061】

図6は、ペーストが繊維材料に入るときに空気が繊維材料内から逃げるためのはっきりした経路を提供するように、壁8a及び8bが穿孔されていることを除いて、図5に類似する一実施形態を示す。

示された実施形態において、振動器の下側壁8または壁8aは、制限された貼り付け区域を画定するように機械方向において表面1に向かって下降する平坦な壁とすることができるが、代替の実施形態では、例えば、機械方向において制限された貼り付け区域を通して表面に向かって湾曲する、凸面壁等の湾曲壁とすることができる。

20

【0062】

駆動装置を有する繊維材料供給システムは、図1において説明される実施形態において、機械方向においてペースト機械の出口側のニップローラ12を示し、該ニップローラは、例えば張力下でペースト塗布ステージの内部を通して繊維材料を引き出すことによって移動するように提供される。一対のニップローラ12は、平面図において両側に提供され、ニップローラは、繊維材料の幅の狭い長さ方向の縁部に沿って、両側の繊維材料の表面の対向面に接触する。

30

【0063】

動作中に、ペーストは、ペースト供給ホッパまたはペースト製造ステージ等のペースト供給部から送達され、そこでは、ペーストが連続的に混合/生成され、そこからペースト塗布ステージに供給される。

【0064】

好ましくは、繊維が機械方向においてペースト塗布ステージを過ぎた所で引き出されている間に、繊維が機械方向において張設され、機械方向を横断する。

【0065】

振動の方向は、繊維材料の平面に対して垂直またはほぼ垂直であることが好ましい。典型的に、ペーストは、剪断移動し始めるために必要な降伏剪断応力を伴う、ピンガム塑性体として知られている特定の種類の剪断減粘性流体として振る舞い、また、移動するときに、剪断率の単位増加あたりの剪断応力の一定の増加を有する。この一定の増加は、塑性粘度として知られている。降伏応力は、5 ~ 500 Pa の範囲であり得、塑性粘度は、0.1 ~ 5 Pa · s の範囲であり得る。

40

【0066】

記述されているように、説明されるような振動と組み合わせたペーストを通る材料の速度は、ペーストを、材料内の孔の中等の材料繊維の間に、及び/または繊維の間に、好ましくは材料の厚さを通して完全に含浸させるが、材料の厚さの少なくとも50%、または材料の厚さの60%、または70%、または80%、または90%含浸させる。いくつかの実施形態において、好ましくは、ペーストの少なくとも約5 gm/cm³、または少な

50

くとも約 $4.5 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $3.5 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $3 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $2.5 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $2 \text{ g m} / \text{c m}^3$ 、または少なくとも約 $1.8 \text{ g m} / \text{c m}^3$ が、材料の体積の少なくとも70%にわたって、材料に含浸される（材料の外面の間に含まれる）。

【0067】

いくつかの実施形態において、材料とペーストとの接触時間は、0.1秒未満、または少なくとも0.1秒、または少なくとも約1秒、または少なくとも約5秒、または少なくとも約10秒、及び/または約30秒以下、または約60秒以下である。

繊維材料がペースト塗布ステージを出るとき、または出た後に、繊維材料の上部及び下部平面の両方からペーストを除去し、よって、貼り付けられた材料が所望の所定の厚さを有するように、1つもしくは複数のスクレーパ縁部、または1つもしくは複数のローラ、または1つもしくは複数のブレード（空気ブレード等）、または類似物が、開口の上側及び/または開口の下側を横切って提供される。いくつかの実施形態において、平面を通して貼り付けられる電極の厚さは、5mm未満、3mm未満、2.5mm未満、または2mm未満の厚さである。理想的には、掻き取りは、ペーストがまだ流体である貼り付け直後に生じる。いくつかの実施形態では、その後、貼り付けられた電極に対してオーバーペーストが提供される。

【0068】

貼り付けられた繊維材料の結果として生じる連続長さは、次いで、個別の電極または電極の群に切断することができる。

【0069】

機械は、Pb酸電池のための多数の貼り付けられた電極の大量製造を可能にすることができる。

【0070】

上で説明した実施形態において、繊維材料4は、貼り付け中に、機械方向において一定の速度で、表面1によってペースト塗布ステージに対して移動されるが、代替の実施形態において、機械は、段階的な移動によって動作させることができ、それぞれの段階において、（機械方向において）画定された長さの繊維材料が、制限された貼り付け区域へ進められ、次いで、機械の次の段階の前に、貼り付けの間一時中断し、次の段階では、材料のセグメントが、貼り付け区域を出て進み、次の画定された長さの繊維材料を貼り付け区域の中へ進み、そして、これを繰り返す。また、上で説明した実施形態において、繊維材料4は、表面1によってペースト塗布ステージに対して移動されるが、代替の実施形態において、ペースト塗布ステージは、ペースト塗布器が開始位置まで戻り、繊維材料の次のセグメントが段階的に進む前に、スイープ中にペーストを塗布する開始位置から終了位置まで、繊維材料の静止セグメントの上を移動させることができる。

【0071】

発明者は、約5mm/秒以上の製造速度で連続的に（または半連続的に）、約100ミクロン以下の繊維間隔を有する、または2%を超える固体体積分率を有するペーストを（導電性または非伝導性にかかわらず）繊維材料に含浸させることが問題を含み得ることを見出した。これは、特に、ペーストが、繊維の表面に及ぼされ得る、また、繊維材料にペーストを含浸させるために打ち勝たなければならない、約50kPa以上の降伏応力を有する場合にあてはまる。本発明の方法は、そのような製造速度を超えるそのような材料の貼り付けを可能にすることができる。また、本発明の少なくともいくつかの実施形態は、以下の追加的な課題を少なくとも改善することができる。

- ・繊維材料は、いくつかの事例において、炭素繊維材料とすることができ、これは、疎水性であり、少ないガス発生に寄与する低表面N及びO官能基を有するが、同時に、そのような疎水性炭素繊維材料によって遭遇する、製造速度における完全なペースト含浸の際により大きい困難を呈する。

- ・繊維材料は、他の事例において、親水性である炭素繊維材料とすることができ、これは、含浸時にペーストの脱水を伴わずに、製造速度で完全に含浸させることが困難であり得

10

20

30

40

50

る（水は含浸するが、固体物は、繊維材料の表面にとどまる）。記述されているように、発明者は、本発明が、ペーストの含浸中に、繊維材料によってペースト内の固体材料からの濾過を低減させること、または最小にすることができることを見出した。図8は、炭素繊維材料のストリップの画像であり、その外面には（望ましくない）厚いペーストスキンを有し、図7は、炭素繊維材料のストリップを通した断面の2つの画像を含み、本発明の少なくともいくつかの実施形態によって達成される、材料の内部空隙を通して良好なペーストの分配を有する。

・いくつかの事例において、ペーストは、約6%以下の酸含量を有し得、発明者は、そのように貼り付けられた電極を備える電池が、少ないガス発生及び良好なDCAの両方を呈し得るが、酸含量の増加が、特に疎水性炭素繊維に、ペーストを適切に含浸させる際の困難を増加させ得ることを見出した。これは、一部に過ぎないが、より高い含水量によって、ペーストにより高い流体粘稠性を与えて、繊維材料へのより高い酸性ペーストの含浸を容易にすることを助けることができる。しかしながら、そのようなペーストは、本発明の方法によって、製造速度においてより容易に含浸させることができる。

・本発明の少なくともいくつかの実施形態のさらなる利点 - 制限された貼り付け区域は、
 ・高速での貼り付けを可能にし、一方で、布地との相互作用が穏やかである。
 ・製造中のペーストの無駄がほとんどない。
 ・ペーストの計量が良好であり、布地内部の空隙を高い程度（>99%）で充填することにつながる。

・布地の表面には無視できるほどのペーストのスキンしか残らない。
 ・2.5 ~ 5.0 g/cm³のペースト密度で貼り付けることができ、繊維材料電極へのペーストの負荷の高い均一性をもたらす。
 ・ペーストがラグ材料に良好に接続されることを確実にする。

【0072】

要約すると、本発明の方法は、電池性能を最適化することを可能し得、一方で、大量製造における繊維材料へのペーストの含浸も容易にする。

【0073】

ペースト

ペーストは、Pbベースの粒子を含む。好ましい形態において、ペーストは、Pb及びPbOの粒子及び流体の混合物を含む。好ましい形態において、流体は、水であり、また、酸及び/またはアルコールを含むことができる。いくつかの実施形態において、酸は、希硫酸である。いくつかの他の実施形態において、アルコールは、エタノールである。代替的に、ペーストは、硫酸鉛（PbSO₄）粒子、及び水、酸（好ましくは希硫酸）またはアルコール（好ましくはエタノール）から選択される流体を含むことができる。いくつかの実施形態において、電極に含浸させるペーストは、ペーストの0重量% ~ 約6重量%、または0.25重量% ~ 約5.5重量%、または0.5重量% ~ 約5重量%、または0.75重量% ~ 約4.5重量%を構成する、水及び硫酸を含む。Pbベースの粒子は、繊維間の空間の中に容易に収まるほど十分小さい、10ミクロン以下の平均サイズを有してよい粉碎粒子または化学的に形成された粒子を含んでよい。

【0074】

ペーストは、任意に、カーボンブラック、硫酸バリウム、及び/またはリグノスルホネート等のエキスパンダ、等の他の添加物を含むこともできる。硫酸バリウムは、硫酸鉛結晶化のためのシード結晶として作用し、硫酸鉛反応への誘導を促す。エキスパンダは、陰極プレートにおける硫酸塩粒子の凝集を防止するのを補助し、例えば、放電中の硫酸鉛の固体塊の形成を回避する。例えば、エキスパンダは、含浸時に、ペーストの約0.05重量% ~ 約0.25重量%、または約0.10重量% ~ 0.2重量%、または約0.10重量% ~ 0.15重量%を構成することができる。

【0075】

ペーストは、重力下で水平面に円筒形状で配置したときに、流れる（倒れ込む）ことに対して十分に低い剪断強度を有することができる。十分な倒れ込みは、電極材料への含浸

時に、高さ30mm×直径30mmの円筒の顕著な倒れ込みの場合に視認される。好ましくは、ペーストは、クリーム状の粘稠性を有する。これは、電極への含浸時のペーストが約6重量%未満の硫酸を含む場合に達成されることが見出された。

【0076】

電極繊維材料

繊維材料は、電気伝導性または非導電性とすることができる。繊維材料は、織布材料（縦糸及び横糸繊維の交差で構成される）、編まれた材料、または流体交絡した材料等の不織布材料、及び/またはニードルパンチしたフェルト材料等のフェルト材料とすることができる。材料は、典型的に、約100ミクロン未満または約50ミクロン未満の平均繊維間隔を有する。材料は、電極 $10^3 \sim 10^6 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ の単位体積あたりの繊維の円筒面の量を有することができる。繊維の直径は、約1ミクロン～約30ミクロン、約4ミクロン～約20ミクロン、約5ミクロン～約15ミクロンの範囲であり得る。含浸されてない繊維材料の空隙率は、例えば少なくとも約95%、例えば約96%、または例えば約97%、または例えば約98%、または例えば約99%とすることができる。典型的に、繊維材料は、材料の主平面における長さ及び幅寸法、ならびに該材料の主平面に対して垂直な平均厚さを有し、該平均厚さは、例えば約0.2mmもしくは約1mm、及び/または5mm未満、または3mm未満、または2mm未満とすることができる。フェルトまたは他の不織布平面電極材料は、例えば2.5mm以下等の、非常に薄い厚さに生成することができる。少なくともいくつかの実施形態において、繊維材料は、2cmを超える範囲の平均長さのフィラメントを備える。

【0077】

繊維材料は、電極の任意の平面内の寸法よりも約10、20、50、または100倍のような何倍も小さいような（電極の長さ及び幅に対して横方向または平面寸法内の）厚さを有することができる。厚さは、例えば、約5mm未満、または約3mm未満、または約2mm未満、または約1mm未満、または約0.2mm未満であり得る。電極の平面内の長さ及び幅の寸法の各々は、例えば、約50mmまたは約100mmよりも大きくすることができる。このような電極は、薄い厚さを有する平面形状を有する。好ましい形態では、電極は、実質的に平面であり、また、電極の少なくとも1つの縁部に沿った外部接続のための金属ラグから、例えば、約1000mm以下、または約800mm未満、または約600mm未満、または約500mm未満、または約200mm未満、または約150mm未満、または約100mm未満、または約70mm未満、または約50mm未満、または約30mm未満（例えば、マクロスケール電流コレクタの有無にかかわらず）の寸法を有する。あるいは、このような平面形状は、例えば、円筒形電極に形成されてもよい。

【0078】

繊維材料は、炭素繊維材料等の、及び織布、または編んだ、または不織布、または流体交絡した、またはフェルト化した布地、またはニードルフェルト化した布地等の酸性の電池環境に耐えられる任意の繊維材料、ならびに、例えば酸化ポリアクリロニトリル（PAN）繊維（OPF）、またはガラス繊維、またはシリコンベースの繊維材料等の、酸電池環境において存続することができる任意の繊維材料で構成することができる。繊維、例えば炭素繊維は、典型的に、織布のための多繊維であるが、単繊維であってもよい。ランダムな繊維の交絡及び交差を有する不織布材料は、縦糸及び横糸繊維の直角での規則的な交差による織布材料よりも有利であり得る。適切な炭素繊維材料は、レーヨン、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、またはピッチ材料もしくはリグニンを含むことができ、またはこれらから導出することができる。バルク材料の平均深さは、少なくとも0.2ミリメートルまたは少なくとも1ミリメートルとすることができる。繊維の少なくとも大部分は、約20ミクロン未満、または約10ミクロン未満の平均繊維直径を有する。

【0079】

電流コレクタ材料及びその繊維は、可撓性とすることができ、電池サイクル中に、繊維材料に付着した活性材料の体積変化に適應することを助け、また、マイクロスケール繊維は、活性材料を補強することができ、両方の特性が、使用中に電極から活性材料が離脱す

ること（「シェディング（shedding）」）を低減させることを助ける。

【0080】

連続製造

図22を参照すると、記述されているように、多数の電極の高速大量製造を可能にするために、連続製造過程において、説明されるように、ペースト塗布ステージを過ぎた所で繊維材料の連続繊維長さ材料を引き出し、そして、制限区域内でペーストに加圧及び振動を受けさせることによって、繊維材料を活性ペーストと接触させることを行って、ペーストによる繊維材料の含浸を支援することができ、また、貼り付ける前に、例えば繊維材料の一方または両方の長さ方向の縁部またはその近くにおいて、及び好ましくは、繊維材料の縁部を超える1つまたは複数のラグ延在部を伴って、繊維材料の長さに沿って、繊維材料よりも高い機械方向における引張強度のラグを繊維材料内に形成することによって、先行させることができる。ラグ形成は、貼り付けの直前に生じさせることができ、または代替的に、例えば、ラグを繊維材料に形成させた後に、繊維材料を圧延し、保管することができ、さらには、貼り付けのために、異なる場所に輸送することができる。また、ラグ形成及び貼り付けの後に、次いで、貼り付けられた繊維を乾燥プロセスまたは類似物の後に切断して、それぞれが電極要素の外部の電氣的接続のためのラグを有する、多数の個別の電極または電極の群を形成することができる。

【0081】

図22は、ラグ形成機械301を備える製造ラインの概略斜視図であり、該ラグ形成機械は、製造ライン上を機械方向に移動する電極繊維材料CFの連続供給の一方または両方の長さ方向の縁部（複数可）に沿って、電極繊維材料にペーストを含浸させる電極ペースト含浸機械302にラグを提供し、そして、切断機械300において、貼り付けられた電極材料を切断して、多数の個別のラグ付きの貼り付けられた電極を生成する。示されるように、貼り付け機械302は、機械方向においてラグ形成機械301に先行する。連続繊維材料は、数メートルのロール300から巻き出され、ラグ形成機械301を通して、連続的に移動され、または少なくとも段階的な移動を伴い、該ラグ形成機械は、繊維材料内に、典型的には、繊維材料の長さ方向の縁部またはその近くにおいて、少なくとも1つの長さ方向に延在する導電性ラグを形成する。ラグ形成機械301において、ラグ材料は、繊維材料が1つまたは複数の注入器ヘッドを通過するとき、繊維材料に連続的に加圧含浸される。上で説明したニップローラ等のペースト塗布機械を過ぎて連続繊維材料を引き出す繊維材料供給システムの駆動装置は、繊維材料の対向する長さ方向の縁部またはその近くにおいて、繊維材料内にそのように形成された2つまたは1つの長さ方向に延在する導電性ラグの両側で繊維材料を把持するように配設される。導電性ラグは、繊維材料の幅の半分未満の、典型的にはわずか10%以下の、機械方向を横切る幅を有し、また、繊維材料自体よりも高い、長さまたは機械方向における引張強度を有することができる。ラグ材料は、典型的に、PbまたはPb合金等の金属である。材料を裂くまたは壊すことなく、その後のペースト塗布ステージを過ぎた所でラグ付き材料を把持し、引き出すために、繊維材料に形成される連続する長さ方向の1つまたは複数のラグの使用は、（そうでない場合には壊れるたびに生じるダウンタイムを最小にする）連続製造のプロセスを容易にする。ラグ付き材料は、ラグ形成機械を出た後に、ラグ形成機械の出口における材料の流れの片側または両側で、例えば回転ダイカッタ、レーザカッタ、または回転ナイフ等のトリミングステージを通過することができ、ラグの外縁部（連続ラグが形成される外側縁部）をトリムする。次いで、繊維材料は、貼り付け機械を通過することができ、貼り付け機械の後には、貼り付けられた繊維材料を多数のより短い長さの貼り付けられた繊維材料に切断して、それぞれが電極要素の外部の電氣的接続のためのラグを有する、多数の個別の電極または電極の群を形成するように、レーザカッタ、断裁機、または鋸機械等の切断機械303が配設される。貼り付け機械と切断機械303との間には、繊維材料のラグからペーストを除去するために、クリーニングステージを提供することができる。加えて、貼り付けステージの後に、及び切断ステージの前または後には、貼り付けられた繊維に対してそのプロセスを続ける前に、貼り付けられた材料の少なくとも外面を「タッチドライ」状

10

20

30

40

50

態まで乾燥するために、乾燥機、好ましくはフラッシュ乾燥機をさらに提供することができる。共通のコントローラが、製造ライン上の全ての機械/ステージの動作を制御し、同期させる。

【 0 0 8 2 】

図 9 は、一方の長さ方向の縁部に沿って電極材料 5 0 に形成された P b ラグ 5 1 を有する、該電極材料の長さの概略平面図であり、図 1 0 は、一方の長さ方向の縁部に沿って電極材料 5 0 に形成された P b ラグ 5 1、及び対向する長さ方向の縁部に沿って形成された類似するラグ 5 2 を有する、該電極材料の長さの概略平面図である。図 1 1 では、好ましくは同じく P b で作製された、マクロまたは横方向の電流コレクタストリップ 5 4 も間隔を置いて形成され、P b ラグ 5 1 と 5 2 とを接続する。図 9 及び図 1 1 の実施形態において、ラグ延在部 5 3 は、繊維材料 5 0 の縁部を超えて延在し、また同時に、P b ラグとして形成される。他の実施形態では、ラグ延在部を形成する代わりに、これらは、例えば形成された鉛の連続ストリップからラグ延在部をスタンプする別個の機械によって切り取られる。

10

【 0 0 8 3 】

図 9 及び図 1 0 を参照すると、繊維材料 5 0 を横切る破線が一例として示され、該破線において、切断機械は、連続繊維を（また、ラグ 5 1、または 5 1 及び 5 2 を通して）切断して、個別の貼り付けられた電極または電極の群を生成することができる。

【 0 0 8 4 】

任意に、繊維電極材料は、繊維材料の一方または両方の縁部を通して、及び該繊維材料に沿って、またはその近くで、アーク処理によって、ならびに/またはより高い引張強度のねじ山を繊維材料に組み込むことによって、上で説明したような製造ラインを通して引き出されることにより良好に耐えるために、引張強度を高めることができる。そのようなねじ山は、耐酸性のものとすることができ、または電池の酸性の環境において溶解してもよい。

20

【 0 0 8 5 】

ラグ形成機械

ラグ形成機械は、繊維材料が加圧注入ステージに対して移動するとき、繊維材料にラグ材料を加圧含浸させることによって、ラグ（複数可）を形成するように配設することができる。繊維材料は、ヒートシンクコンベア上で加圧注入ステージに対して移動させることができる。少なくともいくつかの実施形態において、ラグ形成機械は、繊維材料と加圧注入ステージとの相対移動中に、一連の加圧注入パルスによって、繊維材料のラグ区域分に電気伝導性ラグ材料を加圧含浸させるように配設され、よって、多数の加圧注入パルスが、繊維材料の異なる隣接部分に、ラグ材料を注入するが、ラグ区域に沿って連続ラグストリップを形成する。

30

【 0 0 8 6 】

図 2 3 は、1つの形態のラグを有する、例えば炭素繊維の、完成した電極の例示的な実施形態の平面図である。繊維材料は、4 0 1 で示され、ラグは、4 0 2 で示される。ラグは、繊維材料の厚さ（単一または複数の層）に類似する厚さ（材料の平面を通る寸法）、またはより薄い厚さを有する。図 2 4 は、貼り付けられたラグ区域 4 5 0 及び電極区域 4 5 1 の両方を示す、図 2 3 のラグ付き電極の概略断面図である。ラグは、ラグ材料のみ、すなわち P b 等の固体ラグ材料を含む、繊維材料の縁部を超えるラグ延在部 4 0 3 を有する。ラグは、電極の単一の縁部に沿って延在しているが、代替的に、ラグは、電極の 2 つ以上の縁部に沿って延在してもよい。ラグは、繊維材料の長さに沿って繊維材料の全体的な引張強度を増加させることができる。加えて、ラグと同じ方法で形成され、ラグ区域から電極区域 4 5 1 内の任意の位置を横切り、そこまで延在する、マクロスケール/横方向電流コレクタ 9 2 を提供することができる。好ましくは、マクロスケール/横方向電流コレクタは、ラグ区域の直径方向に対向する電極の縁部まで延在する。いくつかの実施形態において、これらのマクロスケール/横方向電流コレクタは、繊維が機械方向に貼り付け器を通して移動するとき、該繊維の幅全体にわたって追加的な引張強度を提供するこ

40

50

とをさらに支援するように作用することができる。さらなる実施形態において、ラグ及びマクロスケール/横方向電流コレクタの組み合わせは、繊維材料の引張強度を、約 20 kn/m^2 、または約 25 kn/m^2 、または約 30 kn/m^2 、または、約 40 kn/m^2 、または約 50 kn/m^2 、または約 60 kn/m^2 にすることを可能にすることができる。

【0087】

いくつかの実施形態において、含浸ラグ材料は、所望のラグ面積内の繊維の少なくとも約 50% 、少なくとも約 70% 、少なくとも約 80% 、または少なくとも約 95% 含浸する。いくつかの実施形態において、繊維材料の繊維間空隙率（含浸されていない材料内の、繊維によって占められていない材料の外形寸法によって画定される合計体積の分率）は、繊維間の繊維間空隙へのラグ材料の含浸によって、少なくとも約 50% 、少なくとも約 70% 、少なくとも約 80% 、少なくとも約 95% 、少なくとも約 98% 、または少なくとも約 99% 低減される。

【0088】

以下、図12～図19を参照して、ラグ形成機械の好ましい一実施形態が説明される。機械は、連続繊維材料が機械を通過するとき該連続繊維の対向する長さ方向の縁部に沿って連続ラグを形成するために、横に並ぶ加圧注入器201及び202を備え、これらは、回転ドラム500の形態でコンベアの上側に載置され、全てがフレーム203によって担持される。ドラムコンベヤ500は、ドラムが繊維材料の全幅を支持するように、繊維材料の機械方向を横切る幅以上の、回転軸を横切る幅を有する。

【0089】

動作中、注入器ヘッド201及び202からの加圧注入パルスが電気伝導性ラグ材料、例えば溶融Pbを両方の縁部に沿って繊維材料に含浸させて、それぞれの縁部に沿って連続ラグを形成するとき、繊維材料は、回転ドラム500と加圧注入ヘッド201及び202との間の間隙を通過する。図17は、図13の線II-IIに沿った拡大概略縦断面図であり、ラグストリップ101が形成された繊維材料100の一部分を拡大して示している。繊維材料100は、含浸中に、注入器ヘッドの下を矢印Dの方向に移動し、また、溶融Pbが間隙を出るときに急速に冷却するためのヒートシンクコンベヤとしても作用する回転ドラムによって支持される。

【0090】

図13は、出口オリフィス103を有する加圧注入ヘッド102の下を通過する繊維材料100の概略断面図である。それぞれのオリフィス103は、例えば、注入パルスあたり 1 cm^3 以下の溶融材料を送達するための面積を有することができる。注入器ヘッド102は、そこを過ぎて移動する繊維表面材料100の表面に接触することができ、または好ましくは、例えばその自由深さの約 $10\sim 20\%$ だけ、示されるように繊維材料をわずかに圧縮することができる。繊維材料は、機械方向Dに移動する。図12も参照すると、それぞれの加圧注入時には、溶融Pbのパルスショットが、繊維材料を通して上面から底面まで含浸される。溶融Pbは、繊維を包囲して、繊維を伴うマトリックスを形成する。注入器ヘッドによる繊維材料の圧縮は、繊維材料の上面を横切る溶融Pbの過剰な広がりを制限するのを助け、代わりに、溶融鉛が繊維材料の中へ入るのを助ける。図12において、101aは、溶融ラグ材料の最後のショットを示し、102b、102c、及び102dは、過去のショットを示し、該過去のショットは、注入器ヘッド102の下から前方に移動したときに急速に冷却され、凝固しており、よって、連続ラグストリップが、繊維材料100において長さ方向に形成される。連続ラグストリップ101は、繊維材料の長さ方向に形成され、また、離間されたラグ延在部53が繊維材料の縁部を超える。他の実施形態において、ラグ延在部は、切断すること、例えば連続ラグストリップからスタンプすることができる。代替的に、繊維が加圧注入ヘッドを過ぎて移動するとき、溶融ラグ材料の連続（パルスなし）加圧注入を使用して、加圧含浸を実行することができる。

【0091】

材料が注入器ヘッドの下を移動する速度、それぞれの注入器パルスにおいて注入される溶融ラグ材料の体積、注入器パルスの持続時間及び周波数、注入器パルス間の持続時間、

10

20

30

40

50

繊維材料及び溶融ラグ材料の温度は、それぞれの新しい注入器パルスから繊維材料に含浸される溶融ラグ材料が、前の注入器パルスにおいて注入された繊維材料のラグ材料と溶融すると同時に融合して、連続ラグストリップ101を形成するように、調整される。これは、ラグ材料が、繊維材料の上面または下面を超えて、または繊維材料内の所望の経路を超えて過剰に広がらないことを確実にするように制御される。図12において、ラグストリップ101の長さに沿った円102a~dは、それぞれ、順次注入器パルスによって注入されたラグ材料を概略的に示す。例えば、それぞれの加圧注入パルスの持続時間は、約0.1~約50ミリ秒、または約0.1~約30ミリ秒、または約0.1~約10ミリ秒の範囲とすることができ、例えば、注入器パルスは、約0.1~約50ミリ秒、または約0.1~約30ミリ秒、または約0.1~約10ミリ秒の間隔とすることができ、そのとき、繊維材料及び加圧注入ステージとの相対移動の速度は、約0.01m/s~5m/sである。注入ラグ材料が注入されると、ヒートシンクコンベアへの伝導によって大幅に冷却され、また注入器ヘッドから機械方向に離れて移動するにつれて冷却されて凝固する。したがって、繊維材料に含浸された連続固体ラグストリップ101は、繊維材料の長さに沿って形成される。連続ラグストリップは、例えば、約2~約150mmの範囲の幅を有することができる。ラグストリップは、繊維材料の対向する(機械方向に)長い縁部の一方または両方に沿って、もしくはその近くに、及び/または繊維材料の中央に形成され、繊維材料の長さは、個別の電極セグメントに横方向だけでなく、長さ方向にも切断される。マクロスケール電流コレクタは、それも備える場合に、例えば、約2~約150mmの範囲の幅を有することができる。

10

20

【0092】

加えて、図17は、注入器201/202の動作部品をより大きい尺度で示す。注入器ピストン207は、矢印Gによって示されるようにピストンブロック208内のシリンダ210内を往復移動し、それぞれの下向きストロークにおいて、ピストン207が弁シート212に対して着座し、次いで、ポート211を閉じるまで、ポート211を通してシリンダ210を満たす加熱されたリザーバ209からの溶融ラグ材料を押圧する。足部215の下面は、繊維材料が足部215とドラム500との間のニップに保持されるように、ドラム201と一致するような半径で湾曲され、また、例えば説明したような2つの間の繊維材料の自由厚さの約80%まで等に、わずかに圧縮され得る。ヒータ501をブロック208に提供して、ブロックが、シリンダまたはポート内の溶融材料を部分的に冷却または凍結させない温度に維持されることを確実にすることができる。図19も参照すると、溶融ラグ材料は、ポート211から足部215に提供されたチャンバ213の中へ出る。溶融ラグ材料は、全ての注入器出口オリフィス217への、及び出口オリフィス217から繊維材料の一部への、及び繊維材料に隣接する空隙への溶融物の流れの均一な分配を確実にするために提供されたプレート214の周囲を流れて、共にラグ区域を形成する、鉛及び繊維の複合区域及び固体鉛区域を形成する。ラグ材料の流れは、矢印LMFによって示される。ピストンが次の下方ストロークの前に上方に移動するにつれて、ピストンが次の注入パルスにおいて下方に移動する前に、溶融Pbが、リザーバ207からシリンダ210を再充填する。オリフィス217を出る溶融Pbは、上で説明したように、注入器202の下を通過する繊維材料及び隣接する空隙を含浸し、材料がドラム201と注入器との間の空間を出るときに急速に冷却して連続ラグを形成する。

30

40

【0093】

設定体積のラグ金属を繊維材料に注入する1回のピストンストロークは、注入器の1つの「パルス」を含むことができる。注入器システムは、注入圧力を増加させ、よって、繊維への金属の注入圧力が、それぞれのパルスの開始時または開始に向かうよりも、パルスの終了時または終了に向かうほうが高くなるように構成することができる。示される単純な単一弁機械システムの場合、弁の閉鎖は、かなりの割合のサイクル時間を要し、弁が閉じられるまでに、溶融金属が減速して弁を逆に通って漏出する。したがって、ピストンの移動に起因する注入器オリフィスの上側の空間内の利用可能な圧力は、弁が閉じるにつれて徐々に最大まで増加する。

50

【 0 0 9 4 】

ラグ形成機械は、ラグ形成機械を通して繊維材料を引き出す繊維材料供給システムを備えることができ、該ラグ形成機械は、両側の繊維材料にちょうど形成された連続する長さ方向ラグの対向面に接触する機械方向の回転ドラムの出口側を過ぎた所に、駆動装置、特にニップローラ 2 2 1 を備える。

【 0 0 9 5 】

図 2 0 は、図 1 7 に類似しており、図 2 1 は、図 1 9 に類似しているが、さらに拡大されており、図 2 0 及び図 2 1 は、注入器 2 0 1 / 2 0 2 の別の実施形態の動作部品を示している。他に示されていない限り、図 2 0 及び図 2 1 における同じ参照符号は、図 1 7 及び図 1 9 と同じ部品を示し、これらは同じ方法で動作する。相違点は、図 1 7 及び図 1 9 の実施形態では、それぞれの下向きのストローク時に、シリンダ 2 1 0 内を往復移動する単一の注入器ピストン 2 0 7 が、注入器ヘッド 2 1 5 を通して溶融ラグ材料を押圧して、鉛及び繊維の複合区域 1 0 1 ならびに固体鉛区域を形成するのに対して、図 2 0 及び図 2 1 の二重流れの実施形態では、ピストン 2 0 7 が、注入器ヘッド 2 1 5 を通して溶融ラグ材料の（より高い圧力の）パルスを押圧して、鉛及び繊維の複合区域を形成し、弁 3 0 7 が、注入器ヘッド 2 1 5 を通してより低い圧力の溶融ラグ材料の連続流れを同時に計量して、固体鉛区域を形成することである。弁 3 0 7 は、同じピストンブロック 2 0 8 内でチャンバ 3 1 0 内を移動し、矢印 G ' の方向に開き、より低い圧力の溶融ラグ材料が、加熱された同じリザーバ 2 0 9 からポート 3 1 1 を通って、注入器ヘッド 2 1 5 内に提供されたチャンバ 3 1 3 の中へ流れ、次いで、出口オリフィス 3 1 7 b から繊維材料 1 0 0 に隣接する空隙の中へ流れて、固体鉛区域を形成することを可能にし、同時に、ポート 2 1 1 を通してピストン 2 0 7 によって駆動される溶融ラグ材料が、（図 1 6 及び 1 8 の実施形態におけるオリフィス 2 1 7 の代わりに）出口オリフィス 3 1 7 a から繊維材料の一部に流れて、鉛及び繊維の隣接する複合領域を形成する。オリフィス 3 1 7 a を出る溶融材料は、繊維材料を含浸させ、オリフィス 3 1 7 b を出る溶融材料は隣接する空隙を満たし、溶融材料がドラム 5 0 0 と注入器ヘッドとの間の空間を出るときに該材料を急速に冷却して、繊維材料の縁部に沿って、連続ラグ及びラグ延在部を形成する。溶融材料が鉛である場合、鉛が少量の Sn を含み、よって、溶融材料が Pb - Sn 合金を含むことで起こり得る注入器オリフィスの遮断を低減することが有利であり得る。低い圧力及び高い圧力の流れは、繊維材料の移動速度と同期され、正確な量の鉛を繊維材料の縁部範囲 1 0 1 及び隣接する空隙に同時に供給して、固体ラグ延在部を形成する。この実施形態は、繊維材料のラグ区域部分に隣接する固体ラグ延在部を形成するために、ラグ材料を繊維材料のラグ区域部分に含浸させるように配設された第 1 の加圧注入器と、ラグ材料を隣接する空隙の中へ送達するように配設された第 2 の隣接する加圧注入器とを備える。ラグ形成機械は、ラグ形成機械を通して繊維材料を引き出す繊維材料供給システムを備えることができ、該ラグ形成機械は、両側の繊維材料にちょうど形成された連続する長さ方向ラグの対向面に接触する機械方向の回転ドラムの出口側を過ぎた所に、駆動装置、特にニップローラ 2 2 1 を備える。

【 0 0 9 6 】

繊維材料の縁部に沿ったラグ、さらにラグの縁部に沿って連続する、または間隔を置いた固体ラグ延在部を形成するように配設された、さらに別の実施形態では、上で説明したように繊維材料の縁部を含浸させた後に、別個に形成されたラグ延在部（複数可）を、例えば超音波溶接またははんだ付けによって、ラグに取り付けることができる。

【 0 0 9 7 】

代替の電極ペースト含浸ステージ

図 2 5 は、図 1 ~ 図 6 の実施形態に対する、電極ペースト含浸ステージの別の実施形態を概略的に示す。図 2 6 ~ 図 3 0 は、図 2 2 5 による電極ペースト含浸機械の一実施形態を示す。図 2 5 を参照すると、タンクまたは槽 6 0 1 は、ペースト 6 0 2 を含む。参照番号 6 0 3 は、タンク 1 に直接的または間接的に結合された、機械式振動器等の振動デバイスを概略的に示し、該振動デバイスは、動作中にその中のタンク及びペーストを、矢印 A

10

20

30

40

50

Aによって示されるような実質的に垂直な軸において振動させ、一方で、繊維材料604の連続長さが、矢印BBによって示されるタンクを通して移動する。示される実施形態において、タンクの底部壁608は、例えばその外周の周囲の可撓弾性材料の(正方形)リングによって、タンクを包囲する壁に可撓弾性的に載置され、よって、タンクのバランスに対して自由に振動し、よって、タンクの底部608に与えられた振動がタンク内のペースト塊に伝達される。繊維材料604は、張力下でタンクを通して引き出される。例えば、タンク601の外側の1組以上のニップローラ(図示せず)は、方向Bにおいてタンクを通して材料を引っ張ることができる。印加される振動は、好ましくは、いかなる飛び散りも起こらなかった場合に繊維材料によって水を特異的に取り込むのではなく、ペーストを飛び散らせ、ペーストの表面602aからの噴出を生じさせて、繊維材料へのペーストの完全な浸透を可能にする。タンクは、蓋601aによって動作中に閉じられる開放槽601として概略的に示され、貼り付けられていない材料がタンクに入り、貼り付けられた材料がタンクを出る、横方向スロット605及び606等の、供給または入口開口及び出口開口を有する。ペーストは、609においてタンクに連続的に供給される。好ましい実施形態において、供給及び出口スロットは、繊維材料が、水平方向またはほぼ水平方向において、出ること及び入ることを可能にするように提供され、また、ペーストの漏出を防止するために、シールを備える。振動の方向は、繊維材料の平面に対して垂直またはほぼ垂直であることが好ましい。典型的に、ペーストは、剪断移動し始めるために必要な降伏剪断応力を伴う、ピンガム塑性体として知られている特定の種類の剪断減粘性流体として振る舞い、また、移動するときに、剪断率の単位増加あたりの剪断応力の一定の増加を有する。この一定の増加は、塑性粘度として知られている。降伏応力は、5~200Paの範囲であり得、塑性粘度は、0.1~5Pa・sの範囲であり得る。

10

20

【0098】

記述されているように、説明されるような振動と組み合わせたペーストを通る材料の速度は、ペーストを、材料内の孔の中等の材料繊維の間に、及び/または繊維の間に、好ましくは材料の厚さを通して完全に含浸させるが、材料の厚さの少なくとも50%、または材料の厚さの60%、または70%、または80%、または90%含浸させる。いくつかの実施形態において、好ましくは、ペーストの少なくとも約5g/cm³、または少なくとも約4.5g/cm³、または少なくとも約3.5g/cm³、または少なくとも約3g/cm³、または少なくとも約2.5g/cm³、または少なくとも約2g/cm³、または少なくとも約1.8g/cm³が、材料の体積の少なくとも70%にわたって、材料に含浸される(材料の外周の間に含まれる)。

30

【0099】

いくつかの実施形態において、材料とペーストとの接触時間は、1秒未満、または少なくとも約1秒、または少なくとも約5秒、または少なくとも約10秒、及び/または約30秒以下、または約60秒以下である。材料は、タンクを通して連続的に、または段階的(半連続的に)に引き出すことができ、繊維材料の連続長さの一部は、繊維材料を段階的に進めて繊維材料の次の部分をタンクの中へ導入する前に、ある期間にわたって振動下でペースト内に静止している。

【0100】

好ましくは、繊維材料の上側及び下側のペーストの総深さは、繊維材料の厚さの少なくとも約2倍以上、または5倍以上、または10倍以上であり、好ましくは、繊維材料の上側のペーストの深さまたは「ヘッド」は、繊維材料の厚さの少なくとも約2倍以上、または5倍以上である。

40

【0101】

繊維材料が槽を出る前または後に該繊維材料の上部及び下部両方の平面からペーストを除去し、よって、貼り付けられた材料が所望の所定の厚さを有するように、タンクの出口開口6には、またはそこに隣接して、1つもしくは複数のスクレーパ縁部、または1つもしくは複数のローラ、または1つもしくは複数のブレード(空気ブレードなど)、または類似物が、開口の上側及び/または下側の開口を横切って提供される。いくつかの実施形

50

態において、平面を通して貼り付けられる電極の厚さは、5 mm未満、3 mm未満、2 . 5 mm未満、または2 mm未満の厚さである。図25は、繊維材料の上側で出口開口を横切って延在する上部スクレーパプレート607a、及び繊維材料の下側で出口開口を横切って延在するスクレーパプレート607bを概略的に示す。理想的には、掻き取りは、ペーストがまだ流動的であるタンク内にある間に生じる。

【0102】

図26～図30を参照すると、上で説明したような電極ペースト含浸のための機械の一実施形態は、概して、機械の動作中にはタンクを閉じるが、ダウンタイム時に機械の内部にアクセスするために着脱可能である蓋621を有する、基部622に載置されたペーストタンク620を備える。電気モータ623は、それぞれ、偏心載置された質量（フライホイール重量）を駆動して回転させ、また、タンク620の下でシャーシ624に固定されるが、タンク内でプレート625を振動させるようにタンク底部壁を通して結合され、該プレートは、タンクの底部の大部分を覆い、また、機械の動作中に、垂直振動をペーストの塊に与える。好ましくは、ペーストの塊は、繊維材料がタンクを通るときにペーストが少なくとも繊維のレベルになる程度のレベルまでタンクを充填する。但し、概して、ペーストの塊は、布地がタンクを通過して移動するときにペーストの中に実質的に浸漬されることを確実にするために、繊維材料の高さの上側に少なくとも1つ分または少なくとも2つ分の厚さである。シャーシ624は、ばね取付具626によって、それぞれの隅部において基部フレーム622によって担持される。したがって、タンク620は、基部フレーム622に強固に固定され、一方で、シャーシ624は、振動板625に結合され、担持振動器623は、非強固に（少なくとも垂直に）載置される。例えば引き出すことによって、張力下でタンク620の内部を通して繊維材料を移動させるために、駆動装置を有する繊維材料供給システム、この実施形態ではニップローラ627が、機械方向においてペースト機械の出口側に提供される。ニップローラ627は、繊維材料の幅の狭い長さ方向の縁部に沿って、両側の繊維材料の対向面に接触する。貼り付けられていない材料がタンクに入り、貼り付けられた材料がタンクを出る、概してタンク内で628及び629で示される横方向の入口及び出口開口は、プレート628a及び628bならびに629a及び629bの前縁部の間のスロットとして画定され、繊維材料がそこを過ぎて移動するときに、該繊維材料の上面及び下面にちょうど接触して、ペーストの漏出を防止する。プレートは、入口及び出口スロットのサイズの微調整を可能にするために、例えばねじ付き調整取付具630（特に、図27を参照されたい）によって、調整可能に載置することができる。出口プレート629a及び629bはまた、タンクを出る繊維材料の上面及び下面の両方から実質的にあらゆる過剰なペーストを除去するために、出口開口の上側及び/または下側のスクレーパとしても作用する。この過剰物を捕捉し、供給タンクに戻して再利用するために、網状組織システムを提供することができる。網状組織システムは、過剰なペーストをタンクに送給するベルトシステムを有するドリフトレイまたは同類のものによって提供することができる。タンク内で、機械方向において離間されたバー631を備える要素は、繊維材料の経路の真上もしくは真下、または両方で、タンクを横切って横方向に延在し、ペーストが振動するときに、繊維材料を安定させて、機械の動作中の繊維材料の移動を制限するように作用する。このバーはさらに、ペーストが振動するときに流体粘度を低く保つことを助けるための剪断表面を提供するように、及び流体/空気界面において噴出が生じることを可能にするように作用する。

【0103】

動作中に、タンクには、少なくとも上部バー631の上側までペーストが充填され、ペーストレベルは、機械が動作するときに、ポンプ、ペーストレベルセンサ、及びコントローラを含むペースト供給システム（図示せず）によってこのレベルに維持され、該ペースト供給システムは、必要に応じてポンプを動作させて、タンク内のペーストレベルを維持し、該タンクは、好ましくは、タンク内のペーストの表面の上側に空間を含む。ニップローラ627は、ニップローラ627がタンクの内部を通して、例えば供給スプール（図26～図30に示さず）から、繊維材料CFを引き出すように、機械コントローラの制御下

10

20

30

40

50

にあり、一方で、振動器 6 2 3 もまた、速度、したがって振動周波数及びエネルギー、プレート 6 2 5、したがってタンク内のペーストの塊を振動させるための動作に関して、機械コントローラの制御下にある。上で説明したパラメータによるペーストの振動は、繊維材料がタンクを通過するときにペーストを該繊維材料に含浸させ、過剰なペーストは、繊維材料がタンクを出るときにスクレーパー 6 2 9 a 及び 6 2 9 b によって該繊維材料面から除去され、よって、いずれの表面にもペースト「スキン」を伴わずに、貼り付けられた繊維材料の連続長さが生成される。貼り付けられた材料は、タンクを出た後に、巻き取りスプールに巻き取ることができ、または電極もしくは電池製造過程もしくはプラントの次のステージに送給することができ、該ステージでは、貼り付けられた材料が、個別の電極長さまたは電極の群に切断される。

10

【 0 1 0 4 】

上で説明した代替の電極ペースト含浸は、広義には、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための方法として定義することができ、該方法は、ペーストによる繊維材料の含浸を支援するために、振動を受けるペーストを通して繊維材料の連続長さを移動させること、または振動を受けるペーストを繊維材料の連続長さに対して移動させることを含む。典型的に、本方法は、ペーストを通して繊維材料の連続長さを移動させることを含む。「移動」は、振動を受けるペーストを通して繊維材料を移動させること、または実質的に一定の速度または段階的のいずれかで、振動を受けるペーストを繊維材料に対して移動させることを含む。

【 0 1 0 5 】

さらなる実施形態において、ペーストは、少なくとも約 0 . 5 mm の振幅で、少なくとも約 2 0 H z の周波数の振動を受ける。いくつかの実施形態において、本方法は、約 3 0 秒未満の振動を受けるペーストの前に、繊維材料とペーストとの最大接触滞留時間を含む。上で説明した代替の電極ペースト含浸はまた、広義には、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための方法として定義することができ、該方法は、ペーストによる繊維材料の含浸を支援するために、繊維材料をペーストと接触させること、及びペーストまたは繊維材料または両方に印加される、少なくとも 0 . 5 mm の振幅を有する少なくとも約 2 0 H z の周波数の振動をペーストに受けさせることを含む。本方法は、ペーストに、少なくとも約 4 0 H z 周波数の振動を受けさせることを含むことができる。本方法は、ペーストに、少なくとも約 1 mm または少なくとも約 2 mm の振幅を有する振動を受けさせることを含むことができる。本方法は、3 0 秒未満、または 2 0 秒未満、または 1 0 秒未満、または 5 秒未満、または 1 秒未満の、布地とペーストの非振動部分との最小接触滞留時間を含むことができる。代替的に、本方法は、振動させたペーストに布地が入る前に、ペーストを振動させ始めることを含むことができる。本方法は、繊維材料及び/またはペーストに振動を受けさせ、一方で、繊維材料をペーストに浸漬することを含むことができる。本方法は、繊維材料を張力下で、好ましくは繊維材料の引張強度未満の張力下で維持することを含むことができる。張力は、機械方向において、または機械方向に対して実質的に垂直に（繊維材料の長さに沿って）、または両方の方向において、布地の幅を横切って正確に測定することができる。本方法は、繊維材料及び/またはペーストに振動を受けさせ、一方で、ペーストを通して繊維材料を引き出すことを含むことができる。本方法は、少なくとも約 3 mm / 秒の速度で、ペーストを通して繊維材料を移動させることを含むことができる。本方法は、少なくとも約 1 秒、または少なくとも約 5 秒、または少なくとも約 1 0 秒、及び/または約 3 0 秒以下、及び/または約 6 0 秒以下の時間にわたって、繊維材料をペーストと接触させることを含むことができる。

20

30

40

【 実施例 】**【 0 1 0 6 】**

以下、貼り付けの実験研究の説明が一例として提供される。

【 0 1 0 7 】

下で説明される炭素フェルトは、閉じ込め区域を利用する本発明の貼り付け方法論を使

50

用し、そして、制限区域を伴わない本発明の同じ貼り付け方法論を繰り返して貼り付けた。

【0108】

炭素フェルト：フェルトは、直径9ミクロンの繊維で約1000～1600 から安定化及び炭化させたポリアクリロニトリル（PAN）繊維から作製した。フェルト厚さは、 225 g/m^2 の炭素質量負荷で、約2.6mmであった。フェルト中の炭素の体積分率は、約0.05または5%の固体体積分率であった。

【0109】

ペースト組成物：ペーストは、Hammond Expandersから入手した鉛の酸化物粉末を、遊星型混合機によって混合し、約10分にわたって固体を連続的に追加し、さらに10分にわたってさらに攪拌することによって作製した。ペーストは、 $3.4\sim 3.5\text{ g/cm}^3$ の密度、0.78の固体の質量分率、及び0.26の固体の体積分率を有した。ペーストのレオロジは、管流量計（Rheomat 100）の同心浮きによって測定し、15Paの降伏応力及び0.8Pa・sの塑性粘度のビンガム挙動を示した。

【0110】

炭素繊維の連続長さを使用する閉じ込めを伴う貼り付け方法：

幅80mmの炭素フェルトの連続ストリップを、概して図1に示されるペースト塗布装置の中へ供給し、該装置において、炭素フェルトを静止プレートの上へ供給し、次いで、上で説明したようにペーストを該プレートの上に分配するペースト塗布器を過ぎた所で引き出し（塗布器自体は、炭素フェルトの表面に接触させた）、次いで、炭素フェルトの表面の中へ押圧した超音波ホーン下で、ほぼ即時に通過させた。したがって、ペーストは、圧力下で、超音波ホーンと塗布器との間に制限された。次いで、約100mm/秒の速度に設定したプリーシシステムによって、布地を、ペースト塗布ステージの制限区域を通して引き込んだ。超音波振動は、20kHzの周波数及び28μmの振幅に設定した。

【0111】

装置を出た布地は、炭素フェルトの連続長さの深さ方向、幅方向において、及び長さ方向に沿って（ペースト及び超音波ホーンの両方が存在する）、ペーストが均一に完全に浸透していた。

【0112】

炭素繊維の連続長さを使用する制限を伴わない貼り付け方法：

上で説明したような炭素フェルトの別のストリップを使用し、同じペーストを炭素フェルトに塗布した。超音波振動は、同じパラメータに設定した。同様に、炭素フェルトをプレートの上へ供給し、該プレートでは、塗布器がペーストを炭素フェルトの上へ塗布し、そして、超音波ホーンをオンにした。しかしながら、塗布器及び超音波ホーンは、炭素フェルトの表面に押圧しなかったが、それでも、上記と同じ圧力及び振動を印加した。

装置を出た布地は、炭素フェルトの連続長さの深さ、幅、または長さのいずれにおいてもペーストの浸透を有しなかった。超音波ホーンを振動させていた時間中に、ペーストが、ホーンの下から横に、及び微細液滴スプレーのように炭素繊維表面の上側に排出されたことがさらに観察された。

【0113】

上述のものは、その好ましい形態を含む本発明を説明し、当業者に明らかであるような変更及び修正は、添付の特許請求の範囲において定義されるその範囲に組み込まれることを意図する。

【 図 1 】

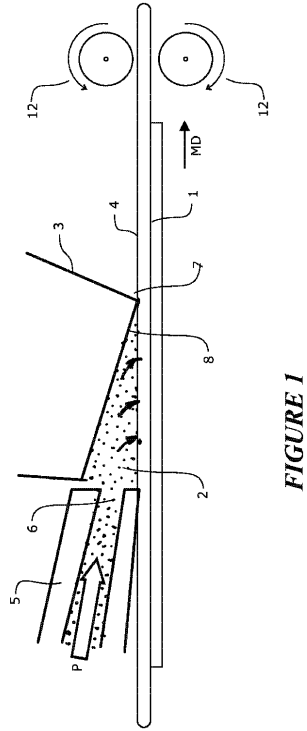


FIGURE 1

【 図 2 】

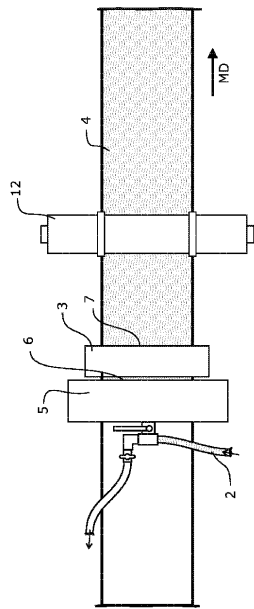


FIGURE 2

【 図 3 】

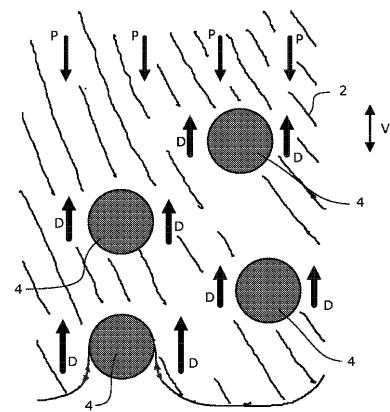


FIGURE 3

【 図 5 】

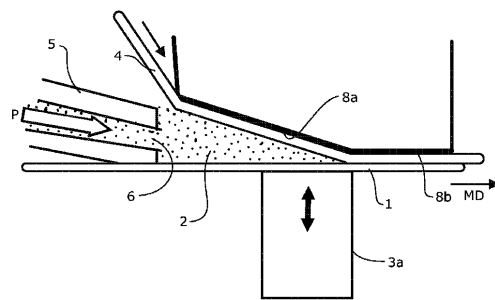


FIGURE 5

【 図 4 】

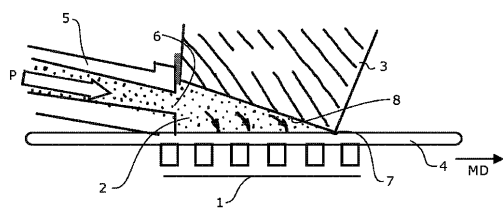


FIGURE 4

【 図 6 】

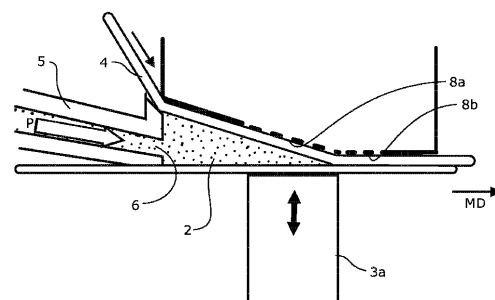


FIGURE 6

【 図 7 】

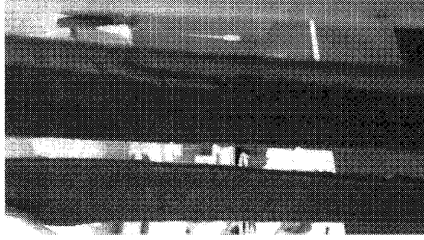


FIGURE 7

【 図 8 A 】

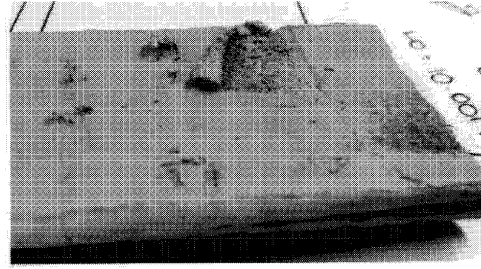


FIGURE 8A

【 図 8 】

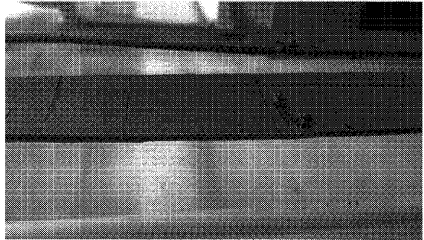


FIGURE 8

【 図 8 B 】



FIGURE 8B

【 図 9 】

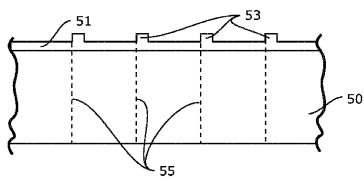


FIGURE 9

【 図 1 2 】

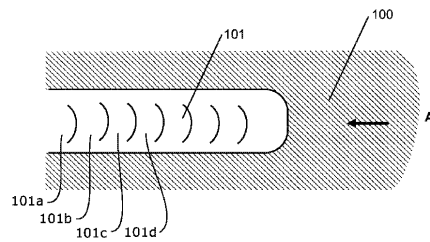


FIGURE 12

【 図 1 0 】

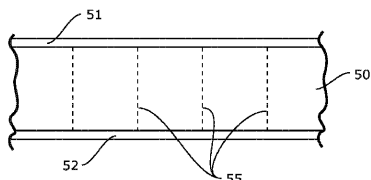


FIGURE 10

【 図 1 3 】

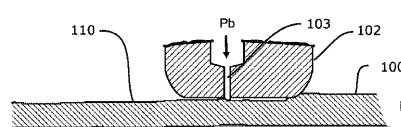


FIGURE 13

【 図 1 1 】

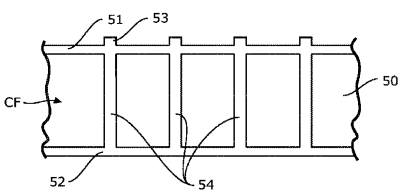


FIGURE 11

【 2 2 】

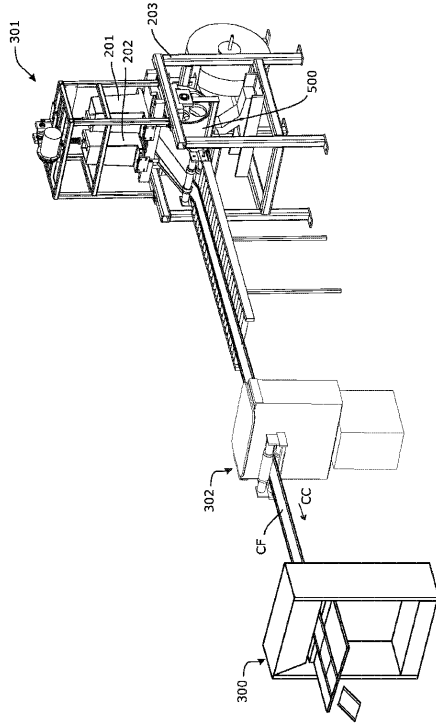


FIGURE 22

【 2 3 】

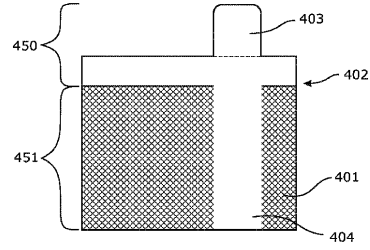


FIGURE 23

【 2 4 】

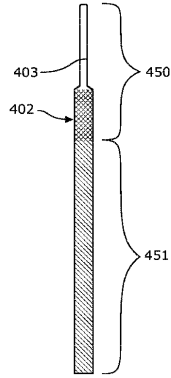


FIGURE 24

【 2 5 】

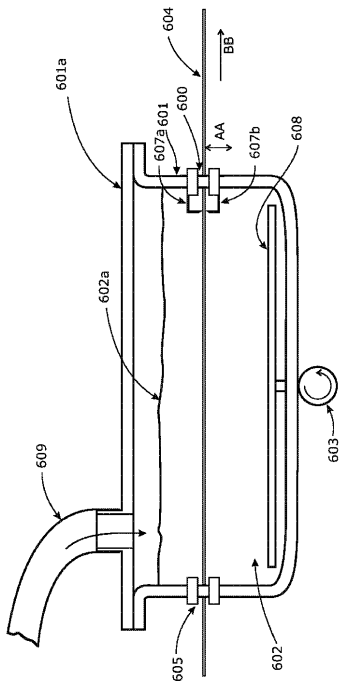


FIGURE 25

【 2 6 】

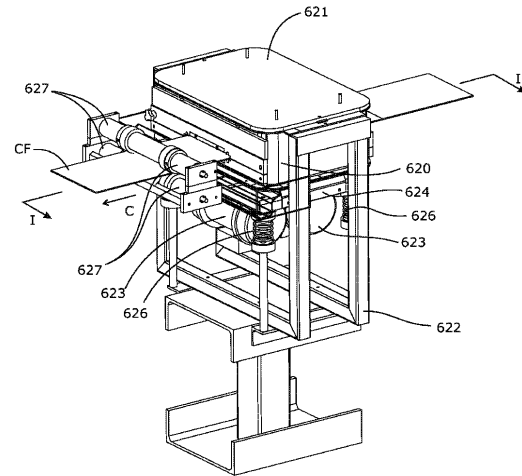


FIGURE 26

【 27 】

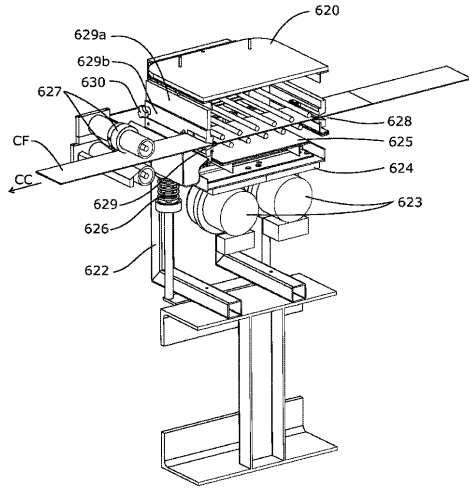


FIGURE 27

【 28 】

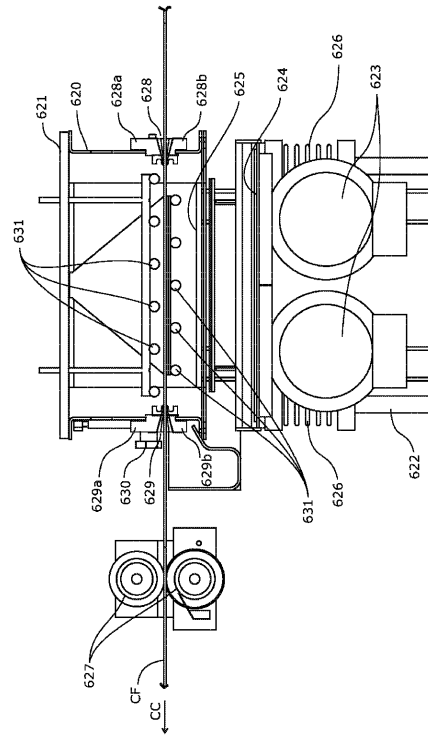


FIGURE 28

【 29 】

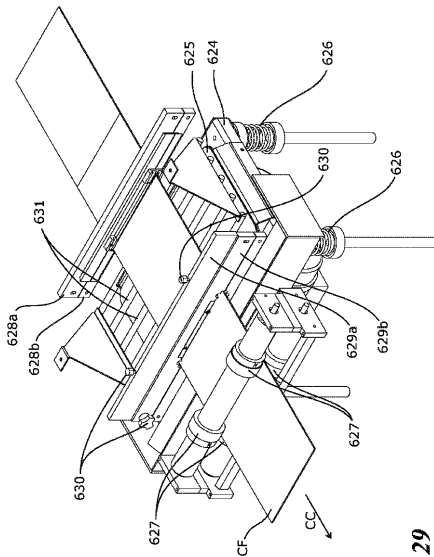


FIGURE 29

【 30 】

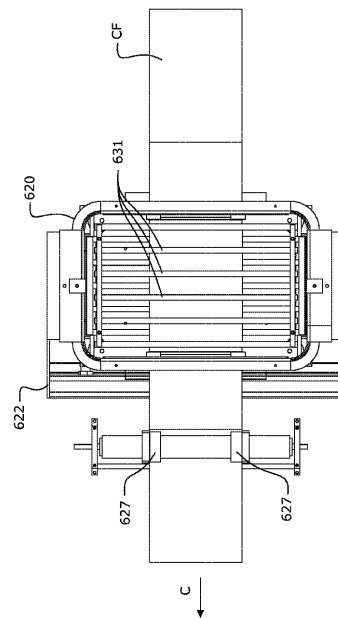


FIGURE 30

フロントページの続き

- (74)代理人 100170634
弁理士 山本 航介
- (72)発明者 アブラハムソン ジョン
ニュージーランド 8081 クライストチャーチ リッチモンド ヒル デ シアー レーン
16エイ
- (72)発明者 クリスティー シェーン
ニュージーランド 8042 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 12
8ビー
- (72)発明者 ヘファー ユアン スコット
ニュージーランド 8042 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 12
8ビー
- (72)発明者 アウト ハンヌ
ニュージーランド 8042 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 12
8ビー
- (72)発明者 パビット エイミー
ニュージーランド 8042 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 12
8ビー
- (72)発明者 ティテルマン グリゴリー アイザック
ニュージーランド 8042 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 12
8ビー
- (72)発明者 ウォン ユン サン
ニュージーランド 8042 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 12
8ビー

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開昭56-099976(JP,A)
特表2015-513197(JP,A)
特開昭49-112131(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/20
H01M 4/66
H01M 4/80