

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3559564号
(P3559564)

(45) 発行日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(24) 登録日 平成16年5月28日(2004.5.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/16

H O 1 M 4/16

Z

C 2 5 D 15/02

C 2 5 D 15/02

E

C 2 5 D 15/02

F

C 2 5 D 15/02

G

C 2 5 D 15/02

L

請求項の数 15 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-520892
 (86) (22) 出願日 平成7年1月27日(1995.1.27)
 (65) 公表番号 特表平9-500757
 (43) 公表日 平成9年1月21日(1997.1.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE1995/000112
 (87) 国際公開番号 W01995/022642
 (87) 国際公開日 平成7年8月24日(1995.8.24)
 審査請求日 平成13年8月28日(2001.8.28)
 (31) 優先権主張番号 P4404817.3
 (32) 優先日 平成6年2月16日(1994.2.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 ヴアルリumont, ハンス
 ドイツ国 6 3 5 7 9 フリーゲリヒト,
 アム ヴアインパーク 2
 (74) 代理人
 弁理士 八木田 茂
 (74) 代理人
 弁理士 浜野 孝雄
 (72) 発明者
 オルパー, マルコ
 イタリア国 0 1 6 9 マイランド, ヴイ
 アル ジエンナー 5 1
 (72) 発明者
 ドレフアール, クラウス
 ドイツ国 6 0 2 7 1 フランクフルト,
 ロイターヴェク 1 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化させた鉛蓄電池用電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛からなるそのマトリックス中に、数種の鉛には溶解しない微粒子状の固体物質を分散させてある硬化させた鉛蓄電池用電極の製造方法において、

a) 鉛の電解析出中に、電解液中に溶解又は懸濁させてある固体物質を鉛マトリックスに組み込むこと及び陰極表面の導電性領域を適切に形成することによって析出中に成形も同時に行うこと、

b) 電解液容器の底部の目板を通して空気を導入することによって電解液を強く攪拌すること及び電流密度が100～2000A/m²であること、

c) 電気化学的反応槽が陰極とCu/Ta/Pt - 陽極とからなること及びPbO、Pb(OH)₂又はPbCO₃を含有する電解液製造用原料としてHBF₄溶液、鉛、鉛含有廃棄物及び/又は脱硫鉛蓄電池用電解質ペーストを使用すること

を特徴とする硬化させた鉛蓄電池用電極の製造方法。

【請求項 2】

鉛からなるそのマトリックス中に、数種の鉛には溶解しない微粒子状の固体物質を分散させてある硬化させた鉛蓄電池用電極の製造方法において、

a) 鉛の電解析出中に、電解液中に溶解又は懸濁させてある固体物質を鉛マトリックス中に組み込むこと及び陰極の表面の導電性領域を適切に形成することにより析出中に成形も同時に行うこと、

b) 電解液容器の底部の目板を通して空気を導入することにより電解液を強く攪拌するこ

20

と及び電流密度が $100 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ であること、

c) 電気化学反応槽が陰極、隔膜及び黒鉛陽極からなること及び、電解液製造用原料として $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ -溶液並びに鉛、鉛含有廃棄物及び/又は鉛屑を用いることを特徴とする硬化させた鉛蓄電池用電極の製造方法。

【請求項 3】

Pb^{2+} $50 \sim 300 \text{ g/l}$ 、遊離の HBF_4 $50 \sim 200 \text{ g/l}$ 及び H_3PO_4 $1 \sim 5 \text{ g/l}$ が電解液に含有されている請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

Pb^{2+} $50 \sim 200 \text{ g/l}$ 、 Fe^{2+} $10 \sim 50 \text{ g/l}$ 、 Fe^{3+} $0.1 \sim 5 \text{ g/l}$ 及び遊離の HBF_4 が電解液に含有されている請求項 2 記載の方法。

10

【請求項 5】

電流密度が $1100 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

陰極の適切な成形又は陰極の特定の形状の絶縁性被覆により陰極表面の導電性領域に析出する材料が格子の形をなす請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

電解液に添加剤としてゼラチン、糊料、 β -ナフトール、レゾルシン、リグニンスルホン酸カルシウム及び/又はペプトンをそれぞれ $0.1 \sim 2 \text{ g/l}$ の濃度で添加する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

電解液に追加の添加剤としてポリアクリル酸アミドを $0.05 \sim 5 \text{ g/l}$ の濃度で添加する請求項 7 記載の方法。

20

【請求項 9】

固体物質として化合物 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 WC 、 TiC 、 BaSO_4 、 BN 及び/又は Si_3N_4 を電解液中の濃度でそれぞれ $5 \sim 150 \text{ g/l}$ の量で用い及び/又は金属 Sn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Cu 、 Se 、 Te 及び/又は Ag を電解液中の濃度でそれぞれ $0.01 \sim 5 \text{ g/l}$ の量で用いる請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

固体物質として金属 Sn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Cu 、 Se 、 Te 及び/又は Ag を電解液中の濃度でそれぞれ $0.01 \sim 5 \text{ g/l}$ の量で用いる請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 11】

化合物 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 WC 、 TiC 、 BaSO_4 、 BN 及び/又は Si_3N_4 を粒度 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ で存在させる請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

鉛の電解析出を $30 \sim 90$ の温度で行なう請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

陰極は電気絶縁性材料製の板であってその上面に施着された導電性の領域を有する電気絶縁性材料製の板からなるものであり、該領域はその上面に鉛系材料を析出させ且つ該領域の配置が成形を規定するものである請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

導電性領域として、鉛領域が使用され、該銅領域は電気絶縁性材料上に塗着された銅層をマスクを用いて被覆し、それを侵出して作られ、その際マスク製造は光化学的方法で行なわれるものである請求項 14 記載の方法。

40

【請求項 15】

電解析出させ硬化させた鉛電極には純鉛を用いて仕上被覆を施す請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、鉛マトリックス中に数種の鉛に溶解しない微粒子状の固体物質を分散させてある硬化させた(gehärteten)鉛蓄電池用電極に関する。

50

鉛蓄電池用の格子状極板すなわちグリッド (Plattengitter) は主として手動で又は鑄造機を用いて冷し鑄型中で重力鑄造により製造され、またホットチャンバー型又は冷加圧室型のダイカスト機を用いてダイカスト鑄造により製造される。ドラム鑄造機を用いる連続式重力鑄造及びその後の (nachfolgende) 金属延伸法によるグリッドの製造も重要である。格子状極板の打抜き及び型押し、並びに重力鑄造又は圧力鑄造によって予備成形したグリッド部品例えば押し成形した棒状物の溶接集成は、それほど普及していない。これらの製造方法にはそれぞれ固有の欠点がある。重力鑄造では最小板厚が1mmに制限され、また板厚はとりわけ鑄型内の不規則は皮膜摩損により一定していない。ダイカスト鑄造法は、溶融金属について所定の粘度を必要とする。それ故、例えばアンチモン含有量が3～8%の鉛-アンチモン合金は処理できない。ドラム鑄造機内での連続式重力鑄造では、最小板厚が約1mmに制限される。打抜き及び型押しによるグリッドの製造においては材料の歩留りが比較的悪く、グリッド設計の可能性が制限されている。金属延伸法によるグリッド製造はグリッド形状の完全な最適化ができない。

鉛蓄電池電極の材料としては、純鉛の引張強度 (静力学的強度) 及びクリープ強度 (経時強度) が低すぎるという理由から、鉛合金が用いられる。

鉛の強度を高めるためには、例えばアンチモン又はカルシウム及び亜鉛などの元素を用いて合金とし、その際に混晶 - 及び析出硬化

(Ausscheidungshärtung) が有効となる (W. Hofmann 著「鉛及び鉛合

金」、Springer-Verlag 社刊、ベルリン/ゲッチンゲン/ハイデルベルグ、1962年)。しかし、これらの合金元素は、原則として電気抵抗を高くし、しかも多くの場合にガス生成によって腐食挙動及び蓄電池挙動などの電気化学的諸特性の低下において不利な影響を及ぼす。

この背景の前において、分散硬化 (Dispersionshärtung) によって

鉛蓄電池電極の強度を上げるために、実質的に鉛に溶解しない、予め定められた粒度の粒子を、できるだけ小さい平均距離で鉛材料中に分散して組み込む方法が開発された。米国特許第3,253,912号明細書及びA.LloydとE.R.Newsonの著作、「分散強化鉛：化学工業における開発及び応用」(鉛会議報告1968年第255～267頁)により鉛中に酸化鉛-分散物を生成させるための様々な粉末冶金的方法が提案されている。M.M.TilmanとR.L.ClosbyとD.H.Desyによる米国内務省報告BMR1第7570号、ワシントン、1971年、「共沈澱による鉛の分散強化」には鉛中に酸化アルミニウム分散物を形成させる粉末冶金的方法が記述されている。しかし、これらの方法はすべて粒度及び粒子分散が最適でなく価格が過度に高いという欠点があり、そのうえ不都合な電気化学的挙動及び不満足な溶接性などの技術的な問題を招く。従って、これらの方法には、工業的に例えば蓄電池に応用するのに、経済的及び技術的難点がある。

原則としては、電解 (galvanische Abscheidung) 可能な金属例えば銅、ニッケル、鉄、亜鉛及び鉛から、無垢の物体 (massieven Körpern) の表面上への沈降 (Niederschlag) によって内部に分散相が組みこんである薄い金属層を設けることができる。

現在の技術の水準によれば、電気メッキ層 (galvanische Schichten) 中に黒鉛、PTFE、 Al_2O_3 、SiC及びその他の物質から微粒子〔分

散被膜 (Dispersionsüberzüge)〕が、電解液中の懸濁物から制御さ

れた条件下に金属と同時に基材上に析出させることによって導入される。この技術の水準は、電解析出させた分散被膜の諸特性を改良する方法についての多数の研究へ導いた。分散被膜は、官能性の表面層として、特にニッケルを金属マトリックスとする耐摩耗保護層として用いられる。多くの場合、分散させて組込んだ相〔分散物 (Dispersionoid)〕の割合を、できるだけ均等に該分散物を金属マトリックス中に分布させながら、高くすることに努力が払われている。このような次第で、分散させて組込む成分の析出率を高めるための添加物として、ドイツ国特許出願公告第2236443号明細書にはアミノ有機珪素化合物、ドイツ国特許公告第2643758号明細書にはカチオン系及び非イオン系弗化炭素化合物、ドイツ国特許出願公告第2644035号明細書にはイミダゾリンヒドロキシド、またドイツ国

10

20

30

40

50

特許出願公告第2646881号明細書にはジメチルアミンオキシドが提案されている。

Wienerら (Plating 4、1970年、第3.5.8～3.6.1頁) は、電解析出させた鉛及び鉛合金の硬化であって特殊な添加剤を使用し、分散物を導入することによる硬化を報告した。調査した添加剤のうち、リグニンスルホン酸とクマリンとの組合せが最も有効であることが明らかにされた。平均粒度 $0.03 \sim 0.01 \mu\text{m}$ の TiO_2 を添加することによってのみ所望の硬度上昇が達成された。電流密度は $270 \sim 540 \text{A/m}^2$ であった。

日本国特許出願公開第47 - 11264号明細書には、弗硼化鉛、フルオロ珪酸鉛又はスルファミン酸鉛と、銅 $0.005 \sim 5 \text{g/l}$ と、選択的に高分子ポリアクリルアミド $0.025 \sim 5 \text{g/l}$ とを含んでいる電解液を使用して、鉛系材料から被膜及び電気版 (Galvanoplastik) の電解製法が記載されている。その溶液は磁気攪拌機で攪拌される。鉛の析出は陽極として鉛板を用い、陰極として鋼板を用いて電流密度 $500 \sim 1000 \text{A/m}^2$ のもとで行なわれている。

今日の見解によると、水素過電圧の低い金属を含んでいる鉛系材料は、負極における水素発生による自己放電に有利に作用する。鉛自体は水素過電圧が非常に高い。それ故、鉛電極を電解液中で別の水素過電圧の低い金属と連結すると、この金属において対応して水素発生が強くなり鉛電極は対応して放電が速くなる。このことは電極に電解的に析出させた金属 (局所電池の形成) にも該当する。特に、水素過電圧が極めて低い金属 (貴金属、銀、ニッケル、銅) は水素発生を強い気泡が生じるほどに強く高めることができ、このことが“連続ガス発生金属 (Nachkochmetalle)” の名称へ導いた [“鉛蓄電池” ハンドブック、Varta Batterie AG社 (発行者)、VDI - Verlag社刊、デュッセルドルフ、1986年]。それ故、銅を含有する鉛蓄電池用材料を正極に用いることは無意味であると考えられる。本発明の目的は、工業的に適用可能な短い時間で経済的に製造可能な方法であって、純鉛及び従来用いられている鉛合金に比べて諸特性が改良されている硬化された鉛蓄電池用電極の製造方法である。

この目的は本発明により、鉛の電解析出中に電解液中に溶解又は懸濁させてある固体物質を鉛マトリックス中に組込むこと、陰極表面の導電性領域を適切に形成することにより析出中に成形も同時に行なうこと、電解液容器の底部の目板を通して空気を導入することによって電解液を強く攪拌すること、電流密度が $100 \sim 2000 \text{A/m}^2$ 望ましくは $600 \sim 2000 \text{A/m}^2$ であること、電気化学的反応槽は陰極と Cu/Ta/Pt - 陽極とからなること、並びに PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 又は $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ を含んでいる電解質の製造原料として HBF_4 - 溶液及び鉛、鉛含有廃棄物及び/又は脱硫ずみの鉛蓄電池用電解質ペーストを使用することによって達成される。

“陰極表面の導電性領域の適切な形成” とは、陰極表面の導電性領域が、析出させる蓄電池用電極の所望の形状に相当する特定のパターン (Muster) を形成することと解すべきである。

従来の鉛蓄電池用電極と比較して、本発明の方法に従って作られた分散硬化させた鉛蓄電池用電極は機械的諸特性が改良され且つ電気抵抗が低くなっている。静力学的強度及び経時的強度が向上し、電極の負荷横断面の縮小が可能になる。この横断面縮小は、蓄電池電極の電気化学的諸特性に不都合な影響を及ぼすことなしに重量当たりのエネルギー収容密度の向上を可能にする。その場合、従来の蓄電池電極とは異なり、製法に基く制限が横断面縮小に設けられることがない。本発明による方法は鉛系材料の急速かつ均一な析出を確実にする。この様にして鉛蓄電池用電極の安価な製作が可能である。析出させた蓄電池電極の直接成形及び工業的に利用可能な組織品質及び表面品質によって手間と金とがかかる仕上加工が不要であるからである。その上、蓄電池電極の厚み及び成形は広い範囲で変化させることができ、従って厚さ及び電極との接触面積の最適化により最大のペースト活用の可能性が生じる。さらに本発明による方法によって、所定の電解液組成について鉛マトリックス中に組み込まれる固体物質の割合を特定の電流密度の設定によって変動させる可能性が生じる。例えば、電解液の銅含有量に対する鉛マトリックス中に組みこまれる銅の相対的な割合は、電流密度が低くなると増大することが判明したからである。

本発明の根拠となっている課題はさらに、鉛の電解析出中に電解液中に溶解又は懸濁させた固体物質を鉛マトリックス中に組込み、陰極表面の導電性領域を適切に形成することによ

10

20

30

40

50

って析出中に成形も同時に行い、電解液槽の底部の目板を通して空気を導入することによって電解液を強く攪拌し、電流密度が $100 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ 望ましくは $600 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ であり、電気化学的反應槽は陰極と隔膜と黒鉛陽極とからなり且つ $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ -溶液並びに鉛、鉛含有廃棄物及び/又は鉛屑を電解液製造用原料として使用する方法によっても解決される。

本発明の方法のこの態様を用いて、特に有利な要領で特定の廃棄物、例えば使用済み鉛蓄電池用電極又は電極ペーストを電解液製造用原料として使用でき、このことは析出させた鉛蓄電池用電極の製造コストをさらに低減することを意味する。

本発明の別の態様においては、電解液中に Pb^{++} $50 \sim 300 \text{ g/l}$ 、遊離の HBF_4 $50 \sim 200 \text{ g/l}$ 及び H_3PO_4 $1 \sim 5 \text{ g/l}$ を含有させることが考慮される。 H_3PO_4 を添加することにより、 PbO_2 生成が 10
有利な要領で防止される。

本発明の別の態様においては Pb^{++} $50 \sim 200 \text{ g/l}$ 、 Fe^{++} $10 \sim 50 \text{ g/l}$ 、 Fe^{+++} $0.1 \sim 5 \text{ g/l}$ 及び遊離の HBF_4 $10 \sim 100 \text{ g/l}$ を電解液に含有させることが考慮される。鉄イオンを添加することにより、結晶成長に遊離なしかたで影響を及ぼす。

本発明の別の態様においては、電流密度が $1100 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ であるように考慮される。これら極めて高い電流密度が極めて高い析出率を保証し、従ってまた蓄電池電極の極めて短かい製作時間を保証する。

本発明の別の態様においては、適切な陰極成形又は特定のパターンの陰極の絶縁性被覆によって陰極表面の導電性領域に析出する材料が格子の形状をなすことが考慮される。

本発明の別の態様においては、電解液に添加剤としてゼラチン、糊料、 β -ナフトール、 20
レゾルシン、リグニンスルホン酸カルシウム及び/又はペプトンをそれぞれ $0.1 \sim 2 \text{ g/l}$ の濃度で添加することが考慮される。これら添加剤の添加は鉛及び固体物質の特に均一な析出を保証する。

本発明の別の態様においては、電解液に付加的な添加剤として $0.05 \sim 5 \text{ g/l}$ の濃度のポリアクリル酸アミドを添加することが考慮される。この添加剤の添加は、鉛及び固体物質の均一な析出に有利に作用する。

本発明の別の態様においては、固体物質として化合物 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 WC 、 TiC 、 BaSO_4 、 BN 及び/又は Si_3N_4 を電解液中の濃度でそれぞれ $5 \sim 150 \text{ g/l}$ の量で 30
用い及び/又は金属 Sn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Cu 、 Se 、 Te 及び/又は Ag を電解液中の濃度でそれぞれ $0.01 \sim 5 \text{ g/l}$ の量で用いることが考慮される。

本発明の別の態様においては、金属 Sn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Cu 、 Se 、 Te 及び/又は Ag を電解液中の濃度でそれぞれ $0.01 \sim 5 \text{ g/l}$ の量で用いることが考慮される。

本発明の別の態様においては、化合物 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 WC 、 TiC 、 BaSO_4 、 BN 及び/又は Si_3N_4 を $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒度で存在させることが考慮される。

本発明の別の態様においては、鉛の電解析出は $30 \sim 90$ の温度で行うことが考慮される。

本発明の別の態様においては、陰極は電気絶縁性材料製の板に導電性の領域を設けたものからなり、該領域上に鉛系材料を析出させ、それによって該領域の配置が成形に決定的に影響を及ぼすように考慮される。

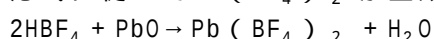
本発明の別の態様においては、導電性の領域として、電気絶縁性材料に設けられた銅層にマスクを施こして溶出させて作られた銅領域を用い、その際にマスク製作は光化学的方法 40
により行なうことが考慮される。

本発明の別の態様においては、電解析出させ硬化させた鉛電極に純鉛の仕上被覆を施こすことが考慮される。純鉛例えば精製鉛を用いて仕上被覆することにより鉛電極の耐食性が改善される。

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

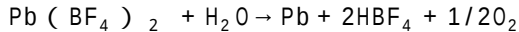
実施例 1

電解液製造原料として PbO を用い、これをドラムミキサー中で HBF_4 に溶解した。下記の反応式に従って $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ が生成した。



$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 水溶液 (これは Pb^{++} 150 g/l 、遊離の HBF_4 100 g/l 、 H_3PO_4 2.5 g/l 、糊料 0.6 g/l) 50

l及びリグニンスルホン酸カルシウム0.4g/lを含んでいる)から、電解槽中で陰極〔これはエポキシ樹脂担体とその上に格子の形状に施着した銅領域(Kupferbahn)とから構成されている〕上に鉛を析出させた。銅/タンタル/白金線からなる陽極面上では下記の反応式に従って酸素が放出された。

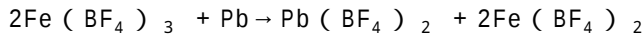


電解液中に懸濁された固体物質、すなわち平均粒度1 μm 、濃度50g/lのSiC粉末又は濃度0.4g/lの銅を、電解液容器の底部の目板を通して空気を導入することによって浮遊状態に保ち、毎時約10回循環させた。鉛の電解析出は温度35~45 $^{\circ}\text{C}$ 、電流密度800~1200A/m²において行った。

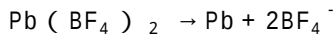
この方法を用いて、厚さ0.3~0.6mmの分散硬化させた鉛電池用電極を製造した。鉛マトリックス中の分散物含有量は、SiCが4重量%以下又は銅が3.8重量%以下であった。鉛蓄電池用電極中への分散物組込みの結果として、純鉛製電極に比べて明かな強度上昇があった。純鉛製電極はHB硬度(19/62.5/30)が4であるのに対し、分散硬化させた鉛蓄電池用電極では硬度が8~10(SiC-分散物)及び20~24(銅-分散物)に達した。

実施例 2

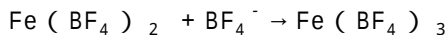
電解液製造原料として、使い古した鉛蓄電池用電極の形の鉛屑(Bleischrott)を用い、これをドラムミキサー中で $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ に溶解した。下記の反応式に従って $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ が生成した。



$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 水溶液(これは Pb^{++} 100g/l、 Fe^{++} 30g/l、 Fe^{+++} 1g/l、遊離 HBF_4 30g/l及び糊料1g/lを含んでいる)から電解槽内において鉛を陰極上に析出させた。



陰極は、エポキシ樹脂担体と、その上に格子状に施された銅領域とからなる。隔膜によって陰極から隔離されている黒鉛陽極面上で鉄が酸化された：



電解液中に懸濁させた固体物質、すなわち平均粒度1 μm 、濃度50g/lのSiC粉末又は濃度0.4g/lの銅を、電解液容器の底部の目板を通して空気を導入することによって浮遊状態に保ち、毎時約10回循環させた。鉛の電解析出は、温度35~45 $^{\circ}\text{C}$ 、電流密度800~1200A/m²で行った。厚さ0.3~0.6mmの分散硬化させた鉛電池用電極を製造した。鉛マトリックス中の分散物含有量は、SiCが4重量%以下又は銅が0.8重量%以下であった。鉛蓄電池用電極中への分散物の組込みは、純鉛製電極に比べて明かな強度上昇を生じた。純鉛製電極のHB(19/62.5/30)硬度は4である。それに比べて分散硬化させた鉛蓄電池用電極はHV硬度が8~10(SiC-分散物)及び20~24(銅-分散物)であった。電気化学的測定値は、Cuを用いて分散硬化させた電極の水素過電圧は達成可能な測定精度の枠内において有意に引き下げられることなくしかも鉛に比べても市販の鉛蓄電池電極用材料に比べてそうなっていることを示している。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ウエバーシヤエアー, アルミーン
ドイツ国 6 0 2 7 1 フランクフルト, ロイターヴェク 1 4

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開昭63-303097(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/16

C25D 15/02