

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5250797号

(P5250797)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月26日 (2013. 4. 26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/20 (2006. 01)	HO 1 M 4/20 Q
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 B
HO 1 M 10/12 (2006. 01)	HO 1 M 10/12 M

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-515679 (P2009-515679)	(73) 特許権者	513064542
(86) (22) 出願日	平成19年6月20日 (2007. 6. 20)		エムアイテック ホールディングス イン
(65) 公表番号	特表2009-541917 (P2009-541917A)		コーポレーテッド
(43) 公表日	平成21年11月26日 (2009. 11. 26)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1980
(86) 国際出願番号	PCT/CA2007/001103		1 ウィルミントン スーツ1704 デ
(87) 国際公開番号	W02007/147249		ラウェアアベニュー300
(87) 国際公開日	平成19年12月27日 (2007. 12. 27)	(74) 代理人	100081776
審査請求日	平成21年7月28日 (2009. 7. 28)		弁理士 大川 宏
(31) 優先権主張番号	60/814, 906	(72) 発明者	アルバート エム ヴィンチェ
(32) 優先日	平成18年6月20日 (2006. 6. 20)		カナダ L6H 3K2 オンタリオ オ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ークヴィル リンデンレーン435
(31) 優先権主張番号	60/907, 859		
(32) 優先日	平成19年4月19日 (2007. 4. 19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池ペーストの連続混合方法及びその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の混合パドルと搬送パドルとを連続して有する細長い反応ミキサーに粒状酸化鉛を供給する工程と、

前記反応ミキサー内に該酸化鉛に引き続いて水と硫酸とを連続注入する工程と、

前記反応ミキサー内での混合パドルと搬送パドルとの比率が65：35から80：20の範囲にあることを条件とする予め決められた混合及び搬送条件で、該反応ミキサー内の制御された保持時間の間に、該細長い反応ミキサーを通り抜けるように混合物を形成するために、湿った粒状酸化鉛と該硫酸とを迅速に混合及び反応させる工程と、

硫酸鉛を生成するための硫酸と酸化鉛との反応率と、反応生産物の粒子サイズ、均質性、濃度、比重、可塑性、及び、多孔性とを制御するために、排出生産物の最大出口温度が60℃から80℃の範囲となるように、酸化鉛と水と硫酸との混合物が前記反応ミキサーの長手に沿って細長い前記反応ミキサーを通過する間、酸化鉛と水と硫酸との前記混合物の温度を制御する工程と、

を有する、ペースト電池極板の連続生産工程で用いられる電池ペーストを連続的に生産する方法。

【請求項 2】

前記反応ミキサー内での混合パドルと搬送パドルとの比率は、75：25であり、

前記排出生産物は、68℃から79℃の範囲内の温度を有し、

前記反応ミキサー内の前記制御された保持時間は、30秒～45秒の範囲内であり、

10

20

前記反応ミキサーは、100RPM～150RPMの範囲内で運転される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ペースト強度及び格子金属への接着を強化するために、高分子繊維、改質アクリル繊維、ガラス繊維、及び、セルロース繊維のうちの少なくとも一つを含む繊維が前記酸化鉛に該酸化鉛の0.6wt%までの量で添加され前記ペースト内に均一に分散される請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

カーボンパウダー、活性炭素粉末、黒鉛粉末、黒鉛薄片、及び、黒鉛球のうちの少なくとも一つが、該酸化鉛の6wt%までの量で添加され前記ペースト内に均一に分散される請求項1～3の何れか一項に記載の方法。

10

【請求項5】

前記混合物の温度は、前記排出生産物の最大出口温度が68℃～69℃となるように制御される請求項1～4の何れか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記混合物の温度は、前記排出生産物が四塩基性硫酸鉛結晶を含むように、四塩基性硫酸鉛の形成及び成長のため、前記排出生産物の最大出口温度が70℃以上となるように制御される請求項1～4の何れか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記反応ミキサーを通り抜ける時の前記混合物の温度は、150RPMの速度で、30秒の前記保持時間で、前記排出生産物の出口温度が79℃となるように制御される請求項1、2、3、4、または、6に記載の方法。

20

【請求項8】

前記排出生産物が四塩基性硫酸鉛結晶を含むように、四塩基性硫酸鉛と共に供給される粒状酸化鉛を播く工程をさらに備える請求項1～7の何れか一項に記載の方法。

【請求項9】

反応電池ペースト生産物を電池格子に連続的に塗布する工程をさらに備える請求項5～8の何れか一項に記載の方法。

【請求項10】

搬送物質のサイズを1.52mmより小さいサイズまで削減するために、前記反応ミキサーと前記混合パドルと前記搬送パドルとの隙間を1.52mm以下とする請求項1～9の何れか一項に記載の方法。

30

【請求項11】

1.52mm未満の最大粒子サイズを持ち、2～5ミクロンの範囲の硫酸鉛結晶サイズを持つ、複数の三塩基性硫酸鉛結晶を有する請求項1～5の何れか一項に記載の方法によって連続的に生産された電池ペースト。

【請求項12】

1.52mm未満の最大粒子サイズを有し、四塩基性硫酸鉛の制御された量をもつ2～5ミクロンの範囲の硫酸鉛結晶サイズを有する請求項1、6、7、または、8に記載の方法によって連続的に生産された電池ペースト。

40

【請求項13】

請求項11又は12に記載の連続的に生産された電池ペーストによってペーストされた複数の電池電極を有する鉛蓄電池。

【請求項14】

一端に粒状酸化鉛供給材料を受け取るための供給入口と、反対端に、鉛ペーストを連続的に排出するための排出出口と、を有する細長いハウジングと、

前記供給入口から前記排出出口まで伸びる、前記ハウジングに回転可能に搭載され、回転速度が100～150RPMの範囲内である一対の相対シャフトと、

酸化鉛供給材料を前記ハウジング内へ前方に搬送するために各シャフト上に形成された送りスクリー部と、

50

前記送りスクリー部から前記排出出口まで伸びる、各シャフト上に形成された混合部と、

を備え、

粒状酸化鉛供給材料のサイズを1.52mm未満に減じながら同時に、前記ハウジング内の30～45秒の保持時間で、前記ハウジングを通りぬけて及び放射状に横切って前記ペースト材料を前記排出出口へ前進させるために、

前記混合部は、複数の混合パドルと搬送パドルとを連続して、該混合パドルと該搬送パドルが65:35～80:20の割合で有し、

前記混合パドルと前記搬送パドルは、1.52mmの隙間を有する電池極板用ペーストを連続的に生産する反応ミキサー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的に活性なペーストの電池格子への塗布に関し、さらに詳細には鉛蓄電池システムに使用するために、不連続のあるいは連続の形式で電池格子へ連続的に塗布するための電気化学的に活性なペーストの連続混合と製造のための方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

引用文献にここでは組み入れられた、それぞれテック・コミンコ・メタルズ社(Teck Comminco Metals Ltd)に2005年5月3日に登録された米国特許第6,886,439号及び2006年5月7日に登録された米国特許第7,007,579号は、鉛蓄電池に使用するための電池極板を製造するために、ペーパーバリアを使用せずに電気化学的に活性なペーストを新たにペーストされた連続金属メッシュから連続的に正極及び負極電極極板を製造する方法及び装置を開示する。メッシュ片内の空洞を飽和し、メッシュ片の反対側に塗布及び接着するための要求された粘度のペーストを製造するために、電池ペーストは、乾燥粒状酸化鉛と水と硫酸とからなる原料を他の原料と合わせて一緒に混合する一般的なバッチ工程によって製造される。

20

【0003】

一般に20分以上の混合を求める電池ペーストのバッチ製造物は、本質的に粘度及び原料構成の均一性を欠く結果となる。従来のバッチ混合技術によると、ペースト内の化学反応の結果としての発熱はコントロールしにくく、局所的にペースト温度が高くなる。バッチ工程は一般に、約49℃のペーストを塗布するのに約60℃で行われる。

30

【0004】

鉛蓄電池の製造において様々な手段によって運搬される酸化鉛は、ペースト混合システムへ入れられる前に凝集し、硬結するのは一般的である。酸化鉛は、システムから漏れる水あるいは凝結による水と接触するので、これらの不規則な凝集は、パイプや装置上で固まることによってまたはクリンカーに近い状態で濡れたあるいは反応した材料によって、もろくあるいは硬く衝突された材料であり得る。凝集した材料は、生産物の流れから容易にふり分けあるいは分離することが出来ず、そのためあらゆる移動装置は粉末の固有の粘着によって素早くふさがれ、メンテナンス問題を増加させ、作業中止時間を増加させる。従来のバッチ混合工程は、これらの凝集を減多に破壊せず、破壊された時でもそれらの破片は、続くペースト作業が封鎖や操業停止なしに通り返けるのに十分なほど小さくない。これらの粒子は通常の作業を中断するだけでなく、製造物の廃棄量をはなはだしく増加させる。

40

【0005】

35年以上の間、連続生産の絶対的な利益を得るために好ましくは需要ベースで電池ペーストの連続製造のための試みが行われているが成功していない。バッチ混合の問題は、一貫した再現可能な方法でペーストを電池極板に塗布させるために、ペーストの要求された密度、粘度及び剪断に必要な、ペースト内の均一な水分含有量を欠くことに起因する。

50

もし供給速度が非常に遅くなければ、不十分な混合活動は、ミキサー内において遅れた不完全な化学反応となり、ミキサーの外の製造ペースト内で反応が完了する。

【0006】

フォード・モーター・カンパニーに1971年4月27日に登録された米国特許第3,576,675号は、乾燥粒状酸化鉛のミキサーハウジングへ供給される供給速度がモニターされ、多量の水及び硫酸が、酸化鉛の重さによってミキサーハウジングに続いて注入される、電池ペーストの連続混合及び製造の方法及び装置を開示する。混合装置は、混合パドルを有する一对の平行に回転するシャフトを含み、混合パドルは、ハウジングを通過して動くにつれてゆっくりした回転行動でペースト成分をミキサーハウジングを放射状に横切るように向ける他の固定された流れ調整ディスクによって分離されてシャフトに搭載されている。成分密度及び粘度のために電池ペーストの連続混合及び製造が長く切実に必要とされているにもかかわらず、米国特許第3,576,675号の技術は商業的には使用されていない。

10

【0007】

極板の機械的強度を改良し、活性的な固まりのクラックを減少するために、高分子繊維あるいは改質アクリル繊維のような繊維が、酸化鉛の約0.03%から0.15%の量で一般に電池ペーストに添加される。繊維の固まりによるペースト機械の問題と同様に、ある繊維は分散するのが難しく、結果として極板の強度が低くなる。さらに、否定的な結果は、続いておこる取り扱いにおいて極板からのペレットの引き抜き及びねじれを含む。これらの問題は、添加された繊維の量が多いほど、悪化する。より良い強度のために望ましい長い繊維は、バッチシステムでは混合するのが更に難しく、そのため電池製造には避けられる。ポリプロピレン繊維は特にバッチシステムにおいてペースト内へ混合するのが難しくそのため滅多に使用されない。

20

【0008】

あらゆる鉛蓄電池のタイプ(SLI, 工業など)において、負極電池極板の伝導性を改良するために有機カーボンパウダー、活性炭素粉末あるいは黒鉛粉末、黒鉛薄片、あるいは黒鉛球の形の粒状カーボンは、炭素を主成分とした膨張剤のような他の成分と一緒に加えることが出来る。現在、炭素は酸化鉛の重さの0.3%から1%の濃度で添加される。あるケースでは、炭素の高い濃度が要求されるかもしれないが、酸化鉛と炭素の密度の大きな違いにより、また炭素が凝集したり固まることにより、炭素は均質混合のためにきちんと混合、分散されることが出来ないので、結果として受け入れがたいペーストになり、従来のバッチシステムにおいては炭素の高い濃度は実際的に不可能である。

30

【0009】

鉛蓄電池には多くの異なるタイプがあり、更に多くの異なる応用がある。生産物の多様性によって、ある電池製造業者はたくさんの異なる種類の添加剤を用いる。そのような添加剤の一つは四塩基性硫酸鉛種結晶であり、様々な異なる形で再利用できる。これらの添加剤は硬化工程を短くし、最適な硬化及び活性材料を最適な結晶サイズ、形状及び分布を構成する要求された四塩基性硫酸鉛結晶へ転化することを保証する。この調整された結晶モルフォロジーは電池極板の活性的な固まりへ強度を与え、製造物の寿命を伸ばす。添加剤は、四塩基性硫酸鉛結晶の成長のためのシードポイントを提供して、四塩基性硫酸鉛結晶の成長を促すのを助ける。通常のバッチミキサー内で、分布は要求されたものより小さく、シードに富んだ他の領域がある一方で大部分の領域はシードを奪われた領域のままであり、結果として成長反応は大きすぎ、反応化学薬品は反応が要求された結晶構造を完了出来る前に枯渇する。このことは、すべての四塩基性硫酸鉛結晶の割合を変動させ、結晶のサイズ及び結晶構造に影響を及ぼす。

40

【0010】

電池ペースト内の四塩基性硫酸鉛の少量の存在はよく、電池製造工程の硬化段階におけるシードとして要望される。四塩基性硫酸鉛は、バッチ工程内で容易に製造あるいは調整することが出来ず、それゆえ従来のバッチ工程ではペーストに添加される。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第6,886,439号

【特許文献2】米国特許第7,007,579号

【特許文献3】米国特許第3,576,675号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の主な目的は、調整された最大粒子サイズを有し、それゆえに改善された重量許容誤差を有して更に均一に格子へペーストする能力を有する、均一な構成、水分布、流動性を有する電気化学的に活性なペーストを連続的に混合及び製造することである。

10

【0013】

本発明の他の目的は、発熱化学反応の割合及びペースト成分の物理特性を調節するために及び四塩基性硫酸鉛ペーストを要望されたときの生産のために、狭い温度範囲内で電気化学的に活性なペーストを連続的に混合及び製造することである。

【0014】

本発明のさらなる目的は、ペーストの強度を強化するために均一に分散された増加された量の強化繊維と、伝導性を改善するためにカーボンパウダー、黒鉛粉末、黒鉛薄片あるいは黒鉛球と、を含む電池ペーストを連続的に製造することである。

【0015】

20

また本発明のさらなる目的は、実質的に完全に混合することによってまた混合温度を広い範囲を通して調節する能力によって、発熱硬化時間を減少あるいは除去することが出来、あるいはペーストの完了した極板の硬化工程の持続期間を減少すると共に、発熱硬化工程の温度を減少するあるいは完全に除去する連続ペースト混合工程の用意である。

【課題を解決するための手段】

【0016】

広い見方において、ペーストされた電池極板の連続生産のための工程内でペーストを連続的に生産するための本発明の方法は、複数の混合パドルと搬送パドルとを連続して有する細長い反応ミキサーに粒状酸化鉛を連続的に供給する工程と、反応ミキサー内に酸化鉛に引き続いて水と硫酸とを連続注入する工程と、反応ミキサー内の混合が混合と搬送との比率が約65:35から80:20であること、好ましくは約75:25であることを条件とする予め決められた混合及び搬送条件で、ミキサー内の制御された保持時間の間に、細長い反応器を通り抜けるように混合物を形成するために、湿った粒状酸化鉛と硫酸とを混合及び反応させる工程と、硫酸と酸化鉛との反応率、反応生産物の粒子サイズ、均質性、濃度、比重、可塑性、及び、多孔性を制御するために、細長い反応器を通して反応器の長手に沿って通過している間、排出生産物の最大温度が60℃から約80℃の範囲内、好ましくは約68℃から79℃となるように酸化鉛と水と硫酸との混合物の温度を制御する工程と、を有する。

30

【0017】

約100RPM～150RPM（回転／分）の回転率である混合条件において、反応ミキサー内の制御された保持時間は、約30秒～45秒の範囲内である。

40

【0018】

電池極板用ペーストの連続生産のための反応ミキサーは、一端に粒状酸化鉛供給材料を受け取るための供給入口と反対端に鉛ペーストを連続排出するための排出出口とを有する細長いハウジングと、供給入口から排出出口まで伸び、上記ハウジングに回転可能に搭載された一対の相対シャフトと、酸化鉛供給材料を前方に反応ミキサー内へ搬送するために各シャフト上に形成された送りスクリー部と、送りスクリー部から排出出口まで伸びる、各シャフト上に形成された混合部と、を有し、それぞれの上記混合部は、粒状酸化鉛供給材料のサイズを1.52mm未満に減じながら同時にハウジングを半径方向に横切って及び通ってペースト材料を排出出口へ前進させるために、複数の混合パドル及び搬送パ

50

ドルを混合パドルと搬送パドルが65：35～80：20の割合で連続して含んでおり、この混合パドルと搬送パドルは1.52mmの隙間を有する。

【0019】

本発明の方法によって連続的に製造された電池ペーストは、1.52mm未満の最大粒子サイズを有し、実質上、三塩基の形で2～5ミクロンの範囲の硫酸鉛結晶サイズを有する。好ましくは、ペーストも、ペースト内へ均一分散されて供給される、カーボンパウダー、活性炭素粉末、黒鉛粉末、黒鉛薄片、及び、黒鉛球のうちの少なくとも一つを、酸化鉛の6wt%までの量で含み、ペースト内へ均一分散されて供給される、高分子繊維、ガラス繊維あるいはセルロース繊維を、酸化鉛の約0.6wt%までの量で含む。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【図1】図1は、本発明の工程のフローシートの斜視的な概略図である。

【図2】図2は、本発明の装置の概略図である。

【図3】図3は、未化成の硬化された正極活性商業バッチ式酸化鉛ペーストの1000倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図4】図4は、本発明の工程によって75RPMでゆっくりと混合されて製造された未化成の硬化された正極活性酸化鉛ペーストの1000倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図5】図5は、本発明の工程によって100RPMで中位に混合されて製造された未化成の硬化された正極活性酸化鉛ペーストの1000倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図6】図6は、本発明の工程によって150RPMで急速に混合されて製造された未化成の硬化された正極活性酸化鉛ペーストの1000倍の倍率の顕微鏡写真である。

20

【図7】図7は、ポリプロピレン繊維を0.3wt%有する未化成の硬化された正極酸化鉛ペーストの1000倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図8】図8は、改質アクリル繊維を0.3wt%有する未化成の硬化された正極酸化鉛ペーストの1000倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図9】図9は、3シグマ正規分布と比較した4wt%炭素として表1から引用された炭素濃度分布のグラフである。

【図10】図10は、3シグマ正規分布と比較した6wt%炭素として表1から引用された炭素濃度分布のグラフである。

【発明を実施するための形態】

30

【0021】

図1は、本発明のフローシートを斜視的に概略的に示し、粒状酸化鉛、繊維、及び、膨張剤を有するカーボン、を受け取る上部供給入口12を一端13に有する管状のミキサー10に水と酸を連続して添加するところを示す。

【0022】

図2は、一端13に粒状酸化鉛を受け取る上部供給入口12と、反対排出端15に鉛ペーストを連続的に排出する下部出口14と、を有する本発明の細長い管状の反応ミキサー10をもっと詳細に概略的に示す。そのうちの 하나가示され、数字16で描写される一對のシャフトは、供給入口12から排出出口14まで管状の反応ミキサー10を通して縦方向に回転するように搭載されている。供給材料を反応ミキサー10内へ排出端15に向かって前方に搬送するために、送りスクリー部18は入口端13において各シャフト16に搭載される。送りスクリー部18から排出端15まで伸びる混合部20は、排出端15にある戻しヘリカルパドル“RH”と共に、フラットパドル“F”及びヘリカルパドル“H”を含む。フラットパドルFは混合パドルであり、ヘリカルパドルHは搬送パドルであり、混合と搬送との割合が一般に25：75または50：50を用いる従来技術と比較して、混合部20の混合と搬送との割合は約65：35～80：20、好ましくは約75：25である。ハウジングを横切ってペースト材料を放射状に案内し、すばやいこねる動作による十分な混合を提供するために、図示されないギアの推進力によって同調させられたシャフト16の回転は、上で説明された相対するパドルを回転させる。反応ミキサー内の保持時間は、混合において約30秒～45秒であることがわかり、最適な結晶サイズと

40

50

構造をもたらす温度調整下の上記パドルの配置によって剪断変形が与えられることがわかる。

【0023】

混合の強度は重要である。混合部において、反応ミキサー内の保持時間が約45秒から30秒であるのに相当する約100RPM～150RPMの速度のパドルの回転によって提供される攪拌と剪断が、要求された構成の熱的に安定した鉛ペーストを提供することを我々は発見した。このことは一般に混合時間に20分以上要求する従来のバッチ混合と著しく違っている。

【0024】

酸化鉛の9wt%～15wt%の量の水は、供給入口12で酸化鉛に添加されることが出来、あるいは急速に酸化鉛と混合し酸化鉛を濡らすために反応ミキサーに供給入口12に近接する入口22において別々に添加されることが出来る。三塩基性硫酸鉛の製造のために、酸化鉛の7wt%～16wt%の量で、1.325の比重を有する硫酸は、水の供給よりも下流の位置で、局部的な反応を最小化するために及び重硫酸塩化あるいは一塩基性硫酸塩を避けるために好ましくは2以上の入口24、26において供給される。

10

【0025】

ポリプロピレン、改質アクリル、セルロース及びガラス繊維のような繊維は、改質アクリルでは3/16インチまでの繊維長の増加、ポリプロピレン繊維では1/8インチまでの繊維長の増加と共に、バッチ混合による混合可能量と比較すると繊維含有量が約5倍に増加している酸化鉛の0.6wt%の量で添加されることが出来る。連続混合工程による、増加されたより長い繊維の量での連続混合は、繊維のきわめて良好な分散を提供し、結果として電池寿命を延ばすと共に物理的に強い電池極板を製造する。繊維のきわめて良好な分散は、要求された結果を得るために実際に必要とされるよりも結果的に少ない繊維となり、それによってコストを削減する効果を生ずる。

20

【0026】

有機炭素、カーボンパウダー、活性炭素粉末、黒鉛粉末、黒鉛薄片、あるいは、黒鉛球の形をとってカーボンパウダーは、炭素の損失がなく、炭素が凝集したり固まることなしに、バッチ混合の場合の1wt%までの一般的な炭素含有量と比較すると6倍の炭素含有量の増加である酸化鉛の6wt%までの量で、炭素がきわめて良好に分散して添加されることが出来る。1wt%を超えるレベルでの炭素の均一なバッチ混合は、炭素の凝集や固化のためにまた酸化鉛と炭素の本来の密度の違いのために非常に難しい。

30

【0027】

反応温度は、硬化工程においてシードとして働く要求された量の四塩基性硫酸鉛(4PbO-PbSO₄)を提供するために高められたレベルで、しっかりと調整される。急激な混合及び高い温度条件での工程において、四塩基性硫酸鉛の構成と存在により高価な添加剤の添加の必要性がなくなり、一方で続いておこる硬化時間を減じる。要望されれば、四塩基性硫酸鉛は、酸化鉛の供給と共にシードとして添加されることも出来る。

【0028】

圧力下で冷却水を受ける上部水ジャケット30及び32と、下部水ジャケット34及び36は、60℃以上80℃までの範囲のある温度で、好ましくは約68℃～79℃でペーストを排出するために、反応ミキサー10を通り抜ける間、ある温度で混合を持続するように調整される。工程の運転温度は、一般に5秒以内に約68℃～69℃に達し、排出され電池の格子電極にペーストが塗布されるまで、68℃～69℃のままである。70℃以上の温度は、要望されれば電池極板硬化工程を加速するシードとして働く四塩基性硫酸鉛の結晶構造の成長及び形成のための発熱反応を引き起こすことがわかっている。

40

【0029】

本発明の工程は以下の典型的な試験に関して記載される。

【0030】

内径が5"、円筒内部長さが37.13"の円筒反応ミキサーは、送り供給スクリー部18内に直径2.00"の供給スクリーと共に軸上にジャーナルされたシャフト16

50

と、軸方向に0.03"スペーサーによって離されて、シャフト18上に組み立てられた1.00インチパドルF、パドルH及びパドルRHとを有する。6つのヘリカルパドルと21のフラットパドルとに分かれる28のパドルと、28のスペーサーと、4つのスクリーとで組み立てられた補完物は、その全長が36.88"である。

【0031】

パドルは、反応ミキサー内で、30秒の保持時間の間、1分間に約125ポンドの処理量となるように150RPMで回転された。75RPMのような、よりゆっくりとした速度は、望ましくない小さな粒子を製造し、熱が局在される結果となった。

【0032】

平均サイズが約1ミクロンである粒状酸化鉛は、供給入口12へ、一定の割合で供給された。固体供給、ここでは酸化鉛と呼ぶが、酸化鉛供給は、25wt%~30wt%までの金属鉛を含んでも良く、ペーストを強化するために少量の不活性繊維と酸化鉛とを本質的に釣り合わせる。水は、反応ミキサー10の入口12に供給される酸化鉛100ポンド毎に約12ポンドの量で添加された。比重1.325を有する硫酸は、酸化鉛供給100ポンド毎に13ポンドの量で添加された。それらの成分は、最適な結晶サイズと構造を温度平衡を保って獲得するために調整された温度条件のもと、約30秒の反応器内の予め決められた保持時間の間、酸化鉛と水及び硫酸とを密接に混合するために、送り供給スクリーによって反応ミキサー10内へ運搬された。最終排出ペースト生産物を監視したところ、温度変化はないことが示され、このことは化学反応が完了したことを示す。

【0033】

約68℃の平均温度で排出されたペースト生産物は、米国特許第6,884,439号に開示された方法で製造されたエキスパンド鉛格子に塗布され、相対湿度が100%、80%及び50%のそれぞれにおいて40℃で24時間、合計72時間硬化された。

【0034】

ペーストされた極板は、約30時間の間、正極ペーストの理論容量200%である1.2アンペア/極板で化成された。

【0035】

化成された極板は、放電深度100%で、再充電と、続くそれぞれの前の放電の115%（アンペア・アワー）の放電とを30サイクル繰り返された。極板の容量は、最初の数サイクルの間、48%から52%の容量範囲で商業用極板と匹敵した。30サイクルにおける容量でも、まだ、商業極板がとても良い性能と考えられる45%から48%であった。30サイクルにおいて、容量はまだとても良かったが極板は取り去られ、調べられた。格子へのペーストの接着は、強い結合で優秀と評価された。極板は破壊されることなく多くのサイクルがあったという良い徴候を示し、ペレットは、まだ硬く破壊に耐えていた。

【0036】

以下に従来のバッチ工程によるペーストと、本発明によるペーストとのモルフォロジー比較を提供する。

【0037】

商業電池極板から取られた未化成正極活物質の顕微鏡写真が図3に示される。ペーストに関する「化成」の用語は、電池産業ではよく知られている。それは化成工程に関連しており、化成工程によって PbO_2 の化学構造のため硬化された極板は酸にさらされる。ここで言及する「未化成」の用語は、ペーストが電池の酸にさらされていないことを意味する。顕微鏡写真は、未化成正極活物質の主な成分は三塩基性硫酸鉛（ $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ ）及び赤色酸化鉛であることを示した。いくつかの残りの金属鉛粒子もまた観察された。いくつかの大きな三塩基性硫酸鉛結晶が見てわかり、顕微鏡写真は、三塩基性硫酸鉛結晶が、この極板が良く硬化されていることを示す約 $1 \times 3 \mu$ のサイズで、良く成長していたことを示した。

【0038】

たった75RPMの回転速度で、保持時間が約60秒で（ペースト NO. 1）本発明によって製造されたペーストの顕微鏡写真である図4によると、多数の明るい金属粒子が

見られ、ペーストの酸化が完全になし遂げられなかったことを示す。三塩基性結晶は、商業電池の極板内のものと比べると比較的小さかった。活物質はとても高い割合で、サブミクロン粒子のアモルファス物質の形であった。

【0039】

ペーストのX線回析像は、活物質が赤色酸化鉛、三塩基性硫酸及び金属鉛を含むことを確証した。それはまた未化成活物質がいくつかの炭酸鉛化合物を含むことを示した。

【0040】

過大な量の金属鉛と少ない発達不十分の三塩基性硫酸鉛結晶は、おそらく75RPMの不十分な混合の結果であった。このペーストは商業的に有効であるとは考えにくい。

【0041】

100RPMの混合速度で、45秒保持で（ペースト NO. 2）本発明によって製造されたペーストの顕微鏡写真である図5に転ずると、三塩基性硫酸鉛結晶は図4で示されたものと比べるとより大きく、より多数であると思われる。

【0042】

150RPMの混合速度で、30秒保持で（ペースト NO. 3）本発明によって製造されたペーストの顕微鏡写真である図6の顕微鏡写真は、この極板の活物質がほとんど、図5に示された極板内のものと同一であることを示した。しかしながら、このペーストの遊離鉛分析は、100RPMの材料と比較してより低いより望ましい約0.5%の遊離鉛含有量を示した。

【0043】

結果は、図5及び図6内の2つの未化成活物質は、商業電池からの図3内の未化成活物質と同等であったことを示した。

【0044】

混合と運搬の割合が75:25で、排出温度が79℃で、150RPMの速度で、30秒の保持時間で本発明の工程内で酸化鉛の4重量%の量と酸化鉛の6重量%の量で黒鉛粉末として添加された炭素は、以下の表1に示された炭素分布分析を生みだし、そこでは測定された炭素の割合は、水、酸、繊維、及び、酸化鉛を含むペーストの重さに基づき、ターゲット炭素は酸化鉛のみの重さに基づく。10個の2gサンプルが、各4%及び6%の試行から取られ、独立してASTM-E1019試験方法を用いて評価された。両方の試行から試験されたサンプルの炭素濃度は、良く混合されたペーストであることを示した。図9及び図10は、3シグマ正規分布と比較した炭素濃度分布のグラフである。これらの結果は、とても狭い分布を示し、それによって連続製造された電池ペーストは、バッチ工程によって製造された電池ペーストと比較して、連続工程によって良く均質に混合されることを意味すると推定される。従来バッチ工程では酸化鉛の約1wt%を超えることが不可能であった、酸化鉛の6wt%のレベルまでにおける炭素の均一で十分な混合は、四塩基性硫酸種鉛、強化繊維及び膨張剤を含む他の添加剤の十分な混合の指標である。

【0045】

10

20

30

【表 1】

サンプル	ターゲット:酸化物の4重量%炭素 測定された炭素%	ターゲット:酸化物の6重量%炭素 測定された炭素%
1	3.29	5.82
2	3.33	5.18
3	3.24	5.26
4	3.52	5.15
5	3.21	5.26
6	3.28	5.10
7	3.20	5.09
8	3.32	5.20
9	3.38	5.05
10	<u>3.27</u>	<u>5.15</u>
平均	3.30 (酸化物の概算4.0%)	5.23 (酸化物の概算6.3%)

【0046】

1／8インチの長さを有するポリプロピレン繊維及び3／16インチの長さを有する改質アクリル繊維が酸化鉛ペーストに酸化鉛の0.3重量%の量で混合された。図7は、0.3wt%のポリプロピレン繊維の均一な分布を示し、図8は、0.3wt%の改質アクリル繊維の均一な分布を示す。

【0047】

本発明の連続工程は、塗布に適合させるために、異なる繊維径をもつ増加された濃度の及び増加された長さの様々な繊維の均一な分布を可能にする。ペースト混合内の繊維の均一分布は、損失の大きい休止時間を生じうる繊維の凝集を避け、一方電池極板の強度及び寿命を増加する。

【0048】

連続的に電池ペーストを製造する本発明の方法及び装置は、バッチ方法を超えた重要な強みを提供する。バッチ方法が工程中、遊離鉛含有量及び粘度及びペーストの剪断変形において不利な影響がでる、水分含有量のうちの3～5wt%の量の水を蒸発のため失う傾向があるのに反して、安定した操作条件における閉鎖システム内の連続混合方法は、水分の損失はなく、環境問題を最小にする。ペーストの粘着力及び強度を改良するために添加された不活性繊維は、バッチ工程によって通常手に入る不十分な分散と比較して良く分散される。炭素分布グラフによって確かめられた成分の均一分散は、繊維が凝集することを妨げ、損失の大きいラインの休止時間を引き起こしうるペースト問題を実質上削除する。拡大された数々の繊維が使用でき、要求された塗布に適合させるために、異なる直径、長さ及び濃度のガラス繊維及びポリプロピレン繊維のような損失が少ない製造物の使用が可能となる。カーボンパウダーは、酸化鉛の6wt%までの高い濃度で酸化鉛に均一に混合されることが出来る。バッチ混合容器の縁でよく化成される乾燥鉛ペーストの固まりの化成は、本発明の連続反応ミキサー内では最小にされ、あるいは未然に防がれ、それによってペースト内の乾燥領域が避けられ、ミキサーの定期的なメンテナンスと清掃を容易にする。連続ペースト方法は、凝集あるいは硬結した材料を、工程の混合部分内で、混合カム、パドル及び剪断バインダーリングの0.060インチ(1.52mm)の隙間よりも小さな破片に破壊するだろう。連続ペースト方法内で材料の凝集及び硬結が崩壊するこの調整は、特に固定されたオリフィス、スチールベルト、及び、金属ドラムのペースト機械内で使用される時や、フラットベルトタイプのペースト機械内で特大の材料で動かなくなるのを本質的に除去する時に、続くペースト操作内の失敗率及び休止時間を低減する。調整

できる混合及び剪断条件と温度パラメーターのもとで、均質なペーストの連続混合によって調整された硫酸鉛の均一結晶成長及び結晶構造は、約 3 wt %～5 wt %の金属鉛と調整された量の三塩基性硫酸鉛とを有する実質上三塩基の形で、2 ミクロン～5 ミクロンの範囲の大きさの硫酸鉛結晶を産出し、硫酸鉛結晶は、格子の活物質への接着強度と極板の密着強度を高め、ペーストの凝集を減じる、よりよい格子充填のための一貫した湿度含有量を有し、体積多孔度と孔の大きさの調整を通じて、より高い反応表面を有する。

【 0 0 4 9 】

より低い温度範囲で作動する従来のバッチ混合容器内での 20 分と比較して、ペースト生産物は、反応ミキサーを通り抜ける間に化学反応と結晶成長が 30 秒～45 秒の反応時間で完了に達すると共に、迅速に温度平衡に達し、メンテナンスコスト、エネルギーコスト及び動作コストがより低い結果となった。

【 0 0 5 0 】

標準生産ラインで79℃の排出温度を有する連続的に生産されたペーストを用いてペーストされた電極極板で組み立てられたSLI電池は、コールドクランキング電流試験及びリザーブキャパシティの工業規格を満たすあるいは卓越する。グループ65の電池のための高温J240サイクル試験は、3000サイクルを超えた。5回の放電深度100%サイクルのリザーブキャパシティの後で、損失容量は観察されなかった。

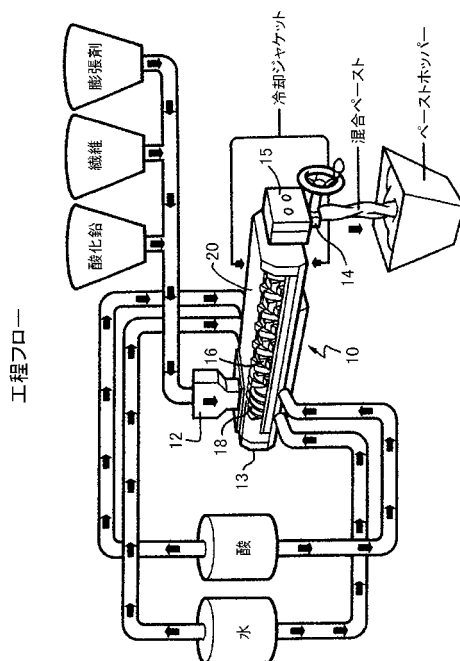
【 0 0 5 1 】

発明の範囲と権限は付記されたクレームで定まり、本発明の他の実施態様及び実施例は当業者にとって容易に明らかとなることが理解されるだろう。

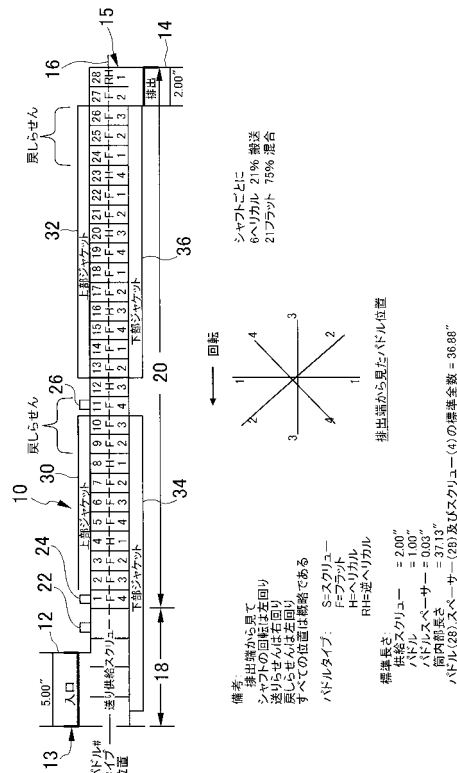
10

20

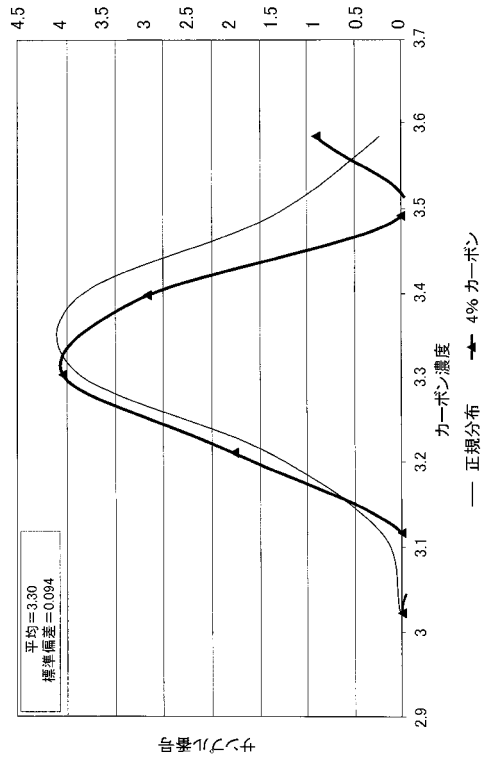
【図 1】



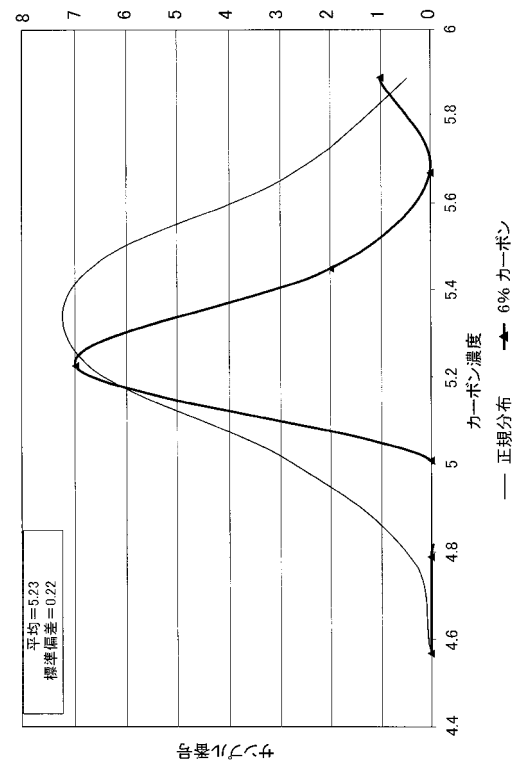
【図 2】



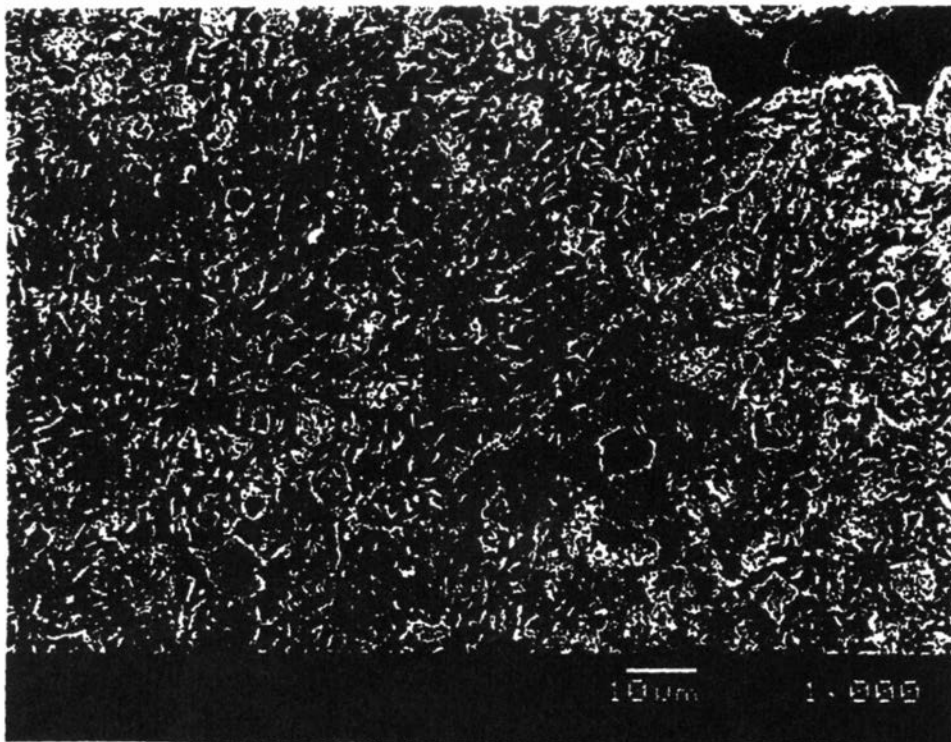
【図 9】



【図 10】

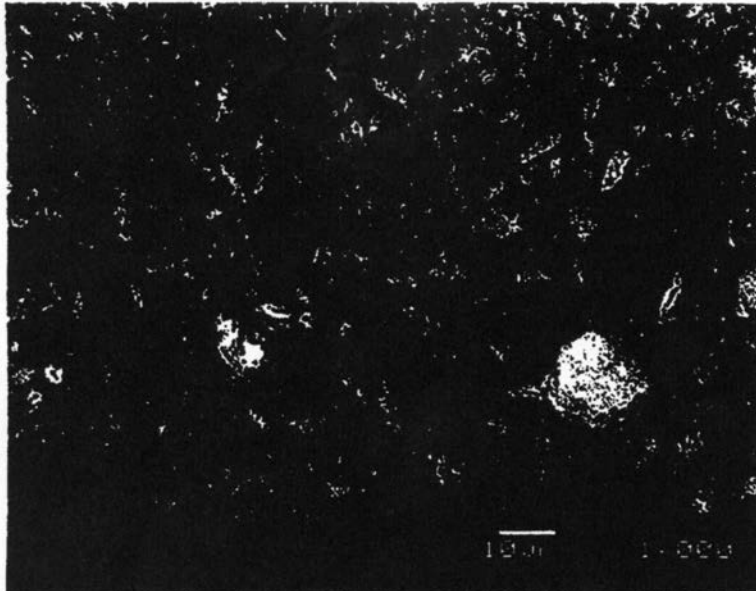


【図 3】



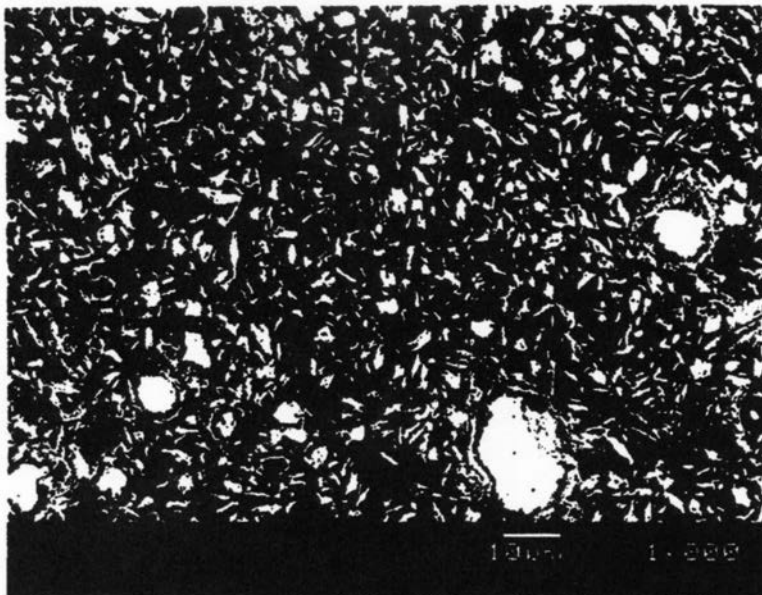
未化成商業用正極板のための活物質 (1000×)

【図 4】



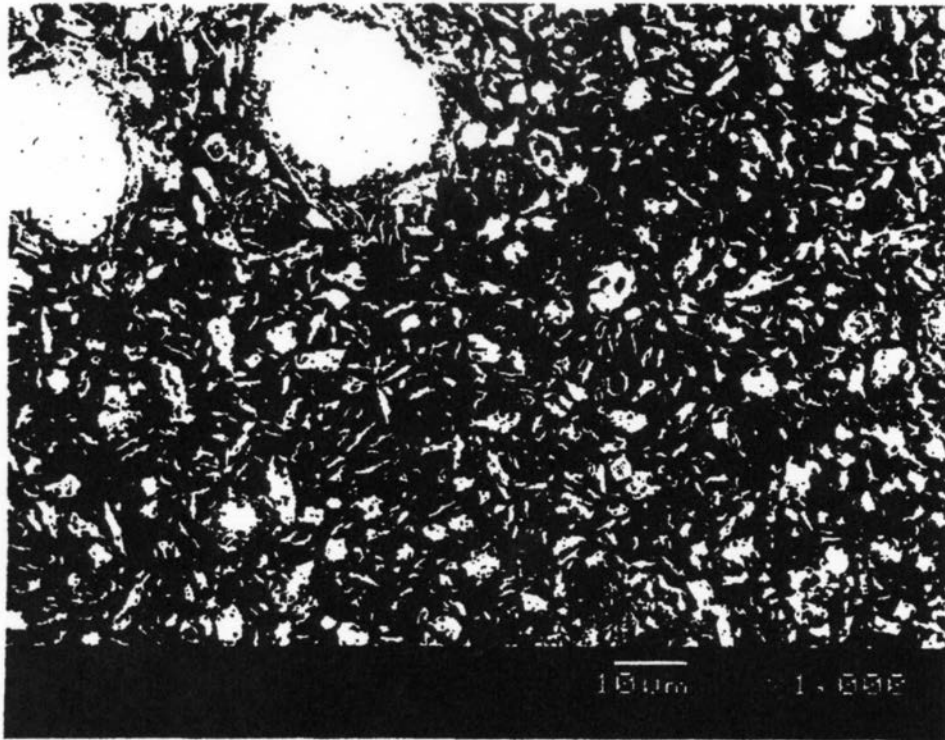
ペースト#1を有する極板内の未化成正極活物質 (1000×)

【図 5】



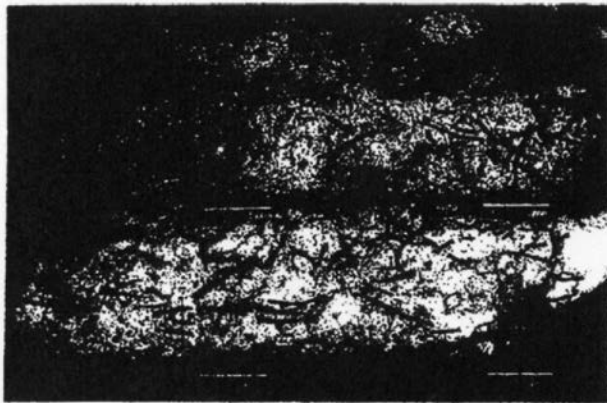
ペースト#2を有する極板内の未化成正極活物質 (1000×)

【図 6】



ペースト#3を有する極板内の未化成活物質 (1000×)

【図 7】



ポリプロピレン繊維 0.3wt. %

【図 8】



アクリル繊維 0.3wt. %

フロントページの続き

- (72)発明者 ダグラス ジー クラーク
カナダ C 1 A 7 J 8 プリンズエドワードアイランド シャーロットタウン アール, アール
. ナンバー 5 バーカラムドライブ 2 4 2
- (72)発明者 ヴィクター ナスリ サレフ
カナダ L 6 W 4 E 4 オンタリオ ブランプトン ハブロックドライブ 1 2 9
- (72)発明者 マルコム ジョン デューア
カナダ L 3 M 4 E 7 オンタリオ グリムズビー アール, アール, ナンバー 1 リッジロ
ードイースト 8 5 B
- (72)発明者 ロバート ダブリュー フリッツ
米国 2 7 3 6 0 - 6 1 8 1 エヌシー トマスビル メアリーロード 3 8 0

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開平 0 1 - 2 5 8 3 4 6 (J P, A)
特開平 0 5 - 2 0 5 7 4 0 (J P, A)
米国特許第 0 3 5 7 6 6 7 5 (U S, A)
欧州特許出願公開第 0 1 2 2 3 6 2 7 (E P, A 1)
米国特許第 0 4 3 4 6 0 2 2 (U S, A)
特開平 0 4 - 5 0 5 8 2 7 (J P, A)
米国特許第 0 7 1 1 8 8 3 0 (U S, B 1)
特開平 0 5 - 2 0 5 7 3 2 (J P, A)
特開平 0 8 - 2 3 6 1 0 6 (J P, A)
特開昭 5 8 - 1 2 8 6 5 3 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 1 M | 4 / 2 0 |
| H 0 1 M | 4 / 6 2 |
| H 0 1 M | 1 0 / 1 2 |