



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102569821 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201210050442. 8

(22) 申请日 2012. 02. 29

(73) 专利权人 松下蓄电池(沈阳)有限公司

地址 110141 辽宁省沈阳市经济技术开发区
昆明湖街 51 号

专利权人 松下电器产业株式会社

(72) 发明人 田晓申 潘宇亮 樽松道男

村田善博 佐佐木健浩

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51) Int. Cl.

H01M 4/73(2006. 01)

H01M 4/14(2006. 01)

H01M 10/06(2006. 01)

H01M 4/82(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 202094213 U, 2011. 12. 28,

CN 102227026 A, 2011. 10. 26,

CN 202495530 U, 2012. 10. 17,

审查员 周小沫

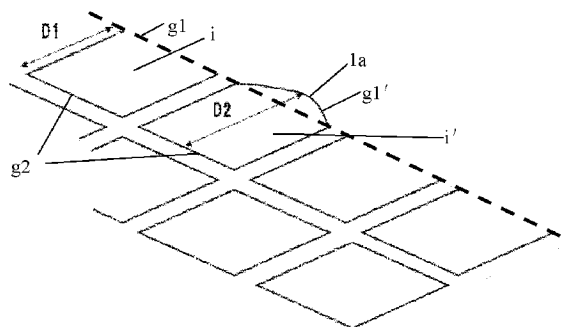
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

拉网格栅及其制造方法、使用其的铅蓄电池
极板、及铅蓄电池

(57) 摘要

本发明提供一种拉网格栅及其制造方法、以及使用了该拉网格栅的铅蓄电池用极板及铅蓄电池。所述拉网格栅是通过切拉法形成的拉网格栅，包含多个由筋条构成的菱形网眼，其特征在于，所述筋条中的一部分筋条发生了褶皱，形成凸起的弯曲；在所述拉网格栅的投影图中，当设定菱形网眼的边长即未发生褶皱的两个平行对置的筋条之间的距离为 $D1$ 、发生了褶皱的筋条的弯曲顶点至与其平行对置的另一筋条的距离为 $D2$ 时，表示筋条弯曲程度的褶皱度 W 由下式 (1) 决定，其中， $D2 > D1$ ，所述褶皱度为 $0.09 \sim 0.19$ 的范围。 $W = (D2 - D1) / D1$ (1)。



1. 一种拉网格栅,其是通过切拉法形成的拉网格栅,包含多个由筋条构成的菱形网眼,其特征在于,所述筋条中的一部分筋条发生了褶皱,形成凸起的弯曲;在所述拉网格栅的投影图中,当设定菱形网眼的边长即未发生褶皱的两个平行对置的筋条之间的距离为 $D1$ 、发生了褶皱的筋条的弯曲顶点至与其平行对置的另一筋条的距离为 $D2$ 时,表示筋条弯曲程度的褶皱度 W 由下式 (1) 决定,其中, $D2 > D1$,

$$W = (D2 - D1) / D1 \quad (1)$$

所述褶皱度为 $0.09 \sim 0.19$ 的范围,

所述拉网格栅中发生了褶皱的筋条的数量相对于构成所述拉网格栅的筋条总数的百分比即褶皱发生率为 $5 \sim 20\%$ 的范围。

2. 根据权利要求 1 所述的拉网格栅,其特征在于,所述褶皱度 W 为 $0.11 \sim 0.17$ 的范围。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的拉网格栅,其特征在于,所述褶皱发生率为 $6 \sim 17\%$ 的范围。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的拉网格栅,其特征在于,所述褶皱发生率为 $7 \sim 15\%$ 的范围。

5. 一种铅蓄电池用极板,其特征在于,包含权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的拉网格栅、以及填充在所述拉网格栅上的活性物质。

6. 一种铅蓄电池,其特征在于,包含权利要求 5 中所述的极板。

7. 根据权利要求 6 所述的铅蓄电池,其特征在于,所述极板为正极板。

8. 权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的拉网格栅的制造方法,其包括下述工序:

(1) 切拉工序:使用冲压模具对铅带进行冲压,通过上模与下模的相对运动,沿铅带的长度方向形成多个斜向排列的狭缝,并将该狭缝沿与铅带表面垂直的方向展开,然后上模恢复原位,完成一个冲程的步骤;每当铅带沿长度方向移动规定距离后,重复上述步骤,从而形成具有多个菱形网眼的网状片;

(2) 整形工序:利用导向辊在水平方向上对得到的网状片进行整形,得到平面的网状物;

(3) 裁断工序:将得到的网状物裁断成规定的形状和尺寸,从而形成拉网格栅,

其特征在于,在所述切拉工序中,由外部设备控制所述上模的切下深度和冲程数,从而使得到的拉网格栅具有规定的褶皱度和褶皱发生率。

9. 根据权利要求 8 所述的拉网格栅的制造方法,其中,所述切下深度为 $2.965 \sim 3.045\text{mm}$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的拉网格栅的制造方法,其中,所述切下深度为 $2.98 \sim 3.03\text{mm}$ 。

11. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项所述的拉网格栅的制造方法,其中,所述冲程数为 $600 \sim 1800\text{rpm}$ 。

12. 根据权利要求 11 所述的拉网格栅的制造方法,其中,所述冲程数为 $750 \sim 1500\text{rpm}$ 。

13. 根据权利要求 11 所述的拉网格栅的制造方法,其中,所述冲程数为 $800 \sim 1300\text{rpm}$ 。

拉网格栅及其制造方法、使用其的铅蓄电池极板、及铅蓄电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种拉网格栅及其制造方法、以及使用了该拉网格栅的铅蓄电池用极板及铅蓄电池。

背景技术

[0002] 铅蓄电池具有价格低廉、输出稳定、适于大电流放电等优点，在车辆启动、电动车或电动工具的主电源、备用电源等领域一直具有广泛的应用。

[0003] 铅蓄电池主要包括开放式的液式铅蓄电池和密封式的阀控式铅蓄电池，其中阀控式铅蓄电池具有免维护的优点，因此应用更为广泛。阀控式铅蓄电池由正极板、负极板、隔膜、电解液、带有安全阀的外壳等部分组成，正负极板均采用涂膏式极板，将活性物质填充在特制的合金格栅上而制成。关于铅蓄电池中使用的格栅，大致可以分为铸造格栅和拉网格栅两种。与铸造格栅相比，拉网格栅 (expand grid) 不仅可以节约材料成本，而且拉制出的格栅重量差别小，生产效率大幅提高。因此，目前倾向于采用拉网格栅来逐渐代替传统的铸造格栅。

[0004] 通常采用切拉法来制作拉网格栅。例如，专利文献 1 中公开了一种冲剪式拉网机，其主要结构系由上刀片和下刀片构成，上下刀片均为齿状结构，当铅带被送入拉网机中，上刀片与下刀片相对地在垂直方向作上下冲压运动，随后将冲压后的铅带沿水平方向拉开，形成网状结构。

[0005] 通过上述切拉法生产出的拉网格栅容易产生的问题是，当使铅带沿水平方向拉开时，构成网眼的筋条被拉成直线形状，筋条受到的应力较大，且筋条的交点（即节点）处过于紧绷，有时容易断裂。特别是在极板生长过程中容易造成筋条的过早断裂，从而影响格栅集电性的分布，筋条断裂部分附近的活性物质脱落，不能有效被利用，导致放电容量降低，而且由于筋条断裂，使格栅更容易被腐蚀，降低了电池的使用寿命。为了克服上述问题，专利文献 2 提出了对切拉加工后得到的拉网格栅进行热处理，以缓和拉网格栅在切拉变形中所受到的应力，从而得到高容量和长寿命的铅蓄电池。

[0006] 另一方面，当切拉加工的工艺条件发生变化、例如当铅带的行进速度与模具的冲压速度不匹配时，有时会使构成网眼的部分筋条发生褶皱，拉网格栅展开后不平整，影响了后续的极板生产的稳定性。由于这样的褶皱通常是随机产生的，无法控制其形成的数量及程度，因此，目前并没有有意识地进行对在利用切拉法制造拉网格栅时产生的褶皱的研究，而且，拉网格栅中发生褶皱被认为是生产性不良的表现，希望尽量避免这样的褶皱的产生。

[0007] 参考文献

[0008] 专利文献 1：中国专利申请 CN1126378A

[0009] 专利文献 2：日本特开 2003-157853A

发明内容

[0010] 本发明者们对现有的切拉工艺中拉网格栅产生应力和褶皱的原因进行了深入的研究, 结果发现, 可以有意识地调整切拉工艺的条件来控制拉网格栅中褶皱的发生, 由此缓解筋条所受到的应力。进而, 通过将具有规定的褶皱发生率以及褶皱度的拉网格栅用于铅蓄电池, 能够产生意想不到的效果, 得到优良的放电容量和电池循环寿命, 从而完成了本发明。

[0011] 具体来说, 本发明提供一种拉网格栅, 其是通过切拉法形成的拉网格栅, 包含多个由筋条构成的菱形网眼, 其特征在于, 所述筋条中的一部分筋条发生了褶皱, 形成凸起的弯曲; 在所述拉网格栅的投影图中, 当设定菱形网眼的边长即未发生褶皱的两个平行对置的筋条之间的距离为 $D1$ 、发生了褶皱的筋条的弯曲顶点至与其平行对置的另一筋条的距离为 $D2$ 时, 表示筋条弯曲程度的褶皱度 W 由下式 (1) 决定, 其中 $D2 > D1$, 所述褶皱度为 $0.09 \sim 0.19$ 的范围。

$$[0012] \quad W = (D2 - D1) / D1 \quad (1)$$

[0013] 优选地, 所述褶皱度 W 为 $0.11 \sim 0.17$ 的范围。

[0014] 优选地, 所述拉网格栅中发生了褶皱的筋条的数量相对于构成所述拉网格栅的筋条总数的百分比例即褶皱发生率为 $5 \sim 20\%$ 的范围。

[0015] 更优选地, 所述褶皱发生率为 $6 \sim 17\%$ 的范围。

[0016] 更优选地, 所述褶皱发生率为 $7 \sim 15\%$ 的范围。

[0017] 另外, 本发明提供一种铅蓄电池用极板, 其特征在于, 包含上述拉网格栅、以及填充在所述拉网格栅上的活性物质。

[0018] 另外, 本发明提供一种铅蓄电池, 其特征在于, 包含上述的极板。

[0019] 优选地, 所述极板为正极板。

[0020] 另外, 本发明还提供了上述拉网格栅的制造方法, 其包括下述工序:

[0021] (1) 切拉工序: 使用冲压模具对铅带进行冲压, 通过上模与下模的相对运动, 沿铅带的长度方向形成多个斜向排列的狭缝, 并将该狭缝沿与铅带表面垂直的方向展开, 然后上模恢复原位, 完成一个冲程的步骤; 每当铅带沿长度方向移动规定距离后, 重复上述步骤, 从而形成具有多个菱形网眼的网状片;

[0022] (2) 整形工序: 利用导向辊在水平方向上对得到的网状片进行整形, 得到平面的网状物;

[0023] (3) 裁断工序: 将得到的网状物裁断成规定的形状和尺寸, 从而形成拉网格栅,

[0024] 其特征在于, 在所述切拉工序中, 由外部设备控制所述上模的切下深度和 / 或冲程数, 从而使得到的拉网格栅具有规定的褶皱度和 / 或褶皱发生率。

[0025] 优选地, 所述切入深度为 $2.965 \sim 3.045\text{mm}$ 。

[0026] 更优选地, 所述切入深度为 $2.98 \sim 3.03\text{mm}$ 。

[0027] 更优选地, 所述冲程数为 $600 \sim 1800\text{rpm}$ 。

[0028] 更优选地, 所述冲程数为 $750 \sim 1500\text{rpm}$ 。

[0029] 更优选地, 所述冲程数为 $800 \sim 1300\text{rpm}$ 。

[0030] 根据本发明的拉网格栅的制造方法, 可以以优良的生产率得到一种拉网格栅, 该拉网格栅的褶皱发生率和褶皱度被限定在规定范围内, 通过将这种拉网格栅用于铅蓄电池, 能够得到优良的放电容量和循环寿命。

附图说明

[0031] 图 1. (a) 示意性地表示现有技术中的拉网格栅的主视图 ;(b) 上述拉网格栅的局部放大示意图。

[0032] 图 2. (a) 示意性地表示本发明的拉网格栅的主视图 ;(b) 上述拉网格栅的局部放大示意图。

[0033] 图 3. 表示本发明的拉网格栅中部分筋条发生了褶皱的状态的投影图。

[0034] 图 4. 表示本发明的冲压模具对铅带进行冲压的状态的示意图, (a) 冲压前的状态 ;(b) 冲压后的状态。

[0035] 图 5. 表示本发明的冲压模具对铅带冲压时的切入深度的示意图。

[0036] 图 6. 表示冲压模具的切入深度与筋条的褶皱度之间的关系的曲线图。

[0037] 图 7. 表示冲压模具的冲程数与褶皱发生率之间的关系的曲线图。

[0038] 图 8. 示意性地表示将本发明的铅蓄电池的一部分切除后的立体图。

具体实施方式

[0039] 以往对于电池的性能及寿命的改善,主要侧重于对活性物质(铅膏)配方、及格栅合金成分等方面的研究,而本发明者们认为,如果构成拉网格栅的筋条易于断裂,则会大大影响电池性能及寿命,因此着眼于拉网格栅的形状方面的改良,希望通过变更拉网格栅的结构,从而来提高电池的放电容量及寿命等电池性能。

[0040] 以下,通过具体的实施方式来对本发明进行说明,但本发明并不限于下述具体的实施方式。

[0041] (本发明的拉网格栅)

[0042] 如图 1 所示,现有技术中的拉网格栅包括多个网眼,除了边缘部的不规则形状网眼以外,每个网眼由四根筋条构成,在平面上的投影形状大致为菱形。构成网眼的筋条一般为直线状。

[0043] 以往一直认为,合格生产出的拉网格栅中的网眼应该是平整均匀的,如果构成网眼的筋条发生褶皱,则会降低生产性。另外,由于褶皱是随机产生的,因此会使拉网格栅的生产处于不能控制的状态。

[0044] 而本发明者们力图克服已有的技术偏见,通过对拉网格栅的切拉工艺有意识地进行了调整,使生产出来的拉网格栅中的一部分筋条发生褶皱,也就是说,使一部分筋条发生弯曲,从原来的直线状变成非直线状。

[0045] 图 2 是本发明的拉网格栅 1 的示意图。如图 2(a) 所示,拉网格栅 1 具有多个网眼 i,每个网眼由四根筋条 g 围成,具有大致菱形的投影形状。本发明的拉网格栅的特征在于,在其中的一个网眼 i' 中,构成网眼 i' 的一根筋条 g' 发生了褶皱,形成凸起的弯曲 1a,成为非直线状。

[0046] 本发明者们发现,在发生了褶皱的拉网格栅中,筋条的弯曲程度影响着电池的各种性能。当拉网格栅中的筋条的弯曲程度为合适范围内时,电池的循环寿命及放电容量可显著提高。

[0047] 在本说明书中,用“褶皱度”来表示拉网格栅中筋条的弯曲程度。为了方便计算,

将本发明的拉网格栅垂直地投影到拉网格栅所在的平面上,得到表示本发明的拉网格栅中部分筋条发生了褶皱的状态的投影图(图3)。在该投影图中,当设定未发生褶皱的两个平行对置的筋条之间的距离为D1、发生了褶皱的筋条的弯曲顶点至与其平行对置的另一筋条的距离为D2时,褶皱度W由下式(1)决定:

$$[0048] \quad W = (D2 - D1) / D1 \quad (1)$$

[0049] 在该投影图中,可以看出,拉网格栅中的一部分网眼i为正常的菱形,但另一部分网眼i'中产生了变形,即构成该网眼的一根筋条发生了褶皱,形成向上突出的弯曲1a。如图3所示,D1是未发生褶皱的筋条g1和与其平行对置的另一筋条g2之间的距离,在网眼i为菱形的情况下,D1等于菱形的边长,即相当于每根正常筋条的长度。而在网眼i'中,D2是发生了褶皱的筋条g1'的弯曲顶点1a至与其平行对置的另一筋条g2的距离,由于筋条g1'偏离了筋条g1所在的直线(图中的虚线)而发生向外凸起的弯曲,因此,D2稍大于菱形的边长,D2/D1的比值大于1。

[0050] 本发明者们经过大量试验证明了,当筋条的褶皱度W在0.09~0.19的范围内时,可以对电池的放电容量以及循环寿命等性能产生有益的影响。褶皱度W越大,表明筋条发生弯曲的程度越大,如果褶皱度的比值W超过0.19,表明筋条严重变形,此时易导致筋条断裂,对电池的寿命特性有不利影响。如果褶皱度W小于0.09,则由筋条的弯曲所带来的上述有益影响不明显。更优选褶皱度W为0.11~0.17的范围。

[0051] 关于褶皱度对电池性能产生有益影响的原因,推测如下:由于弯曲状的筋条比直线状的筋条具有更大的表面积,因此在单位体积内与活性物质的接触面积增大,可以提供更多的反应面积,从而提高格栅的集电性,改善格栅的电流分布,提高活性物质的利用率。因此,通过使筋条发生褶皱,可以在不增大电池体积的前提下,提高活性物质的利用率,从而提高电池的放电容量。

[0052] 进而,由于直线状的筋条在切拉工艺中容易受到应力的作用,且变形的余地小,在电池使用过程中格栅生长的期间,极易发生筋条断裂,断裂的筋条对格栅的集电性和寿命都有很大的不利影响。而弯曲状的筋条由于本身形状的原因,对切拉工序中施加的应力有一定的缓冲作用,另外,在格栅生长时,弯曲状的筋条比直线状的筋条有更多的变形余地。因此,通过使筋条发生褶皱,可以缓解筋条所受到的应力,因而可以延长格栅的寿命,进而提高电池的寿命特性。

[0053] 在以上的说明中,构成网眼i'的四根筋条中只有一根g'发生了褶皱,但也不限于此,发生褶皱的筋条g'也可以是2根以上。但考虑到褶皱在拉网格栅中分布的均匀性,优选每个网眼中发生褶皱的筋条数为2根以下。

[0054] 进而,本发明者们通过实验发现,当拉网格栅中发生褶皱的筋条的数量的比例达到一个合适范围时,电池的循环寿命及放电容量可进一步显著提高。

[0055] 本说明书中,用“褶皱发生率”来表示拉网格栅中褶皱的发生比例。即,“褶皱发生率”被定义为拉网格栅中发生了褶皱的筋条的数量相对于构成拉网格栅的筋条总数的百分比。

[0056] 在本发明中,只要使构成拉网格栅的筋条具有规定的褶皱度,相比现有技术中都会对电池性能有一定的提高效果,因此对褶皱发生率的范围不特别限定。但是,如果褶皱发生率过低,例如低于5%,则发生褶皱的筋条数过少,有可能得不到本发明的效果,如果褶皱

发生率过高,例如高于 20%,则有可能发生后述的活性物质的过度利用。因此,需要将拉网格栅中筋条的褶皱发生率控制在 5 ~ 20% 的范围内,优选将褶皱发生率控制在 6 ~ 17% 的范围内,进一步优选为 7 ~ 15% 的范围。

[0057] 关于褶皱发生率对电池性能产生有益影响的原因,推测如下:当褶皱发生率为 6% 以上时,这些发生褶皱的筋条使得活性物质与拉网格栅的接触面积适当增大,因此可以提高活性物质的利用率,但是如果活性物质的利用率太高的话,有时反而会影响电池的使用寿命。实验证明,如果筋条的褶皱发生率大于 20%,则活性物质的利用率有时会达到 40% 以上,而当活性物质的利用率大于 40% 时,活性物质的反应程度过于深入,有时会缩短电池的使用寿命。因此,需要将褶皱发生率的上限控制在 20% 以下,优选控制在 17% 以下。在褶皱发生率为 6 ~ 17% 的范围内,电池的充电效率及硫酸与活性物质反应空间可达到最佳的平衡效果。

[0058] 另外,本发明者们也调查了褶皱产生的部位对电池性能的影响。具体来说,将拉网格栅分为上中下三个部分进行评价,结果发现,这三个部分中,无论哪部分的筋条发生褶皱,只要褶皱度合适,且拉网格栅整体中的褶皱发生率在 20% 以下,都可以达到基本相同的效果。

[0059] (本发明的拉网格栅的制造方法)

[0060] 在本发明的制造方法中,将原料铅带送入通常的切拉法中使用的冲压模具,通过调整切拉工艺中的具体条件,可以得到本发明的拉网格栅,即部分筋条发生了褶皱的拉网格栅。

[0061] 本发明的拉网格栅的制造方法包括下述工序:

[0062] (1) 切拉工序:使用冲压模具对铅带进行冲压,通过上模与下模的相对运动,沿铅带的长度方向形成多个斜向排列的狭缝,并将该狭缝沿与铅带表面垂直的方向展开,然后上模恢复原位,完成一个冲程的步骤,每当铅带沿长度方向移动规定距离后,重复上述步骤,从而形成具有多个菱形网眼的网状片;

[0063] (2) 整形工序:利用导向辊在水平方向上对得到的网状片进行整形,得到平面的网状物;

[0064] (3) 裁断工序:将得到的网状物裁断成规定的形状和尺寸,从而形成拉网格栅。

[0065] 作为原料的铅带可以采用本领域常用的铅合金箔,例如含有 Ca 和 Sn 中的至少一种金属的 Pb 合金箔,就耐腐蚀性和机械强度而言,优选由 Pb-Ca-Sn 三元合金构成。在使用具有这样合金组成的铅带时,铅蓄电池的循环寿命特性容易得到改善。

[0066] 作为上述切拉工序中所使用的冲压模具,可以列举出图 4 所示的具有多个刃状的动模 2(上模)和多个棱状的静模 3(下模)的冲压模具,其中,动模 2 的刀片以及静模 3 的棱柱相对于铅带 4 的宽度方向的中心线呈 V 字形对称分布。将上述铅带 4 沿长度方向送入动模 2 与静模 3 之间进行冲压。此时,调整动模上的刀片以及静模上的棱柱的排列,使得铅带的宽度方向的中央部分不被冲压。当动模 2 的刀片沿图中箭头方向对铅带 4 进行冲压而经过静模 3 的棱柱上端时,在铅带 4 上沿长度方向切成多列呈 V 字状斜向排列的狭缝,同时动模 2 的刀片继续向下冲压,将上述狭缝在垂直于铅带表面的方向展开,然后动模 2 回到原位。这样的一个冲压过程被称为一个冲程。然后,使铅带 4 沿长度方向向前移动规定距离,重复上述的步骤,从而在铅带上再次形成斜向排列的多个狭缝,每列的相邻两个狭缝之

间的连结部对应于相邻列的一个狭缝的中心部,因此,狭缝展开后形成多个菱形网眼。重复进行上述步骤,得到具有多个菱形网眼的网状片。

[0067] 然后,通过一对导向辊在水平方向对上述得到的网状片进行平整化处理(整形处理),从而使网状片在水平方向展开,得到平面的网状物。然后,将该网状物按照需求裁断成规定的形状和尺寸,在铅带的中心部形成极耳,得到拉网格栅。

[0068] 本发明的制造方法的特征在于,在上述切拉工序中,可以由外部设备控制动模的切下深度,从而使得到的拉网格栅具有规定的褶皱度。进而,可以由外部设备控制动模的冲压速度,从而使得到的拉网格栅具有规定的褶皱发生率。

[0069] 本发明者们发现,切拉工艺的条件与褶皱的产生有着密切的联系,通过对模具的切入深度和冲压速度这两方面进行优化,能够控制所得到的拉网格栅的褶皱度以及褶皱发生率的大小。

[0070] 如图 5 所示,动模的切下深度是指动模 2 的刀片在一个冲程中相对于静模 3 的上端面向下移动的最大距离 t ,单位为 mm。

[0071] 在切拉工序中,当动模的切入深度较深时,筋条的弯曲程度变得明显,褶皱度变大。如图 6 所示,切入深度 t 与拉网格栅的褶皱度 W 之间存在正的比例关系。切入深度 t 小时,褶皱度 W 接近 0,但随着切入深度 t 增大,筋条的弯曲程度慢慢变大,褶皱度 W 也随之增大。当超过某一范围时,褶皱度 W 急剧增加。从图 6 来看,为了将褶皱度 W 控制在优选的范围(0.09 ~ 0.19)内,需要将切入深度 t 控制在在 2.965mm ~ 3.045mm 的范围内。当切入深度不足 2.965mm 时,褶皱度低于 0.09,此时筋条接近直线状,得不到本发明的由筋条弯曲带来的效果;相反,当切入深度 t 超过 3.045mm 时,褶皱度 W 超过 0.19,有时导致拉网格栅的加工中发生大的应力,筋条的截面积减小,变得容易折断,因此对电池性能造成不良影响。因此,为了得到具有规定褶皱度的拉网格栅,需要将模具的切入深度限制为 2.965mm ~ 3.045mm 的范围内,优选为 2.97mm ~ 3.04mm 的范围,进一步优选为 2.98mm ~ 3.03mm 的范围。

[0072] 另外,动模的冲压速度由冲程数表示,冲程数表示在单位时间(1min)内完成的冲压次数,单位为 rpm,例如,冲程数为 100rpm,表示动模的刀片在 1 分钟内对铅带进行了 100 次冲压。冲程数越大,表示模具的冲压速度越快,拉网格栅的生产效率也随之提高。

[0073] 以前,为了提高拉网格栅的生产性,人们曾经尝试将冲程数提高,但发现当冲程数过大时,生产出的拉网格栅上会出现褶皱,即构成网眼的筋条发生弯曲,导致生产性不良等问题。因此,在现有的切拉工艺中,为了避免发生这种现象,通常将冲程数限定在 500rpm 以下,以得到均匀且平整的拉网格栅。

[0074] 本发明者们研究发现,如图 7 所示,切拉工序中模具的冲程数与拉网格栅的褶皱发生率之间存在一定的比例关系。冲程数越大,则褶皱发生的可能性越大,褶皱发生率随之变大。当冲程数小于 500rpm 时,褶皱发生率在 3% 以下,当冲程数大于 600rpm 时,褶皱发生率接近 5%,而当冲程数超过 1800rpm 时,褶皱发生率超过 20%。因此,为了得到具有规定褶皱发生率的拉网格栅,需要将模具的冲程数限制为 600 ~ 1800rpm 的范围,优选为 750 ~ 1500rpm 的范围,更优选为 800 ~ 1300rpm 的范围。由于本发明可以采用了比以往大的冲程数,因此可以以优良的生产率得到拉网格栅。

[0075] 冲程数对褶皱发生率的影响据推测是由于下述因素造成的:当冲程数大于

500rpm 时,铅带向前行进的速度容易与动模的刀片向下冲压而形成缝隙的速度在一定程度上不相匹配,使得筋条受力不均,导致部分筋条发生褶皱。当冲程数小于 600rpm 时,不能在拉网格栅中产生足够数量的褶皱,得不到本发明的效果,但是,冲程数过大,会导致褶皱发生数过高,拉网格栅整体变得不平整,有时影响生产性。

[0076] 在本发明的切拉工序中,优选控制上模的切入深度为 2.97 ~ 3.04mm 的范围,从而使得在得到的拉网格栅中,筋条的褶皱度为 0.09 ~ 0.19 的范围。另外,优选控制上模的冲程数为 600 ~ 1800rpm 的范围,从而使得所得到的拉网格栅的褶皱发生率为 5 ~ 20% 的范围。

[0077] 更优选控制上模的切入深度为 2.98 ~ 3.03mm 的范围,从而使得在得到的拉网格栅中,筋条的褶皱度为 0.11 ~ 0.17 的范围。另外,更优选控制上模的冲程数为 750 ~ 1500rpm 的范围,从而使得所得到的拉网格栅的褶皱发生率为 6 ~ 17% 的范围。进一步优选控制上模的冲程数为 800 ~ 1300rpm 的范围,从而使得所得到的拉网格栅的褶皱发生率为 7 ~ 15% 的范围。

[0078] 根据本发明的拉网格栅的制造方法,通过控制切拉工序中动模的刀片的冲程数和切下深度,可以容易地得到具有规定的褶皱发生率和褶皱度的拉网格栅,从而制造出具有优良的放电容量和循环特性的铅蓄电池,适用于需要大容量放电且循环寿命长的用途。

[0079] 在上述实施方式中,通过调整模具的切入深度和冲压速度这两种手段来控制所得到的拉网格栅的褶皱度以及褶皱发生率的大小,但也不限于此,只要可以得到具有规定的褶皱度以及褶皱发生率的拉网格栅,也可以在本发明的切拉工序或后续工序中调整其他工艺条件,例如,可以通过调整铅带的行进速度、动模的高度、调整导向辊的推压力、增设水平方向的导向辊等各种手段来使褶皱度和褶皱发生率达到规定的范围,这些手段也可以单独或组合地与本实施方式中的调整手段组合使用。

[0080] 本发明的拉网格栅可以用于任一种使用拉网格栅的电池,下面,以铅蓄电池为例进行说明。

[0081] (铅蓄电池)

[0082] 本发明的拉网格栅可以用于制造本发明的铅蓄电池。除了使用本发明的拉网格栅以外,本发明的铅蓄电池的制造方法与通常的制造方法相同。

[0083] 例如包括对上述整形工序后得到的平面的网状物进行铅膏填充的工序。作为活性物质的铅膏是在由 60 ~ 90 质量%的氧化铅与 40 ~ 10 质量%的金属铅构成的铅粉中,加入水和硫酸进行混炼而成的。铅膏可以从网状物的一面进行填充,也可以从网状物的正反两面进行填充。然后,在裁断工序中,将填充有铅膏的网状物切断为规定尺寸,形成具有极耳的形状,得到填充有活性物质的拉网格栅,经熟化、干燥后形成本发明的极板。

[0084] 由于正极板对铅蓄电池的性能的影响比负极板相对要大,本发明的拉网格栅所取得的效果比负极板更为显著,因此,优选使用本发明的极板作为铅蓄电池的正极板。

[0085] 如图 8 所示,本发明的铅蓄电池 11 具有电池槽 8 以及在电池槽 8 中被隔离板分隔为多个的单电池,每个单电池中收纳有 1 个极板组。极板组由正极板 5、负极板 6、以及介于正极板和负极板之间的隔膜 7 交替层叠而成。每个单电池的正极侧的汇流排直接或者介由极柱越过隔离板与相邻的单电池的负极侧的汇流排焊接,从而将各个单电池串联连接。在电池槽 8 的开口处安装内置有安全阀的电池中盖 9,将电池槽的两侧端部的正极柱及负极

柱分别与设于电池中盖上的正极端子以及负极端子连接,并将电池槽 8 与中盖 9 用粘结剂粘结。然后向电池槽 8 中注入电解液(未图示),注液后,将电池上盖 10 与电池槽 8 及中盖 9 密封固定,从而形成本发明的铅蓄电池 11。

[0086] 电解液可以采用铅蓄电池领域中常用的硫酸溶液,没有特别的限制,例如为质量分数为 1.1-1.4g/ml 的稀硫酸。对于阀控式铅蓄电池而言,例如可以采用吸附电解质,吸附在以玻璃纤维为主体的隔膜中,或者采用凝胶化的胶体电解质。

[0087] 在本发明的铅蓄电池中,由于构成拉网格栅的筋条发生了褶皱,因此,拉网格栅与活性物质的接触面积增大,提高了活性物质的利用率,从而提高了电池的放电容量。另外,铅蓄电池在使用过程中,正极格栅中的铅会逐渐氧化成氧化铅,格栅体积会增加,宏观的表现就是格栅生长。本发明由于采用了弯曲的筋条,因此可以缓和生长过程中对拉网格栅产生的应力,降低了筋条断裂的可能性,提高了电池的循环寿命。

[0088] 本发明的铅蓄电池由于在正极板中采用了本发明的具有发生了褶皱的筋条的拉网格栅,且将拉网格栅中的褶皱度以及褶皱发生率控制在合适的范围内,因此得到了优良的放电容量和循环寿命。

[0089] 实施例

[0090] 下面,利用实施例和比较例来详细说明本发明,但本发明并不限于这些具体例子。

[0091] 实施例 1:

[0092] (正极板的制作)

[0093] 一边将由 Pb-Ca-Sn 三元合金薄片制成的原料铅带送入冲压模具中,一边由外部设备控制动模与静模的相对运动,上下反复冲压铅带,然后,利用整形模具的一对导向辊在水平方向对得到的网状片进行整形,得到平面的网状物。

[0094] 然后,将原料铅粉和水、硫酸以重量比 100 : 15 : 10 的比例添加并混匀,得到了正极铅膏。在整形后的网状物上填充正极铅膏。然后,将填充有铅膏的网状物切断为规定的形状和尺寸,得到了填充有铅膏的拉网格栅,熟化干燥后形成本发明的正极板(纵:139mm,横:64mm,厚:2.9mm)。

[0095] 在此过程中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,从而将拉网格栅的褶皱度以及褶皱发生率控制为所希望的值。

[0096] (负极板的制作)

[0097] 采用通常的切拉法制得没有发生褶皱的水平网状物,将原料铅粉和水、硫酸以重量比 100 : 5 : 10 的比例添加并混匀,得到了负极铅膏。此后,在向网状物中填充了负极铅膏后,切断为规定的形状和尺寸,并进行熟化干燥,得到负极板(纵:142mm,横:65mm,厚:1.70mm)。

[0098] (铅蓄电池的制作)

[0099] 将在上述得到的正极板与负极板隔着以玻璃纤维为主体的隔膜交互地层叠,将同极性的极板的耳部分别进行搭焊,形成汇流排。然后,将极板组分别逐一地收纳于电池槽的由隔离板划分出的 6 个单电池槽中,在本实施例中,极板组间的串联连接是通过无极柱汇流排焊接进行的。

[0100] 此后,向每个单电池中注入 170mm 作为电解液的浓度为 1.242g/ml 的硫酸,然后在电池槽的开口部安装中盖和上盖并进行密封,化成处理后得到电池容量为 20Ah 的铅蓄电

池。

[0101] 对装配完成后的电池进行分解,从正极板中除去铅膏,取出其中的拉网格栅,以下述方式进行褶皱度和褶皱发生率的测定。在本实施例中,测得的褶皱度为 0.09,褶皱发生率为 11%。

[0102] (1) 褶皱度的测定:

[0103] 对从装配完成后的电池中取出的拉网格栅,首先绘出该拉网格栅在平面上的正投影图,然后用尺子分别测量出菱形网眼的边长、以及发生了褶皱的筋条的弯曲顶点至对边的距离。用上述弯曲顶点至对边的距离除以菱形边长,将其比值记为褶皱度。分别对 10 个电池的拉网格栅进行上述测定,以测定得到的 10 个褶皱度的平均值作为拉网格栅的褶皱度。

[0104] (2) 褶皱发生率的测定:

[0105] 对从装配完成后的电池中取出的拉网格栅,分别统计出该拉网格栅中的筋条总数、以及发生了褶皱的筋条的数量,用发生了褶皱的筋条数量除以筋条总数,将其百分比值记为褶皱发生率。分别对 10 个电池的拉网格栅进行上述测定,以测定得到的 10 个褶皱发生率的平均值作为拉网格栅的褶皱发生率。

[0106] 实施例 2:

[0107] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.11。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0108] 实施例 3:

[0109] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0110] 实施例 4:

[0111] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.17。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0112] 实施例 5:

[0113] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.19。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0114] 比较例 1:

[0115] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.08。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0116] 比较例 2:

[0117] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.21。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0118] 实施例 6：

[0119] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 6%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0120] 实施例 7：

[0121] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 7%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0122] 实施例 8：

[0123] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0124] 实施例 9：

[0125] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 15%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0126] 实施例 10：

[0127] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 17%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了负极板和铅蓄电池。

[0128] 实施例 11：

[0129] 在正极板的制作中,通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.14。另外,在负极板的制作中,同样也通过外部设备调整动模的切入深度和冲程数,使得对拉网格栅测得的褶皱发生率为 11%,褶皱度为 0.14。除此以外,与实施例 1 相同地制作正极板和负极板,并且按照与实施例 1 相同的方法制作了铅蓄电池。

[0130] 对上述实施例 1~11、比较例 1、2 中得到的各铅蓄电池,在下述条件下进行了电池性能的评价测试。

[0131] (一) 放电容量的评价

[0132] 对满充电状态的电池,在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度下进行放电电流为 0.05C 的恒流放电,在放电终止电压为 1.75V/cell (单电池) 时结束放电,记录各电池的放电时间 (单位为分钟),记录在表 1 中。根据放电时间来评价电池的放电容量。

[0133] (二) 循环寿命的评价：

[0134] (1) 初期容量 C_0 的测定：

[0135] 首先,对满充电状态的电池,在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度下进行放电电流为 0.25C 的恒流放电,在放电终止电压为 1.75V/cell 时结束放电,记录电池的放电时间 h_0 ,按以下公式得到初期容量 C_0 ：

[0136] 初期容量 $C_0 = \text{放电电流 (I)} \times \text{放电时间 (h}_0\text{)}$

[0137] (2) 恢复充电：

[0138] 对上述测定后的电池,在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行充电电压为 $2.275\text{V}/\text{cell}$ 的恒压充电,最大充电电流为 0.4C ,充电 $6\sim 16$ 个小时,达到满充电状态。

[0139] (3) 高温涓流充电:

[0140] 将上述电池放进 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱,进行充电电压为 $2.275\text{V}/\text{cell}$ 的恒压充电,持续充电 3 周。

[0141] (4) 放电容量 C 的测定:

[0142] 将上述电池从恒温箱中取出,在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境下放置 $12\sim 25$ 小时后,进行与 (1) 相同条件下的放电,测定此时的放电时间 h ,按以下公式得到放电容量 C ,将此过程作为一个充放电循环。

[0143] 放电容量 $C = \text{放电电流 (I)} \times \text{放电时间 (h)}$

[0144] (5) 反复进行上述 (2) ~ (4) 的步骤,当计算得到的放电容量 C 低于初期容量 C_0 的 50% 时,结束试验,记录充放电进行的循环数,记入表 1。根据循环数来评价电池的循环寿命。

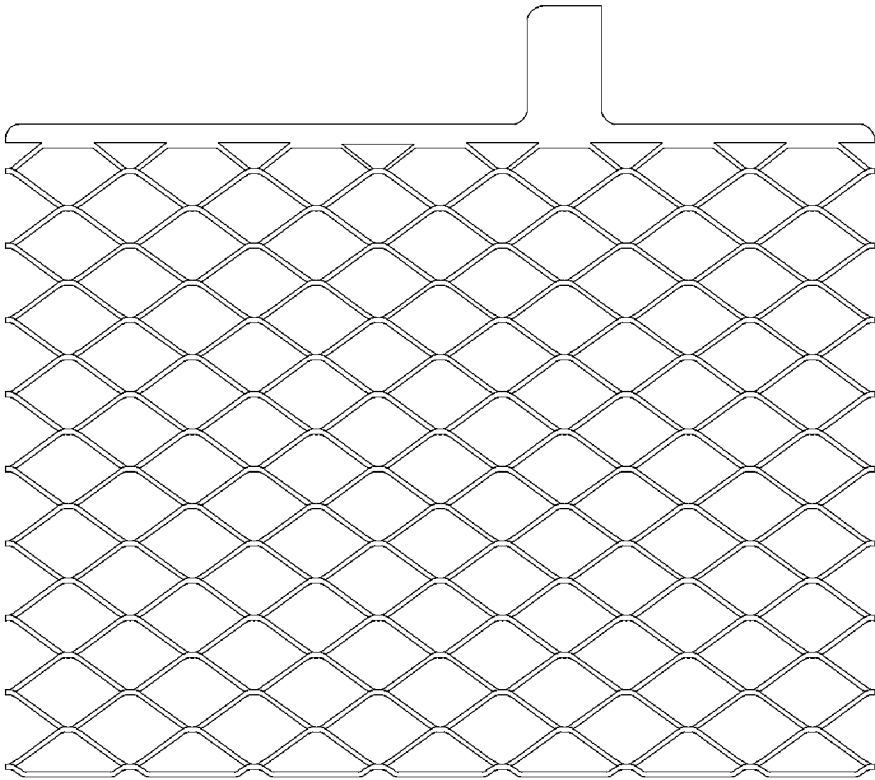
[0145] 将上述各蓄电池的各项参数及各项测试结果汇总后示于下表 1。

[0146]

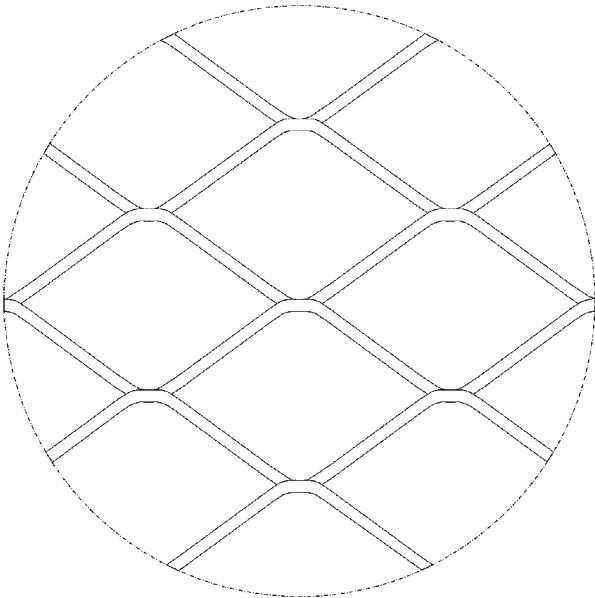
表 1

	正极板			负极板			评价结果	
	格栅	褶皱发生率%	褶皱度 $W=(D2-D1)/D1$	格栅	褶皱发生率%	褶皱度 $W=(D2-D1)/D1$	放电时间 (分钟)	循环数 (次)
比较例 1	拉网	11	0.08	拉网	0	-	1150	8
实施例 1	拉网	11	0.09	拉网	0	-	1250	10
实施例 2	拉网	11	0.11	拉网	0	-	1300	11
实施例 3	拉网	11	0.14	拉网	0	-	1330	13
实施例 4	拉网	11	0.17	拉网	0	-	1300	12
实施例 5	拉网	11	0.19	拉网	0	-	1250	10
比较例 2	拉网	11	0.21	拉网	0	-	1150	8
实施例 6	拉网	6	0.14	拉网	0	-	1250	10
实施例 7	拉网	7	0.14	拉网	0	-	1300	12
实施例 8	拉网	11	0.14	拉网	0	-	1330	13
实施例 9	拉网	15	0.14	拉网	0	-	1300	12
实施例 10	拉网	17	0.14	拉网	0	-	1250	10
实施例 11	拉网	11	0.14	拉网	11	0.14	1330	13

[0147] 根据表 1 的结果可知,在使用了具有规定褶皱率 (0.09 ~ 0.19) 的拉网格栅的本发明的实施例 1 ~ 11 的铅蓄电池中,均取得了超过 20 小时的放电时间和 10 次以上的循环数,表明本发明具有优良的放电容量和循环寿命。而褶皱率在上述范围以外的比较例 1、2 的电池的放电时间均低于 20 小时,循环数也仅为 8 次。而且,同时满足褶皱率为 0.11 ~ 0.17、褶皱发生率为 7 ~ 15% 的实施例 2 ~ 4、7 ~ 9 的电池取得了超过 21 小时的放电时间和 11 次以上的循环数。另外,在负极板中也采用了本发明的拉网格栅的实施例 11 的电池与没有在负极板中采用本发明的拉网格栅的实施例 8 的电池取得了相同的效果。



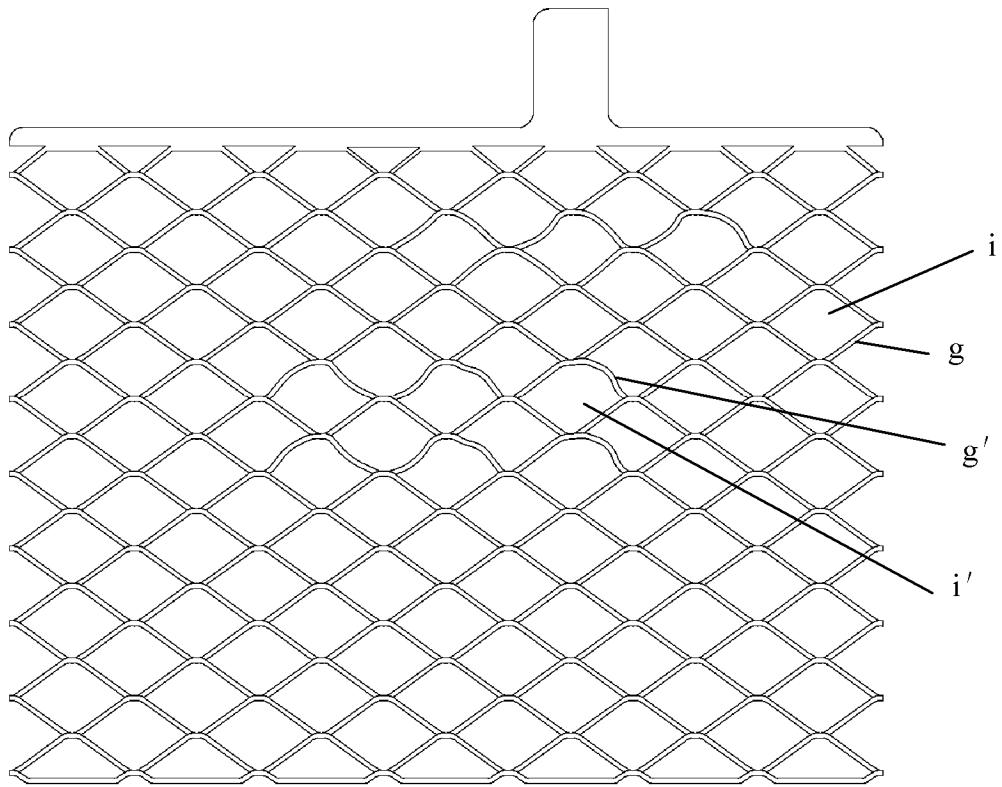
(a)



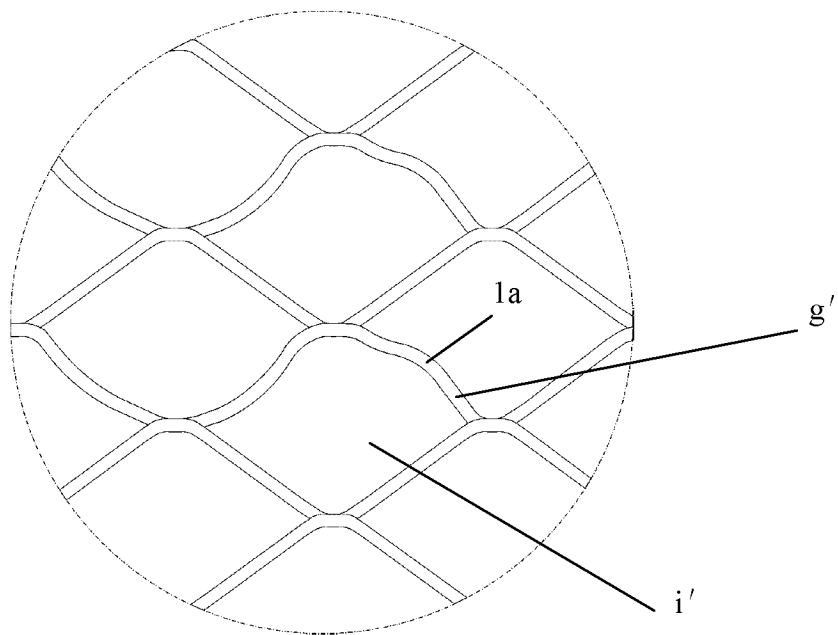
(b)

图 1

1



(a)



(b)

图 2

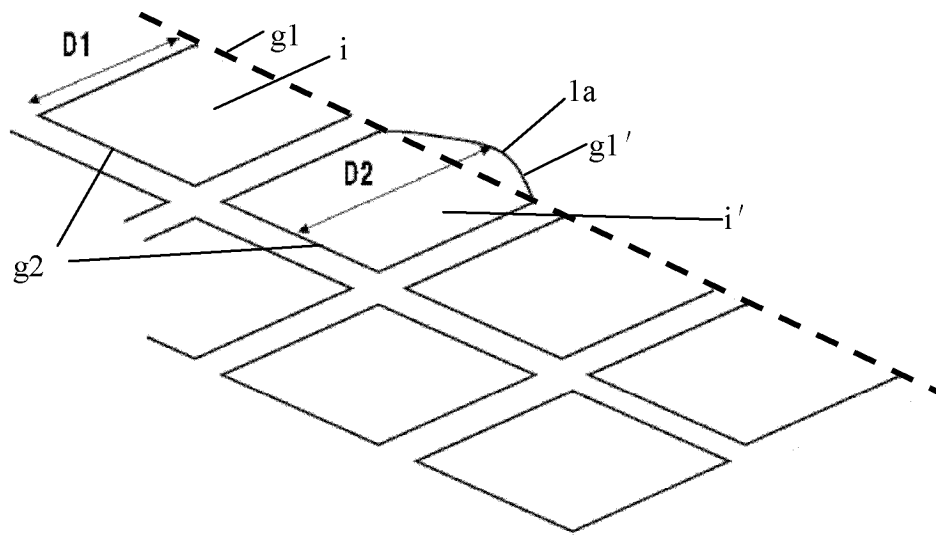
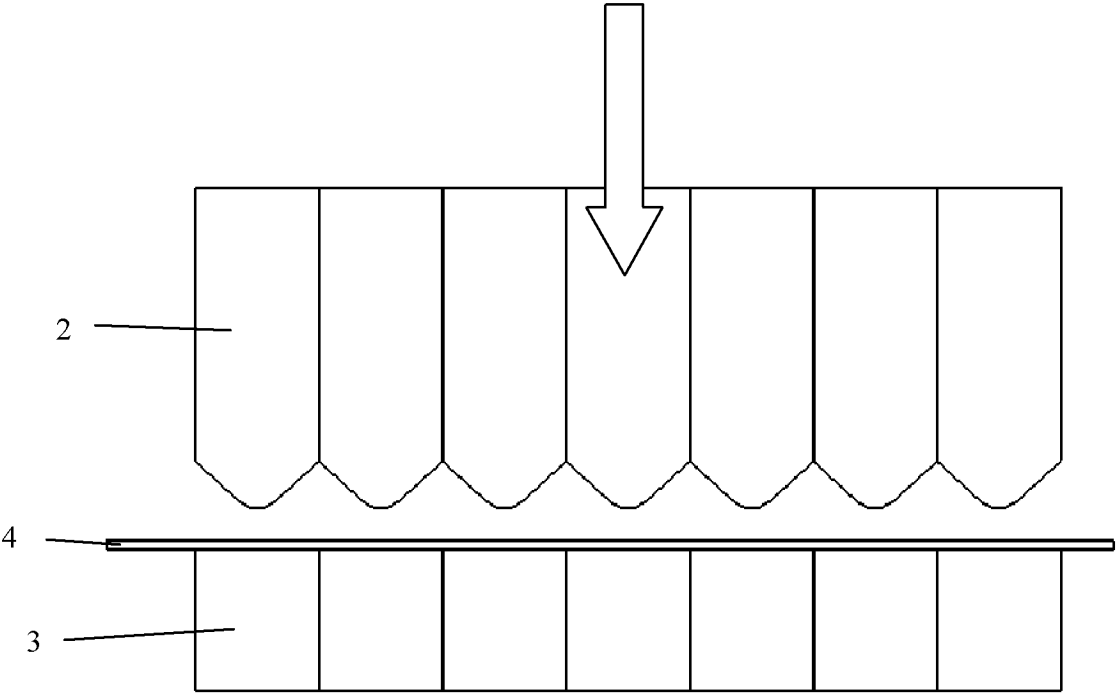
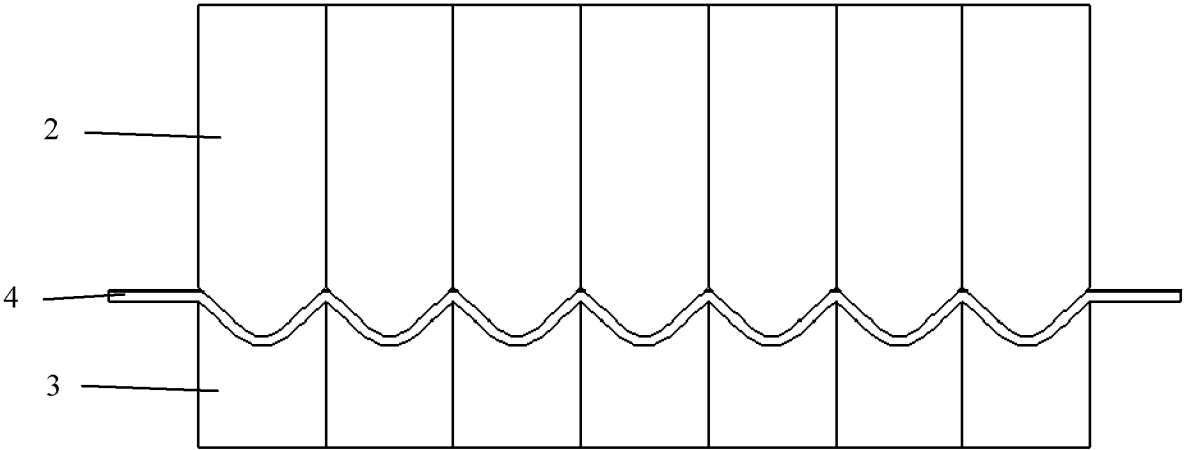


图 3



(a)



(b)

图 4

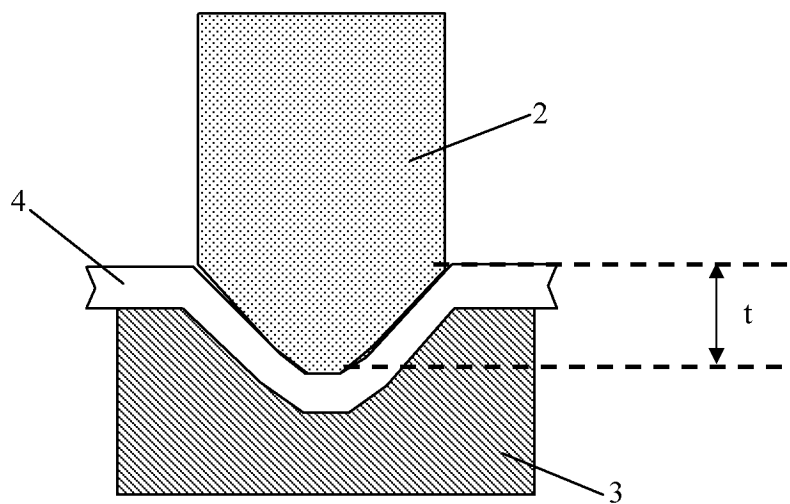


图 5

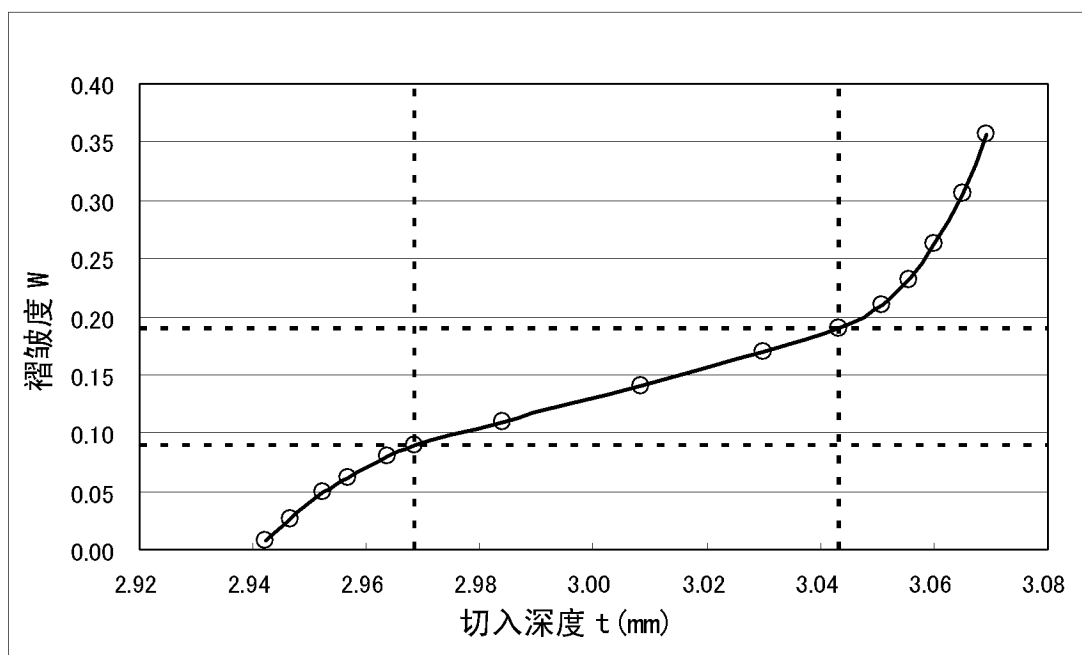


图 6

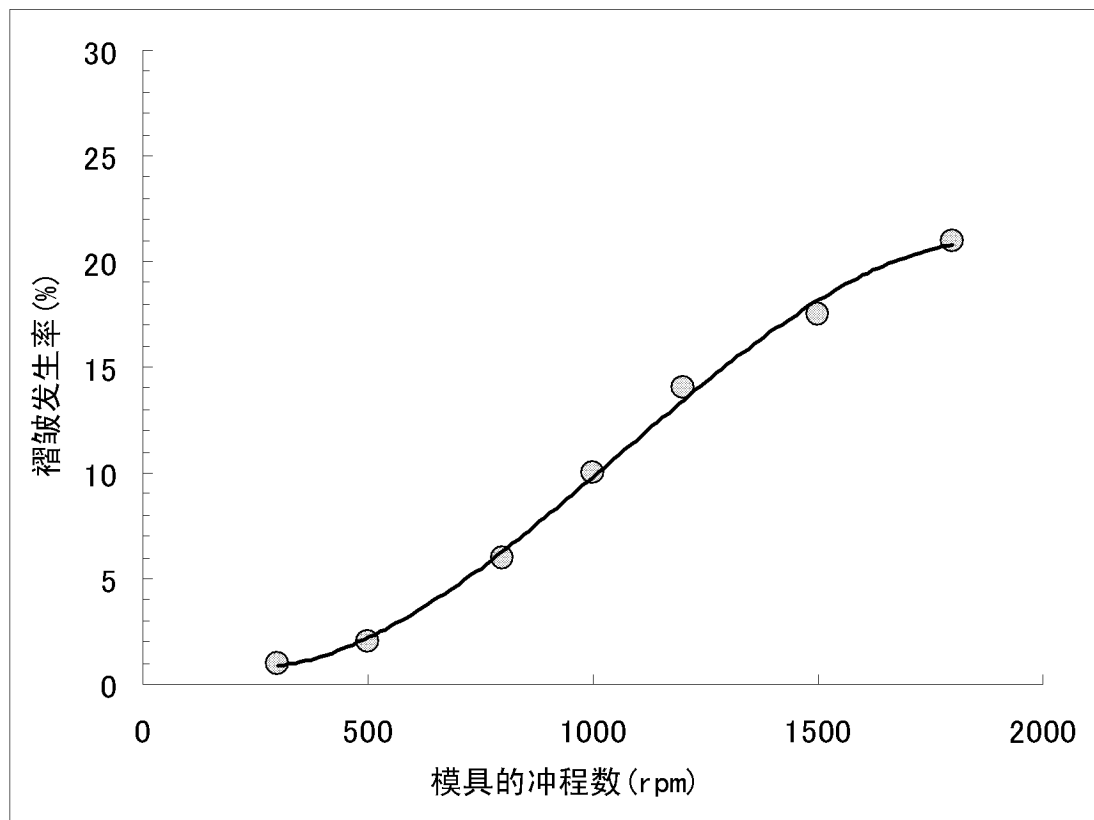


图 7

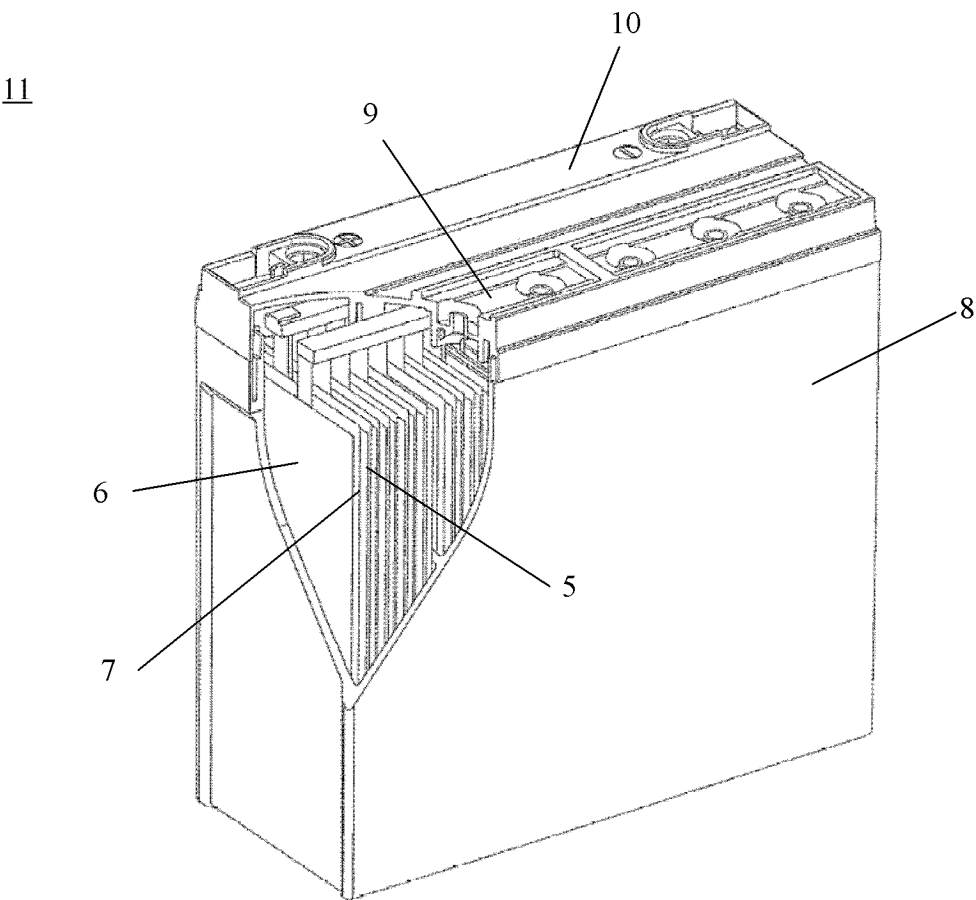


图 8