

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-505102

(P2005-505102A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/74	HO 1 M 4/74	5HO 1 7
HO 1 M 4/68	HO 1 M 4/68	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2003-531545 (P2003-531545)	(71) 出願人	504115068
(86) (22) 出願日	平成14年9月25日 (2002. 9. 25)		ジェンジ, エロッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月24日 (2004. 3. 24)		カナダ, ブリティッシュコロンビア州
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/030607		ブイ6ジェイ 1エル1, パンクーバー
(87) 国際公開番号	W02003/028130		, ウェスト サード アベニュー 19
(87) 国際公開日	平成15年4月3日 (2003. 4. 3)		30, エーピーアル, 310
(31) 優先権主張番号	60/325, 391	(71) 出願人	504115080
(32) 優先日	平成13年9月26日 (2001. 9. 26)		ジャン, ジョーイ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		カナダ, ブリティッシュコロンビア州
			ブイ4エム 3ゼット9, デルタ フィ
			フティファースト ストリート 972

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛酸電池の性能を改善する集電体構造及び方法

(57) 【要約】

電池、電池電極構造、及び同一物を作成する方法。作成物及び方法は、鉛酸電池の陽極又は陰極の基板に鉛錫含有合金の層を加えることを含み、この基板は多孔性又は網状である。

。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電気伝導性基板を備える電池において使用する電極で、前記基板が、表面を境界とする開放孔部を含み、鉛錫含有合金の層が前記表面に加えらる電極。

## 【請求項 2】

前記層が、電着によって加えられる、請求項 1 記載の電極。

## 【請求項 3】

前記層が、蒸着により加えられる、請求項 1 記載の電極。

## 【請求項 4】

前記基板が、カーボンを含む、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電極。

10

## 【請求項 5】

前記カーボンが、前記孔部を形成する網状ガラス質カーボンである、請求項 4 記載の電極。

## 【請求項 6】

前記基板が、アルミニウムを含む、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電極。

## 【請求項 7】

前記基板が、網状構造として形成された導電性金属である、請求項 1 記載の電極。

## 【請求項 8】

前記導電性金属が、アルミニウムを含む、請求項 7 記載の電極。

## 【請求項 9】

前記電極が、電池において取り付け、機能的電極を形成するための構造を含む、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の電極。

20

## 【請求項 10】

前記合金の錫含有量が、前記合金の重量の約 0.2% 乃至約 3% である、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の電極。

## 【請求項 11】

前記合金の錫含有量が、前記合金の重量の約 0.5% 乃至約 2% である、請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の電極。

## 【請求項 12】

前記基板内の孔部の表面積が、基板 1 立方メートル当たり約 500 乃至 20,000 平方メートルである、請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の電極。

30

## 【請求項 13】

前記合金の厚さの寸法が、約 20 乃至 2,000 ミクロンである、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の電極。

## 【請求項 14】

前記ガラス質カーボンが、測定長 1 インチ当たり約 20 乃至約 30 孔を含む、請求項 5 記載の電極。

## 【請求項 15】

前記表面の少なくとも一部が、電気伝導性鉛含有ペーストによりコーティングされ、これにより鉛酸電池極板が形成される、請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の電極。

40

## 【請求項 16】

前記ペーストが、硫酸鉛、酸化鉛、又はこれらの混合物を含む、請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の電極。

## 【請求項 17】

大きな表面積を伴う孔部を有する網状剛構造として形成された基板であり、電気伝導性である前記基板と、前記孔部の表面と密接な導電性の接触を成す状態で前記基板上に堆積する鉛錫合金の層と、前記合金層上に鉛含有ペーストの層とを備える、鉛酸電池において使用する電極。

## 【請求項 18】

前記基板が、アルミニウム又はガラス質カーボンである、請求項 17 記載の電極。

50

## 【請求項 19】

前記鉛錫合金が、電着又は蒸着の堆積生成物である、請求項 17 又は 18 記載の電極。

## 【請求項 20】

電池ハウジングと、

請求項 1 乃至 19 のいずれか一項に記載の離間した電極の対と、

前記電極と接触し、これらの間の間隔を埋める電解質と、

前記電極を回路に接続するための端子接続部と、

の組み合わせ。

## 【請求項 21】

請求項 1 乃至 19 のいずれか一項に記載の電極を製造する方法であって、

(a) 必要な垂直高さに合わせて基板を調節するステップと、

(b) 鉛錫合金の層により基板を均一にコーティングするステップと、

(c) コーティング基板を洗浄するステップと、

(d) コーティング基板を乾燥させるステップと、を備える、電極を製造する方法。

10

## 【請求項 22】

処理ステップ (b) による鉛錫合金のコーティングが、基板上での電着により加えられる、請求項 22 記載の電極を製造する方法。

## 【請求項 23】

処理ステップ (b) による電着溶液が、以下の物質

( $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ )、( $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ )、脱イオン水、( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、( $\text{HBF}_4$ )、及びゼラチン

20

を含む、請求項 21 又は 22 記載の電極を製造する方法。

## 【請求項 24】

処理ステップ (b) による電着が、セル電圧 0.3 乃至 0.7 V 及び温度 20 乃至 25 で実施される、請求項 21 乃至 23 のいずれか一項に記載の電極を製造する方法。

## 【請求項 25】

処理ステップ (c) による洗浄が、蒸留水によるすすぎと、アルカリ洗浄と、蒸留水によるすすぎと、アセトンによる洗浄、アセトンによる浸漬とによって実行される、請求項 21 乃至 24 のいずれか一項に記載の電極を製造する方法。

## 【請求項 26】

処理ステップ (d) による乾燥が、窒素雰囲気中で実行される、請求項 21 乃至 24 のいずれか一項に記載の電極を製造する方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般に鉛酸電池電極に関し、特に、単独で、或いは、特定の放電容量、正極活性質量の利用、及び放電/充電サイクル性といったものとの組み合わせにおいて、鉛酸電池の性能を向上させる、高表面積電極に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

様々な構成の鉛酸(鉛蓄)電池(lead-acid battery)は、始動・点灯・点火(SLI)、無停電電源(UPS)、及び動力源といった多様な用途で、古くからの電源となっている。例えば、電気自動車及びハイブリッド電気自動車(EV及びHEV)の分野等、用途側での継続的な開発により、電池技術全般、特に鉛酸電池には、困難な性能上の要求が課せられている。

40

## 【0003】

パブロフは、液式及び制御弁式の両方のタイプの鉛酸電池に関して、ワット時/キログラム(Wh/kg)の単位の電池の比エネルギーと、放電/充電サイクルの数との間の関係をまとめている。

## 【0004】

50

両方の電池タイプに関して、電池の比エネルギーが高くなると、放電/充電サイクルの数が少なくなり、したがって電池のサイクル寿命は短くなる。通常、比エネルギーが40Wh/kgの液式電池は、約500放電/充電サイクルに渡って使用可能であり、一方、30Wh/kgしか生成しない電池は、約850サイクルに渡って利用できる。したがって、電気運転用途に更に適したものにするためには、鉛酸電池の非エネルギーとサイクル寿命との両方を改善する必要があることは明らかである。

#### 【0005】

活性質量の利用効率の低さは、特に正極に関して、鉛の集電体の大きな重量と共に、鉛酸電池の実際の比エネルギーを制限することが広く知られている。集電体の構造は、正極活性質量(PAM)の利用効率を決定する上で重要な役割を果たす。放電中、正極に関して、集電体の構造は、活物質との電氣的接触を維持し、電気活性部位へのイオン輸送を確保しながら、大きな体積の増加(例えば、 $PbO_2$ に対する $PbSO_4$ のモル比が1.88)を可能にする必要がある。

10

#### 【0006】

電池集電体(又はグリッド)に加える鉛化合物に基づくペースト(活物質)の多孔性と比表面積とを改良することで比エネルギー出力を増加させる手法を説明する従来技術の例は、多数存在する。例えば、米国特許第5,332,634号において、ストイロフらは、「大きな活性表面積を有し、活物質とグリッドとの間の電氣的接続を強化する多孔性活物質によって鉛電極を作成する必要がある。こうした多孔性鉛電極は、生成される重量単位当たりの電力が大きく、電気抵抗も非常に低い電気化学セル及びアキュムレータにつながる」と述べている。

20

#### 【0007】

電池集電体構造での改良に関して、ザウンスキ及びゼラゾウスカは、網状非金属開放孔基板、即ち網状ガラス質カーボン(RVC)上に堆積させた鉛の電気化学的作用について説明している。これらの著者は、20g/lのNaOHを含むアルカリ溶液からのPbの十分間の電着によって負極を製造し、陽極酸化により、濃縮した硝酸塩に基づく溶液( $Pb(NO_3)_2$ )を使用して正極上で二酸化鉛( $PbO_2$ )を形成することで、小さな、幾何学的面積 $1\text{ cm}^2$ の集電体を作成した。生成される活物質、Pb及び $PbO_2$ の量は、少量で、それぞれ約19.3mg及び22.3mgとなった。結果として、上記の電極により電池を組み立てた場合、対応する容量は極めて低く、4.5mAhの範囲となり、実用には不十分となる。更に、ザウンスキ及びゼラゾウスカが説明する電池では、推奨される活物質生成手順においてアルカリ性の硝酸塩に基づく電解質が必要となるため、鉛酸電池の作動電解質である硫酸において再充電ができない。そのため、この従来技術では、サイクル寿命が1である(つまり一回のみ使用する)鉛酸電池を製造する手法を提案している。高容量の再充電可能な電池を作成するために、網状基板に活物質を貼り付けることが予見されていないのは明らかである。

30

#### 【0008】

ダス及びモンダルは、カーボンロッド等、軽量の電子伝導性基板に堆積させた活物質の薄層を伴う鉛酸集電体を開発することを提案した。その理論的根拠は、鉛酸システムの「デッドウェイト」を低減することのみであり、これにより、比エネルギーは幾分増加することになる。

40

#### 【0009】

スネイバは、米国特許第6,060,198号において、電池の集電体として使用する網状金属構造の使用について説明しており、これにおいて、網状構造は、五角形の面を有する複数の十二面体で構成される。この従来技術では、鉛酸電池のサイクル寿命及び性能を改善するためにこうした構造を使用する方法が教示されておらず、電池重量を低減するために網状カーボン等の非金属電気伝導性基板を使用することは予見されていない。網状構造に関する上記従来技術の参考文献のうち、多数の充電/放電サイクルで使用する再充電可能な電池を作成するために、網状構造を鉛含有ペーストと組み合わせる何らかの必要性について提案しているものはない。

50

## 【発明の開示】

## 【0010】

本発明は、鉛錫合金によりコーティングした、軽量で、多孔性で、開放孔性で、高比表面積（例えば、 $> 500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ ）の基板に基づく集電体構造を使用することで、鉛酸電池の性能、特にサイクル性能を改善する方法に関する。更に具体的には、高表面積多孔性電極、例えば網状電極の従来技術における前記の全ての利点を達成しながら、鉛酸電池の陽極及び／又は陰極としての使用に関して、結果的に生じた高表面積電極のサイクル性を劇的に向上させる、カーボン又はアルミニウム等の軽量開放孔基板上に堆積させた鉛錫合金の使用に関する。

## 【0011】

本発明は、鉛酸電池において電力を生成する、改良された集電体構造を提供する。この集電体は、高比表面積（つまり、 $5 \times 10^2$ 乃至 $2 \times 10^4 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ ）及び空隙率（つまり、70乃至98%）によって特徴付けられる。網状で、軽量で、電子伝導性である三次元基板マトリックスを備える。網状ガラス質カーボン、アルミニウム、銅、及び有機伝導体といった多数の材料は、単独で又は組み合わせて、上記の基板として機能させることができる。

10

## 【0012】

更に、この構造の一体部分は、表面全体において、三次元網状マトリックスの深さで堆積し、基板マトリックスの全てのリガメント（ligaments）部を可能な限り均一に覆う、鉛錫層で構成される。堆積鉛合金の厚さは、意図する用途及び電池サイクル寿命に応じて、例えば、20乃至2000  $\mu\text{m}$ の範囲にすることができる。鉛合金の層に覆われた軽量マトリックスから成る、結果として生じる複合構造は、鉛酸電池において正及び又は負の集電体として使用される。当業者が理解するように、機能的な鉛酸電池を取得するために、前記の集電体には、任意の様々な酸化鉛及び／又は硫酸塩に基づいたペーストによるペースト処理を施すことができる。集電体のペースト処理により形成された電極は、望ましい濃度の硫酸と接触する状態とし、任意のタイプの液式又は制御弁式鉛酸電池において組み立てる。形成（初期充電）後、このペーストは、活物質（又は活性質量）に転換され、これは、それぞれ、正極において二酸化鉛であり、負極において鉛である。鉛酸電池が放電状態となると、正極の二酸化鉛と負極の鉛とは、両方とも、硫酸鉛に転換され、電流が集電体（又はグリッド）を経由して、消費源（負荷）に伝送される。充電中には、DC電流が硫酸鉛に供給され、活物質が再生される。したがって、集電体と活性質量との相互作用は、鉛酸電池の機能にとって極めて重要である。

20

30

## 【0013】

本発明は、更に、高性能集電体を製造する方法を提供し、これは、鉛又は鉛合金の堆積と、三次元基板へのラグ、タブ、及びフレームの取り付けとのステップを含む。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

図1は、本発明の一実施形態による集電体構造の正面図を表している。参照番号1は、網状ガラス質カーボンその他のような電気伝導性の網状基板に、鉛又は鉛合金を堆積させることで製造された、高比表面積部分を示す。高比表面積部分は、フレーム2に取り付けられ、フレーム2は次にラグ3に接続される。フレームとラグとは、両方とも、鉛又は鉛合金で作成される。

40

## 【0015】

図1Bに示す別の実施形態において、鉛又は鉛合金を堆積させた網状部1は、全体的なフレーム構造2の一部である境界ストライプにより区画化されている。この区画化により、集電体構造の高比表面積コンポーネント全体での電流及び電位分布特性が、特に大型の極板設計の場合に改善される。

## 【0016】

更なる設計のバリエーションは、図1Cに提示されている。このケースにおいて、最上部コネクタ3は、三角形の設計を有し、ラグ4が配置される集電体のエッジに向かって、徐

50

々に幅が広がっている。この設計の特徴は、コネクタの重量を低減する必要性と、電流濃度が最も高いエリア、つまり電流入口及び出口区域4での優れた耐食性とを組み合わせることになる。網状構造の周囲のフレーム2は、同様の幅、或いは異なる幅にすることができる。ラグと接触する側部で幅広のフレームを使用し、反対側では細いフレームを使用してもよい。

#### 【0017】

集電体の網状部の走査型電子顕微鏡画像は、図2に表示されている。この特定のケースでは、1インチ当たりの孔数(ppi)が30である網状ガラス質カーボン(米国カリフォルニア州オークランドのERG Materials and Aerospace Corporation)を基板として提供し、これに鉛合金をメッキし、鉛酸電池の機能的集電体とした。図2は、相互接続したオープンセルネットワークを示しており、これは活性質量との間での電流の伝送に関する物理的な基盤を形成する。活性質量は、ワイヤの表面を覆い、更に網状構造の開口部の位置を占める。活性質量に対する集電体ワイヤの近接性(例えば、図2に示すケースでは約2mmの開口部の直径)は、活性質量の利用効率と充電受入量との向上につながる。

10

#### 【0018】

本発明について、以下の例により更に説明する。

#### 【実施例】

#### 【0019】

実施例1：網状集電体の製造

20

本発明の一実施形態では、1インチ当たり20及び30孔(1センチメートル当たり約8及び12孔)の網状ガラス質カーボン(RVC)スラブを、グリッド製造のための基板として使用した。このRVCスラブは、15.2cm×15.2cm×12.8cm(高さ×幅×厚さ)の寸法を有し、スチールカッタを使用して、約3.5mmの好適な厚さにスライスした。スライス後、カーボンスラブの高さ及び幅を、特定の電池に必要なサイズに合わせて調節した。一般的に利用される集電体のサイズは、12.7cm×12.7cm(高さ×幅)である。

#### 【0020】

サイズ調節の後、ガラス質カーボン基板を、鉛錫合金の層により、均一にコーティングした。カーボンに基づく基板上での鉛錫合金の堆積には、電気メッキ及び真空蒸着といった様々な方法を使用することができる。本発明では、電気メッキ(又は電着)を選択し、RVC基板に鉛合金コーティングを加えた。しかしながら、当業者に理解されるように、その他の方法を使用して、鉛錫合金でRVCをコーティングしてもよい。

30

#### 【0021】

電気メッキ法の場合、電気メッキ中にガラス質カーボン基板に電流を供給するために、共に99.8重量%の純度の鉛で作成された、厚さ2.5mmのコネクタと6cm×1.3cm(高さ×幅)のラグとを、網状ガラス質カーボンスラブに取り付けた。これは、アルミニウム鋳型を使用して、カーボン部品の最上部を370の融解鉛に浸漬し、その後、エアジェットにより急速に冷却することで達成された。

#### 【0022】

40

鉛を網状ガラス質カーボン上に電気メッキするには、フッ化ホウ酸塩、スルファミン酸塩、及びフルオロ珪酸塩といった、いくつかの鉛電気メッキ浴組成が存在する。本発明では、フッ化ホウ酸塩浴を使用した、しかしながら、当業者に理解されるように、その他の電気メッキ浴の形式を考慮することができる。RVC基板上の純鉛コーティングの電気メッキに関して、1リットルのフッ化ホウ酸塩浴の原液は、500mlの50重量%テトラフルオロホウ酸鉛( $Pb(BF_4)_2$ )と、410mlの脱イオン水と、27gのホウ酸( $H_3BO_3$ )と、90mlのフッ化ホウ素酸( $HF_4$ )と、3gのペプトンとで構成される。作成中、メッキ溶液は、室温で完全に混合した。

#### 【0023】

RVC基板を鉛錫合金で電気メッキするために、上で説明した鉛電気メッキ浴組成を、様

50

々な濃度のテトラフルオロホウ酸錫の追加により修正した。メッキ浴中の錫の濃度は、鉛合金の錫含有量の大部分を決定する。通常利用される鉛錫合金電気メッキ溶液は、原液 1 リットル当たり、以下の組成を有する：74 乃至 120 ml の 50 重量%テトラフルオロホウ酸錫 ( $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ) 溶液、510 ml の 50 重量%テトラフルオロホウ酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ ) 溶液、330 乃至 375 ml の脱イオン水、27 g のホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、40 ml のフッ化ホウ素酸 ( $\text{HBF}_4$ )、及び 1 g のゼラチン。電気メッキ中、メッキ浴中の錫含有量は、犠牲鉛錫陽極を使用することで、或いは、特定の時間間隔で新たなテトラフルオロホウ酸錫溶液を追加することで、一定に維持した。

#### 【0024】

RVC 極板は、電気メッキ浴中に配置され、陰極の役割を果たし、一方、二枚の厚さ 3.2 mm の 80 / 20 (錫に対する鉛の重量) 鉛錫極板 (カナダ、ブリティッシュコロンビア州バンクーバ、Metal Distributions Inc.) は、RVC 陰極を挟み込む犠牲陽極として機能する。RVC 陰極と鉛錫陽極との間の距離は、3.8 cm とした。陰極及び陽極は、同様の幾何学的面積を有した。電気メッキ浴での浸漬後、最大電圧及び電流出力がそれぞれ 25 V 及び 100 A であることを特徴とする DC 電源に電極を接続した。RVC での鉛又は鉛錫電気メッキに関する代表的な電気メッキ条件は、以下の通りである：電流密度  $570 \text{ A/cm}^2$ 、セル電圧 0.3 乃至 0.7 V、温度 20 乃至 25。コーティングの厚さは、メッキ時間を変化させることで調節した (通常、一乃至二時間)。必要な鉛又は鉛合金コーティングの厚さは、意図する電池タイプ、用途、及び電極極性の関数となる。液式鉛酸電池に関して、負極集電体は、厚さ 30 乃至 50  $\mu\text{m}$  のコーティングにより製造し、一方、正極集電体のコーティングは、厚さ 200 乃至 500  $\mu\text{m}$  とした。負極及び正極において、様々なコーティング厚を利用することにより、重量の低減及び長いサイクル寿命に関する目的を、同時に達成することができる。図 3 は、メッキ済み網状ガラス質カーボンの断面の後方散乱電子顕微鏡画像を示している。メッキ済み網状ガラス質カーボンは、235  $\mu\text{m}$  の鉛錫コーティング、つまり正極集電体を有する。

#### 【0025】

電気メッキの完了後、メッキ済み RVC には、以下の順序で連続的な洗浄手順を施した：蒸留水によるすすぎ、アルカリ洗浄 (0.1 M NaOH)、蒸留水によるすすぎ、アセトンによる洗浄、及びアセトンによる浸漬。最後の洗浄ステップに続いて、窒素雰囲気中で乾燥させた。説明した手順により、高表面積集電体から電気メッキ浴構成要素が完全に除去される状態が確保され、同時に、表面の酸化が最小化される。鉛合金堆積の場合、集電体での代表的な錫含有量は、0.5 乃至 2 重量%の錫となった。当業者に理解されるように、その他のコーティングにおける錫含有量は、メッキ時間、電流密度、及び又はメッキ浴組成を調節することで、容易に達成できる。

#### 【0026】

電気メッキ、洗浄、及び乾燥ステップ後、この集電体は、電気メッキ中に電流供給部として機能したタブ及びラグを、本発明の一実施形態において、図 1C に示すような三角形の形状を有する、幅広の上部接続要素と交換することにより更に処理した。加えて、三つのフレームを、電気メッキ済み RVC 極板の側部に取り付けた。新しいコネクタ及びフレームを取り付ける処理は、電気メッキコネクタを取り付けることに関して以前に説明したものと同一である。電池グリッドのタブ及びフレームの材料は、2 重量%の錫を含有する鉛合金とした。

実施例 2：電池サイクル性能に対するコーティング組成の影響

純鉛及び鉛錫合金の網状集電体の性能を比較するために、それぞれ純鉛及び鉛錫 (1 重量%の錫) でコーティングした集電体を使用したペースト極板を備える二つの液式シングルセル 2 V 電池を組み立てた。純鉛及び鉛錫コーティング集電体は、実施例 1 において説明した手順に従って製造した。下の表では、メッキの配合及びメッキ条件をまとめている。

#### 【0027】

#### 【表 1】

10

20

30

40

50

	鉛コーティング正極	鉛コーティング負極	鉛錫コーティング正極	鉛錫コーティング負極
電解質 1 リットル当たりの配合	500mlの50重量%Pb (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 、410mlの脱イオン水、27gのH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 、90mlのHBF <sub>4</sub> 、及び3gのペプトン		74mlの50重量%Sn (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 、510mlの50重量%Pb (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 、376mlの脱イオン水、27gのH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 、40mlのHBF <sub>4</sub> 、及び1gのゼラチン	
電流密度 (A/M <sup>2</sup> )	570	570	570	570
メッキ温度 (°C)	25	25	25	25
メッキ時間 (時)	2.5	1	2.5	1
コーティング厚 (μm)	-235	-95	-235	-75
サイズ (cm×cm×cm)	12.7×12.7×3.5		12.7×12.7×3.5	

10

20

各電池は、硫酸鉛と、一酸化鉛と、二酸化鉛とで構成される、電池製造業者から直接入手した業界標準の鉛酸電池ペーストによりペースト処理した、二つの負極及び一つの正極網状集電体で構成した。二つのシングルセル電池は、それぞれの電池極板（つまり、硬化ペースト集電体）を使用して組み立てた。最初に、電池極板は、72時間で520 Ah/kg dry pasteの電荷を供給するために、定電流充電を適用することで、希硫酸（比重1.05）中において形成する。この形成ステップでは、極板上の活物質、つまり負極のPbと正極のPbO<sub>2</sub>とを作成する必要がある。

30

## 【0028】

試験プロトコルは、5時間の1.5Vのカットオフ電圧での放電率と、その後の初期比重1.26の硫酸を使用した2.35V/セルのフロート電圧での19時間の充電とによる連続した毎日のサイクルを含む。

## 【0029】

上記のプロトコルは、スタンバイ電池のディープサイクリングに関連するものであり、こうした電池タイプの極度なサイクリングを考慮している。図4は、二種類の電池を比較したサイクリング特性を示している。最初の四日間のサイクリング後、純鉛メッキRVC電池の比容量は低下し、鉛錫電気メッキRVC電池の比容量は、純鉛メッキRVC電池の比容量よりも2.6倍高くなった。

40

## 【0030】

図4に提示する結果は、サイクリングの初期段階において、ディープサイクル鉛酸の容量を安定化させる合金要素として、錫の有益な効果を強調するものである。

実施例3：ブックモールドグリッドと電気メッキ網状ガラス質カーボン集電体とを利用する電池の間での性能比較

ブックモールド及び鉛錫（1重量%の錫）電着RVC集電体をそれぞれ利用する二つの液式シングルセル2V電池のケースでの、性能限定正極に関する比較用の名目容量のポイカート図[12]は、図5に表示されている。両方の電池タイプは、同一の条件下でペースト、組立、及び形成を行った。鉛錫電着網状グリッドは、実施例1及び実施例2において説明した方法に従って作成した。利用した放電電流は、正極限定電気メッキRVC集電体電池に関しては2.4乃至2時間、ブックモールドグリッド電池に関しては1.2乃至2時間

50



の放電率にそれぞれ対応した(図5)。

【0031】

27.5 A/kg<sub>PAM</sub>の電流を二種類の電池で放電させると、電着RVC集電体を使用した正極板の比放電容量は、105.7 A/kg<sub>PAM</sub>(利用効率47.2%)となったが、ブックモールド集電体の場合、59.3 A/kg<sub>PAM</sub>しか得られず、これは26.2%という低い正極活性質量の利用効率を示している。したがって、電気メッキ網状集電体を含む正極板の比容量は、業界標準のブックモールドグリッドを使用した極板の容量より、78%高かった。

【0032】

6 A/kg<sub>PAM</sub>の放電電流では、電気メッキRVC正極板の比容量は、ブックモールドグリッドの場合より66%高かった。正極活性物質の利用効率と、限定正極の比容量との改善は、電池の比エネルギーの向上と直接的に相関する。この結果に基づいて、電気メッキRVC集電体を備える液式鉛錫電池の比エネルギーは、20時間の放電率で62.7 Wh/kgとなった。同様の条件下で、ブックモールド集電体を備える電池は、39.1 Wh/kgしか提供しないことになる。これは明らかに、鉛酸電池において鉛錫電気メッキRVC集電体を使用することで得られる大きな性能の向上を示している。

実施例4：電気メッキRVC集電体を備える液式鉛酸電池のサイクル寿命

一つの正極及び二つの負極ペースト電気メッキ鉛錫RVC電極で構成される試験セルにおいて、長期的なサイクリングを行った。これらの電極は、実施例1及び実施例2において説明した方法によって作成した。各サイクルには、63 A/kg<sub>PAM</sub>での放電(名目利用効率21%及び0.75時間の速度)と、2.6Vのカットオフ電圧を伴う35 A/kg<sub>PAM</sub>及び9.5 A/kg<sub>PAM</sub>でのその後の二段階定電流充電とを含めた。回復充電は、以前の放電の105乃至115%とした。

【0033】

図6は、上の条件下での電池のサイクリング性能を示している。サイクル10の比容量を基準として使用すると、鉛錫(1重量%の錫)電着RVC電池は、706サイクルを、基準比容量の80%又はそれ以上で完了し、これは2100時間を上回る連続動作に対応する。したがって、上の例は、鉛錫電着RVC電極が、長い電池サイクル寿命を提供できることを示している。

実施例5：様々な組成の鉛錫合金でメッキされた網状アルミニウム集電体を備える2V電池の比較試験

本発明の一実施形態では、1インチ当たり20孔のアルミニウム等の金属網状発泡体を、グリッド製造の基板として使用した。アルミニウム網状発泡体は、12.2 cm x 15.2 cm x 5.9 cm(高さx幅x厚さ)の寸法を有し、実施例1において説明した方法を使用して、鉛錫合金の層により均一にコーティングした。当業者に理解されるように、鉛堆積網状アルミニウム集電体を製造するために、その他の鉛コーティング方法を利用することも可能である。二つの負極及び一つの正極鉛電着アルミニウム集電体を、ペースト処理し、シングルセル液式2V電池を形成するために組み立てた。比較試験の目的で、別のシングルセル液式電池を組立、同じ形式で、但し業界標準のブックモールド集電体を備えるように形成した。表2では、20時間の放電率の場合において、放電電流と、正極限定極板の比容量と、正極活性質量の利用効率(PAM利用効率)とを比較している。

【0034】

【表2】

	ブックモールド集電体	鉛錫電着網状アルミニウム
放電時間 (時)	20	20
放電電流 (A/k g <sub>PAM</sub> )	2.7	5.8
放電容量 (Ah/k g <sub>PAM</sub> )	55.1	116.1
PAM利用効率 (%)	24.6	51.8

鉛電着網状アルミニウム電極のPAM利用効率と放電容量とは、ブックモールド電極のものよりも42%高かった。この例は、高比表面積網状金属も、鉛又は鉛合金を堆積させた電池集電体の基板として機能できることを示している。

10

実施例6：単層又は多層開放孔基板

開放孔多層基板である網状基板以外に、以下のような比限定的で追加的な基板タイプを考慮することができる。例えば、鉛又は鉛錫合金によりコーティングした単層又は多層スクリーン(群)を考慮することができる。こうした二つのタイプの基板における違いは、孔部を接続するストラットの数にあり、例えば、網状のものでは、通常、三つのストラット接合部があるのに対して、スクリーンでは、通常、四つのストラット接合部がある。しかしながら、当業者は、その他の幾何学的形状に関して、その他の数のストラット接合部を予想することが可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1A】本発明の一実施形態による集電体の説明正面図である。

【図1B】本発明の別の実施形態による集電体の説明正面図である。

【図1C】本発明の代替実施形態による集電体の説明正面図である。

【図2】本発明の一実施形態による集電体構造の高比表面積網状部の走査型電子顕微鏡画像を示す図である。

【図3】本発明による集電体構造の、後方散乱電子顕微鏡法により取得した断面図である。

。

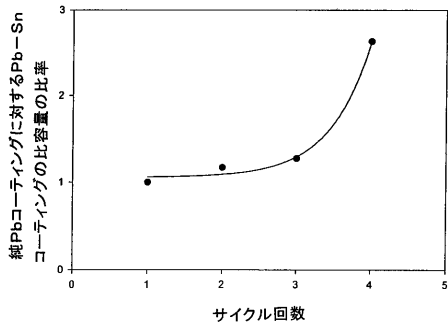
【図4】本発明に従って製造された、純鉛と鉛錫(鉛対錫の重量比99:1)とによりコーティングした集電体の初期段階のサイクル性能を比較する図である。

30

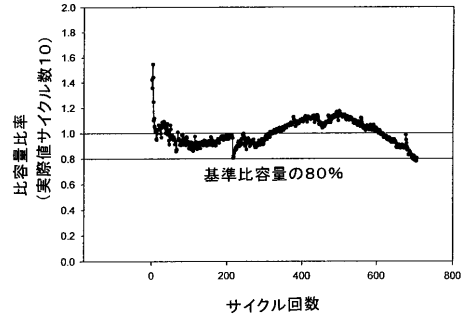
【図5】本発明に従って製造された、鉛錫電気メッキ網状ガラス質カーボンの限定的な正極に関する名目上の比容量(ポイカート図)を、ブックモールド集電体設計と比較する図である。

【図6】本発明に従って製造された、鉛錫電気メッキガラス質カーボン集電体を含む液式シングルセル2ボルト電池の正の限定的な電極に関するサイクル性能を示す図である。

【 図 4 】

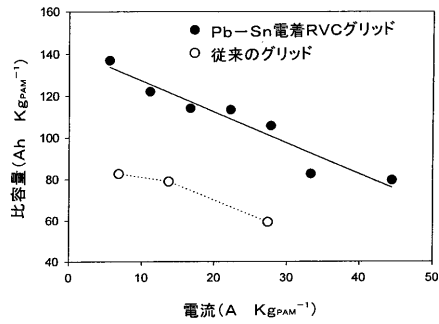


【 図 6 】



【 図 5 】

ポイカート(Peukert)図



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
3 April 2003 (03.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/028130 A1

- (51) International Patent Classification: H01M 4/80
- (21) International Application Number: PCT/US02/30607
- (22) International Filing Date:  
25 September 2002 (25.09.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
60/325,391 26 September 2001 (26.09.2001) US
- (71) Applicants and  
(72) Inventors: GYENGE, Elod [CA/CA]; Apr. 310, 1930 West 3rd Avenue, Vancouver, British Columbia V6J 1L1 (CA). JUNG, Joey [CA/CA]; 972 51st Street, Delta, British Columbia V4M 3Z9 (CA). SNAPER, Alvin, A. [US/US]; 2800 Cameo Circle, Las Vegas, NV 89107 (US).
- (74) Agents: BERG, Richard, P. et al.; Ladus & Parry, 5670 Wilshire Boulevard, Suite 2100, Los Angeles, CA 90036 (US).
- (81) Designated States (*national*): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FR, GB, GR, HU, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/028130 A1

(54) Title: CURRENT COLLECTOR STRUCTURE AND METHODS TO IMPROVE THE PERFORMANCE OF A LEAD-ACID BATTERY

(57) Abstract: A battery, a battery electrode structure, and methods to make the same. The product and method comprise applying a layer of lead-tin containing alloy to substrates for anodes or cathodes for lead-acid batteries, in which the substrates are porous or reticulated.

WO 03/028130

PCT/US02/30607

CURRENT COLLECTOR STRUCTURE AND METHODS TO IMPROVE THE  
PERFORMANCE OF A LEAD-ACID BATTERY

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates generally to lead-acid battery electrodes and particularly to high surface area electrodes which improve the performance of lead-acid batteries in one or more ways alone or in combination such as: specific discharge capacity, positive active mass utilization, and discharge/recharge cyclability.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The lead-acid battery in its various configurations is a time-honoured power source for diverse applications such as starting-lighting-ignition (SLI), uninterrupted power supply (UPS) and motive power. Continuous developments on the application side, for instance in the area of electric vehicles and hybrid electric vehicles (EV and HEV), impose challenging performance demands on battery technologies in general and lead acid batteries in particular.

Pavlov summarized the relationship between battery specific energy in watt hours/kilogram (Wh/kg) and number of battery discharge/charge cycles for both flooded and valve-regulated type lead acid batteries.

For both battery types, the higher the battery specific energy the lower the number of discharge/charge cycles and hence, the battery cycle life. Typically, a flooded battery with a specific energy of 40 Wh/kg can be used for about 500 discharge/charge cycles, while a battery producing only 30 Wh/kg can be employed for about 850 cycles. Thus, there is clearly a need to improve both the specific energy and cycle life of lead-acid batteries in order to make them more suitable for electric traction applications.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/028130

PCT/US02/30607

It is well known that the low utilization efficiency of the active mass, especially on the positive electrode, in conjunction with the heavy weight of the lead current collectors, limits the actual specific energy of the lead-acid battery. The structure of the current collector plays an important role in determining the utilization efficiency of the positive active mass (PAM). During discharge, on the positive electrode, the structure of the current collector must allow for significant volume increase (e.g. molar ratio of  $\text{PbSO}_4$  to  $\text{PbO}_2$  is 1.88) while maintaining electrical contact with the active material and assuring ionic transport to the electroactive sites.

There are many examples in the prior art describing techniques to increase the specific energy output by improving the porosity and specific surface area of the lead compound based paste (active material) applied onto the battery current collector (or grid). For example, Stoilov et al in US patent 5,332,634 states that "there is a need for making lead electrodes with a porous active mass, which has a large active surface area and which strengthens the electrical connection between the active mass and the grid. Such a porous lead electrode would lead to electrochemical cells and accumulators which produce more power per unit of weight and also present very low electrical resistance."

Regarding improvements in the battery current collector structure, Czerwiński and Zelazowska have described the electrochemical behaviour of lead deposited on a non-metallic open pore substrate, namely reticulated vitreous carbon (RVC).

These authors prepared small,  $1 \text{ cm}^2$  geometric area, collectors by electrodeposition for 10 minutes of Pb from an alkaline solution containing 20 g/l NaOH to produce the negative electrode and anodic oxidation to form lead dioxide ( $\text{PbO}_2$ ) on the positive electrode using a concentrated lead nitrate based solution ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ). The amount of generated active material, Pb and  $\text{PbO}_2$ , was small at about 19.3 mg and 22.3 mg, respectively. Consequently, if a battery had been assembled with the above described electrodes, the corresponding capacity would have been extremely low, in the range of 4.5 mAh, insufficient for

WO 03/028130

PCT/US02/30607

practical use. Furthermore, the battery structure described by Czerwiński and Zelazowska is not rechargeable in sulfuric acid, which is the operational electrolyte of lead-acid batteries, since the recommended active material generation procedure required alkaline and nitrate based electrolyte. Therefore, this prior art proposes a technique to manufacture a lead-acid battery with a cycle life of one (i.e. one time use). Clearly, it was not envisaged to paste active materials onto the reticulated substrate in order to create a high capacity, rechargeable battery.

Das and Mondal suggested developing lead acid current collectors with thin layers of active materials deposited on lightweight, electronically conducting substrates, such as a carbon rod. The rationale was only to reduce the 'dead weight' of the lead acid system, which would somewhat increase the specific energy.

Snaper, in United States patent 6,060,198 describes the use of reticulated metal structures for use as current collectors in batteries in which the reticulated structure consists of a plurality of pentagonally faced dodecahedrons.

This prior art does not teach methods for using such a structure to improve the cycle life and performance of a lead acid battery and does not envisage the use of non-metallic electrically conductive substrates such as reticulated carbon to reduce battery weight. None of the above mentioned prior art references regarding reticulated structure suggest any need for combining the reticulated structure with a lead containing paste to create a rechargeable battery suitable for use in multiple charge/discharge cycles.

Additional cited art is referenced in the accompanying Appendix.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to methods of improving the performance, especially cycling performance, of lead-acid batteries by using current collector

WO 03/028130

PCT/US02/30607

structures based on light-weight, porous, open pore, high specific surface area (e.g.  $> 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) substrates coated with a lead-tin alloy. More specifically it relates to the use of lead-tin alloys deposited on lightweight, open pore substrates such as carbon or aluminum to dramatically enhance the cyclability of the subsequent high surface area electrode for use as an anode and/or cathode in lead acid batteries while achieving all of the prior art mentioned advantages of high surface area porous electrodes, for example reticulated electrodes.

The present invention provides an improved current collector structure for generating power in a lead-acid battery. The current collector is comprised of a reticulated, light-weight, electronically conductive three-dimensional substrate matrix characterized by high specific surface area (i.e., between  $5 \times 10^2$  and  $2 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) and void fraction (i.e. between 70 and 98%). A number of materials could serve as the above-mentioned substrate such reticulated vitreous carbon, aluminum, copper and organic conductors, either alone or in combination.

Furthermore, an integral part of the structure consists of a layer of lead-tin deposited throughout the surface and depth of the three-dimensional reticulated matrix to cover as uniformly as possible all the ligaments of the substrate matrix. The thickness of the deposited lead-alloy layer can range for example between 20 to 2000  $\mu\text{m}$ , depending on the intended application and battery cycle life. The resulting composite structure composed of the light-weight matrix covered by a layer of lead-alloy, is used as the positive and/or negative current collector in lead-acid batteries. It is understood for those skilled in the art that in order to obtain a functional lead-acid battery the above-described collectors might be subjected to pasting with any variety of lead oxide and/or lead sulfate based pastes.

The electrode formed by pasting the current collector is brought into contact with sulfuric acid of desired concentration and assembled in any type of flooded or valve-regulated lead-acid batteries. After forming (initial charging) the paste is converted into the active material (or active mass) which is lead dioxide on the positive electrode and lead on the negative electrode,



WO 03/028130

PCT/US02/30607

respectively. When the lead-acid battery is subjected to discharge both the lead dioxide on the positive electrode and lead on the negative electrode are converted to lead sulfate and current is transferred via the current collector (or grid) to a consumption source (load). During charge, dc current is supplied to lead sulfate by the current collector and the active materials are regenerated. Thus, the interaction of current collector with the active mass is of crucial importance for the functioning of the lead-acid battery.

The present invention also provides methods for producing the high-performance current collectors, which includes the steps of lead or lead-alloy deposition and attachment of lugs, tabs and frames to the three-dimensional substrate.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1A is a front view schematic of the current collector according to one embodiment of this invention,

FIG. 1B is a front view schematic of the current collector according to another embodiment of this invention,

FIG. 1C is a front view schematic of the current collector according to an alternative embodiment of the present invention,

FIG. 2 is a scanning electron microscopy image of the high-specific surface area, reticulated part of the current collector structure according to one embodiment of this invention,

FIG. 3 shows a cross-sectional view, obtained by backscattered electron microscopy of the current collector structure according to the present invention.

FIG. 4 compares the early stage cycling performance of pure lead and lead-tin (99:1 weight ratio of lead to tin) coated current collectors manufactured according to the present invention.

FIG. 5 compares the nominal specific capacity (Peukert diagram) for the limiting positive electrode for the lead-tin electroplated reticulated vitreous

WO 03/028130

PCT/US02/30607

carbon manufactured according to the present invention and book-mould current collector designs.

FIG. 6 shows the cycling performance with respect to the positive limiting electrode for a flooded single cell 2 volt battery equipped with lead-tin electroplated vitreous carbon current collectors manufactured according to the present invention.

#### DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

FIG. 1 represents a front view of the current collector structure according to one embodiment of the present invention. Denoted by reference numeral 1 is the high specific surface area part manufactured by depositing lead or lead-alloys on an electrically conductive, reticulated substrate such as but not limited to reticulated vitreous carbon. The high specific surface area part is attached to a frame 2, which in turn is connected to lug 3. Both the frame and lug are made of lead or a lead-alloy.

In another embodiment, shown by FIG. 1B, the lead or lead-tin alloy deposited reticulated part 1 is compartmentalized by intercalated stripes which are part of the overall frame structure 2. The compartmentalization improves the current and potential distribution characteristics across the high specific surface area component of the current collector structure, especially in case of larger plate designs.

A further design variation is presented by FIG 1C. In this case the top connector 3 has a triangular design, gradually widening toward the edge of the collector, where lug 4 is situated. This design feature combines the need for weight reduction of the connector with good corrosion resistance in the area of highest current concentration, i.e. current entry and exit zone 4. The frame 2 around the reticulated structure can be of similar or different width. One might use a wider

WO 03/028130

PCT/US02/30607

frame on the side that is in contact with the lug and a thinner one on the opposite side (FIG 1C).

A scanning electron microscopy image of the reticulated part of the collector is shown by FIG. 2. In this particular case reticulated vitreous carbon with 30 pores per inch (ppi) (ERG Materials and Aerospace Corporation, Oakland, CA, USA) served as substrate and it was plated with a lead alloy to give a functional collector for lead-acid batteries. FIG 2 shows the interconnected, open-cell network, which forms the physical basis for current transfer to and from the active mass. The latter covers the surface of the wires and also occupies the openings of the reticulated structure. The proximity of the current collector wires to the active mass (e.g. diameter of the openings about 2 mm for the case depicted by FIG 2) leads to enhancement of the active mass utilization efficiency and charge acceptance.

The invention is further described by the following examples.

#### **EXAMPLE 1: MANUFACTURING OF THE RETICULATED CURRENT COLLECTOR**

In one embodiment of the present invention, reticulated vitreous carbon (RVC) slabs with 20 and 30 pores per inch (about 8 and 12 pores per centimeter, respectively) were used as substrates for grid manufacturing. The RVC slab having dimensions of: 15.2 cm x 15.2 cm x 12.8 mm (height x width x thickness) was sliced to a preferred thickness of about 3.5 mm, using a steel cutter. After slicing, the height and width of the carbon slab was adjusted to the size needed for the particular battery. One of the commonly employed current collector sizes is 12.7 cm x 12.7 cm (height x width).

Following size adjustment, the vitreous carbon substrate was uniformly coated with a layer of lead-tin alloy. A variety of methods can be used for the deposition

WO 03/028130

PCT/US02/30607

of lead-tin alloys on carbon based substrates, such as electroplating and vacuum deposition. In the present invention electroplating (or electrodeposition) was chosen to apply the lead-alloy coating on the RVC substrate. However, it is understood to those skilled in the art that other methods might be used to coat RVC with lead-tin alloy.

In the case of the electroplating method, in order to supply current to the vitreous carbon structure during electroplating, a 2.5 mm thick connector and 6 cm x 1.3 cm (height x width) lug, both made of 99.8% by weight purity lead, were attached to the reticulated vitreous carbon slab. This was accomplished by immersing the top part of the carbon piece in melted lead at 370 °C using aluminum molds, followed by rapid cooling by an air-jet.

To electroplate lead on reticulated vitreous carbon, there are several lead electroplating bath compositions, such as fluoborate, sulfamate, and fluosilicate.

In the present example the fluoborate bath was used. However, it is understood to those skilled in the art that other electroplating bath formulations could be considered. For the electroplating of a pure lead coating on the RVC substrate the fluoborate bath per one liter of stock solution was composed of: 500 ml of 50% by weight lead tetrafluoroborate ( $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ ), 410 ml of deionized water, 27 g of boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), 90 ml of fluoboric acid ( $\text{HBF}_4$ ), and 3 g of peptone. During preparation the plating solution was thoroughly mixed at room temperature.

To electroplate a lead-tin alloy on the RVC substrate, the lead electroplating bath composition described above, was modified by the addition of various concentrations of tin tetrafluoroborate. The concentration of tin in the plating bath determines to large extent the tin content of the lead alloy. The typically employed lead-tin alloy electroplating solutions had the following composition per one liter of stock solution: between 74 and 120 ml of 50% by weight tin tetrafluoroborate ( $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ) solution, 510 ml of 50% by weight lead

WO 03/028130

PCT/US02/30607

tetrafluoroborate ( $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ ) solution, between 330 and 376 ml of deionized water, 27 g of boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), 40 ml of fluoboric acid ( $\text{HBF}_4$ ), and 1 g of gelatin. During electroplating the tin content of the plating bath was kept constant either by using a sacrificial lead-tin anode or by adding at certain time intervals, fresh tin tetrafluoroborate solution.

The RVC plate was placed in the electroplating bath and acted as the cathode, whilst two 80/20 (by weight of lead to tin) lead-tin plates of 3.2 mm thickness (Metal Distributors Inc., Vancouver, BC, Canada) acted as sacrificial anodes sandwiching the RVC cathode. The distance between the RVC cathode and the lead-tin anode was 3.8 cm. The cathode and anode had similar geometric areas. Following immersion in the electroplating bath, the electrodes were connected to a DC power supply characterized by a maximum voltage and current output of 25 V and 100 A, respectively. The typical electroplating conditions for either lead or lead-tin electroplating on RVC were as follows: current density  $570 \text{ A/m}^2$ , cell voltage 0.3-0.7 V, temperature 20-25 °C. The coating thickness was adjusted by varying the plating time (typically between 1 and 2 hours). The required lead or lead alloy coating thickness is a function of the intended battery type, application and electrode polarity. For the flooded lead acid battery the negative collector was produced with a 30-50  $\mu\text{m}$  thick coating while the coating on the positive collector had a thickness of 200-500  $\mu\text{m}$ . By employing different coating thickness on the negative and positive electrodes, both the weight saving and long cycle life objectives can be simultaneously achieved. Figure 3 shows the back scattered electron microscopy image of the cross section for the plated reticulated vitreous carbon. The plated reticulated vitreous carbon has a lead-tin coating of 235  $\mu\text{m}$  thickness, i.e. the positive collector.

After the electroplating was completed, the plated RVC was subjected to a sequential washing procedure in the following order: distilled water rinse, alkaline wash (0.1 M NaOH), distilled water wash, acetone wash and acetone dipping. Drying in a nitrogen atmosphere followed the last washing step. The described

WO 03/028130

PCT/US02/30607

procedure assured complete removal of the electroplating bath components from the high surface area collector while minimizing the surface oxidation. In the case of lead alloy deposition the typical tin content of the collectors was between 0.5-2% by weight tin. It is understood to those skilled in the art that other coating tin contents can be easily achieved by adjusting the plating time, current density and/or plating bath composition.

Following the electroplating, washing and drying steps the current collector was further processed by replacing the tab and lug, which served as current feeder during electroplating, with a wider top connecting element that in one embodiment of the present invention had a triangular shape as shown by FIG 1C. Additionally, three frames were also attached on the sides of the electroplated RVC plate. The process of attaching the new connector and frames was identical to the one described before for attaching the electroplating connector. The material for the battery grid tab and frames was a lead alloy containing 2% by weight of tin.

#### EXAMPLE 2: EFFECT OF COATING COMPOSITION ON THE BATTERY CYCLING PERFORMANCE

In order to compare the performance of the pure lead and lead-tin alloy reticulated collectors, two flooded, single cell, 2 V, batteries were assembled, equipped with pasted plates using pure lead and lead-tin (1% by weight of tin) coated collectors, respectively. The pure lead and lead-tin coated collectors were manufactured according to the procedure described in Example 1. The following table summarizes the plating recipes and plating conditions.

WO 03/028130

PCT/US02/30607

Table 1 Electroplating conditions.

	Lead Coated Positive	Lead Coated Negative	Lead-Tin Coated Positive	Lead-Tin Coated Negative
Recipe per one liter of electrolyte	500 ml of 50% by weight $Pb(BF_4)_2$ , 410 ml of deionized water, 27 g of $H_3BO_3$ , 90 ml of $HF_4$ , and 3 g of peptone		74 ml of 50% by weight $Sn(BF_4)_2$ , 510 ml of 50% by weight $Pb(BF_4)_2$ , 376 ml of deionized water, 27 g of $H_3BO_3$ , 40 ml of $HF_4$ , and 1 g of gelatin	
Current Density ( $A/m^2$ )	570	570	570	570
Plating Temperature ( $^{\circ}C$ )	25	25	25	25
Plating Time (Hr)	2.5	1	2.5	1
Coating Thickness ( $\mu m$ )	~235	~95	~235	~75
Size (cm x cm x mm)	12.7 x 12.7 x 3.5		12.7 x 12.7 x 3.5	

Each battery was composed of two negative and one positive reticulated collector pasted with an industry standard lead-acid battery paste obtained directly from a battery manufacturer and composed of lead sulfate, lead monoxides and lead dioxide. Two single-cell batteries were assembled using the respective battery plates (i.e. cured pasted collectors). First the battery plates were formed in dilute sulfuric acid (specific gravity 1.05) by applying a constant current charge in order to supply a charge of 520  $Ah/kg_{dry\_paste}$  in 72 hours. The forming step is necessary to create the active materials on the plates, i.e. Pb on the negative and  $PbO_2$  on the positive.

The testing protocol was comprised of consecutive daily cycles at 5 hour discharge rate with cut-off voltage at 1.5 V followed by 19 hour recharge at a float voltage of 2.35 V/cell using sulfuric acid with an initial specific gravity of 1.26.

WO 03/028130

PCT/US02/30607

The above protocol is relevant for deep cycling of stand-by batteries and it is considered an extreme level of cycling for the latter battery type. FIG 4 shows the comparison cycling characteristics of the two batteries. After first 4 days of cycling, the specific capacity of the pure lead plated RVC battery dropped, i.e. the specific capacity of lead-tin alloy electroplated RVC battery was 2.6 times higher of the specific capacity of pure lead plated RVC battery.

The results presented in FIG 4 underline the beneficial effect of tin as an alloying element for stabilizing the capacity of deep-cycle lead-acid in the early stages of cycling.

**EXAMPLE 3: PERFORMANCE COMPARISON BETWEEN BATTERIES  
EMPLOYING BOOK-MOULD GRIDS AND ELECTROPLATED RETICULATED  
VITREOUS CARBON CURRENT COLLECTORS**

The comparative nominal capacities, Peukert diagram [12], for the performance limiting positive electrode in the case of two flooded single-cell 2 V batteries employing book-mould and lead-tin (1% by weight of tin) electrodeposited RVC collectors, respectively, is shown by FIG 5. Both battery types were pasted, assembled and formed under identical conditions. The lead-tin electrodeposited reticulated grids were prepared according to the method described in Example 1 and Example 2. The employed discharge currents corresponded to discharge rates between 24 to 2 h for the positive limited electroplated RVC collector battery and 12 to 2 h for the book-mould grid battery, respectively (FIG 5).

Discharging the two batteries at a current of 27.5 A/kg<sub>PAM</sub> the specific discharge capacity of the positive plate using the electrodeposited RVC collector was 105.7 Ah/kg<sub>PAM</sub> (utilization efficiency of 47.2%), whilst in the case of the book-mould collector only 59.3 Ah/kg<sub>PAM</sub> was obtained indicating a low utilization efficiency of the positive active mass, i.e. 26.2% (FIG. 5). Therefore, the specific capacity of



WO 03/028130

PCT/US02/30607

the positive plate with electroplated reticulated collector was 78% higher than the capacity of the plate that used an industry standard book-mould grid.

At a discharge current of 6 A/Kg<sub>PAM</sub> the specific capacity of the electroplated RVC positive plate was 66% higher than in the case of book-mould grid. The improvement of the positive active mass utilization efficiency and specific capacity of the limiting positive electrode is directly correlated with the enhancement of the specific energy of the battery. Based on the presented results the specific energy of a flooded lead-acid battery equipped with electroplated RVC collectors was 62.7 Wh/kg at a discharge rate of 20 hrs. Under similar conditions a battery equipped with book-mould collectors would provide only 39.1 Wh/kg. This clearly shows the significant performance improvement obtained by using lead-tin electroplated RVC current collectors in lead-acid batteries.

#### EXAMPLE 4: CYCLE LIFE OF A FLOODED LEAD-ACID BATTERY EQUIPPED WITH ELECTROPLATED RVC CURRENT COLLECTORS

A test cell composed of one positive and two negative pasted electroplated lead-tin RVC electrodes was subjected to long-term cycling. The electrodes were prepared by the method described in Example 1 and Example 2. Each cycle comprised of a discharge at 63 A/Kg<sub>PAM</sub> (nominal utilization efficiency 21% and 0.75 h rate) followed by a two-step constant current charge at 35 A/Kg<sub>PAM</sub> and 9.5 A/Kg<sub>PAM</sub>, respectively, with a cut-off voltage at 2.6 V. The returning charge was 105-115 % of previous discharge.

FIG. 6 shows the cycling performance of the battery under the above conditions. Using the specific capacity of cycle 10 as a reference, the lead-tin (1% by weight tin) electrodeposited RVC battery completed 706 cycles above or at 80% of the reference specific capacity, corresponding to over 2100h of continuous

WO 03/028130

PCT/US02/30607

operation. The above experiment indicates therefore, that lead-tin electrodeposited RVC electrodes are capable of providing long battery cycle life.

**EXAMPLE 5: COMPARATIVE TESTING OF 2 V BATTERIES EQUIPPED WITH  
RETICULATED ALUMINUM COLLECTORS PLATED WITH LEAD-TIN  
ALLOYS OF VARIOUS COMPOSITION**

In one embodiment of the present invention, metal reticulated foams such as aluminum with 20 pores per inch was used as substrate for grid manufacturing. The aluminum reticulated foam having dimensions of: 12.2 cm x15.2 cm x 5.9 mm (height x width x thickness) was uniformly coated with a layer of lead-tin alloy using the method described in Example 1. It is understood to those skilled in the art that other lead coating methods can also be employed to produce lead deposited reticulated aluminum current collectors. Two negative and one positive lead electrodeposited aluminum collector was pasted and assembled to form a single cell flooded 2 V battery. For comparative testing purposes another single cell flooded battery was assembled and formed in an identical fashion but equipped with industry standard book-mould collectors. Table 2 compares the discharge current, the specific capacity of the positive limiting plate, and the utilization efficiency of the positive active mass (PAM utilization efficiency) in the case of the 20 h discharge rate.

WO 03/028130

PCT/US02/30607

Table 2: Comparison between book-mould and electroplated aluminum current collectors in flooded single cell 2 V batteries.

	Book-mould collector	Lead-tin electrodeposited reticulated aluminum
Discharge time (h)	20	20
Discharge current (A/kg <sub>PAM</sub> )	2.7	5.8
Discharge capacity (Ah/kg <sub>PAM</sub> )	55.1	116.1
PAM utilization efficiency (%)	24.6	51.8

The PAM utilization efficiency and discharge capacity of the lead electrodeposited reticulated aluminum electrode was 42% higher than for the book-mould electrode. This example shows that high specific surface area reticulated metals can also serve as substrates for lead or lead-alloy deposited battery current collectors.

#### EXAMPLE 6: SINGLE OR MULTI-LAYER OPEN PORE SUBSTRATES

Other than reticulated substrates, which are open pore multi-layer substrates, the following non-limiting additional types of substrates can be considered. For example, single or multi-layer screen(s) coated with lead or lead-tin alloy could be considered. The difference in these two types of substrates is in the number of struts, which connect the pores, for example, typically three strut joints in reticulated versus typically four strut joints in screens. However, other number of strut joints can be anticipated by those skilled in the art for other geometries.

WO 03/028130

PCT/US02/30607

CLAIMS

1. An electrode for use in batteries comprising an electrically conductive substrate, said substrate containing open pores which are bounded by surfaces, and a layer of a lead-tin containing alloy applied to said surfaces.
2. An electrode according to Claim 1, in which said layer is applied by electrodeposition.
3. An electrode to Claim 1, in which said layer is applied by vapor deposition.
4. An electrode according to anyone of Claims 1-3, in which said substrate contains carbon.
5. An electrode according to Claim 4, in which said carbon is reticulated vitreous carbon forming said pores.
6. An electrode according to anyone of Claims 1-5, in which said substrate contains aluminum.
7. An electrode according to Claim 1, in which said substrate is a conductive metal formed as a reticulated structure.
8. An electrode according to Claim 7, in which said conductive metal contains aluminum.

WO 03/028130

PCT/US02/30607

9. An electrode according to anyone of Claims 1-8, in which said electrode includes structure to mount and form a functional electrode in a battery.

10. An electrode according to anyone of Claims 1-9, in which the tin content of said alloy is between about 0.2% to about 3% by weight of said alloy.

11. An electrode according to anyone of Claims 1-10, in which the tin content of said alloy is between about 0.5% to about 2% by weight of said alloy.

12. An electrode according to anyone of Claims 1-11, in which the surface area of the pores in said substrate is between about 500 to 20,000 square meters per cubic meter of substrate.

13. An electrode according to anyone of Claims 1-12, in which the dimension of thickness of said alloy is between about 20 to 2,000 microns.

14. An electrode according to Claim 5, in which said vitreous carbon contains between about 20 to about 30 pores per inch of measured length.

15. An electrode according to anyone of Claims 1-14, in which at least a portion of said surfaces is coated with an electrically conductive lead-containing paste, whereby to form a lead-acid

WO 03/028130

PCT/US02/30607

battery plate.

16. An electrode according to anyone of Claims 1-15, in which said paste includes lead sulfate, lead oxide, or a mixture of them.

17. An electrode for use in lead-acid batteries comprising a substrate formed as reticulated rigid structure having pores with substantial surface area, said substrate being electrically conductive, a layer of lead-tin alloy deposited on said structure in intimate conductive contact with the surfaces of said pores, and a layer of a lead-containing paste on said layer of alloy.

18. An electrode according to Claim 17, in which said substrate is aluminum or vitreous carbon.

19. An electrode according to Claim 17 or 18, in which said lead-tin alloy is a deposition product of electrodeposition or vapor deposition.

20. In combination:

a battery housing;

a pair of spaced-apart electrodes according to anyone of Claims 1-19;

an electrolyte contacting said electrodes and bridging the space between them; and

terminal connections for connecting said electrodes into a

WO 03/028130

PCT/US02/30607

circuit.

21. Method for producing an electrode according to anyone of Claims 1-19 comprising:

- (a) adjusting the substrate to the needed rise;
- (b) uniformly coating of the substrate with a layer of lead-tin alloy.
- (c) washing of the coated substrate; and
- (d) drying of the coated substrate.

22. Method for producing an electrode according to Claim 21, wherein lead-tin alloy coating according to process step (b) is applied by electrodeposition on the substrate.

23. Method for producing an electrode according to Claim 21 or 22, wherein the electrodeposition solution according to process step (b) contains the following substances:

$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ , deionized water,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HBF}_4$  and gelatin.

24. Method for producing an electrode according to anyone of Claims 21-23, wherein the electrodeposition according to process step (b) is conducted at cell voltage 0.3-0.7 V and temperature 20°-25° C.

25. Method for producing an electrode according to anyone of

WO 03/028130

PCT/US02/30607

Claims 21-24, wherein the washing according to process stage (c) is performed by distilled water rinse, alkaline wash, distilled water wash, acetone wash and acetone dipping.

26. Method for producing an electrode according to anyone of Claims 21-25, wherein the drying according to process steps (d) is performed in a nitrogen atmosphere.



WO 03/028130

PCT/US02/30607

FIG. 1A

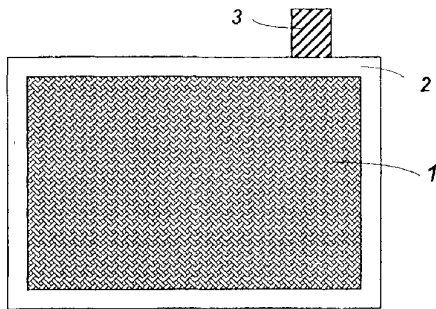
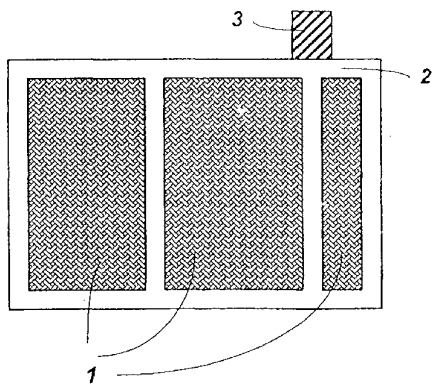


FIG. 1B



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/028130

PCT/US02/30607

FIG. 1C

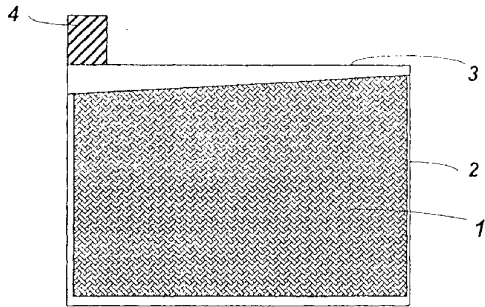
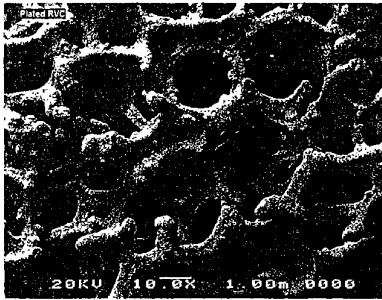


FIG. 2



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/028130

PCT/US02/30607

FIG. 3

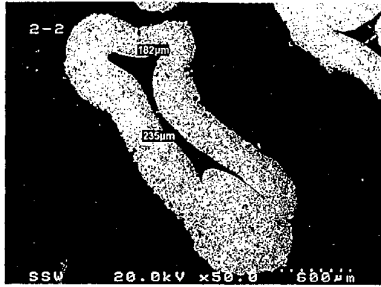
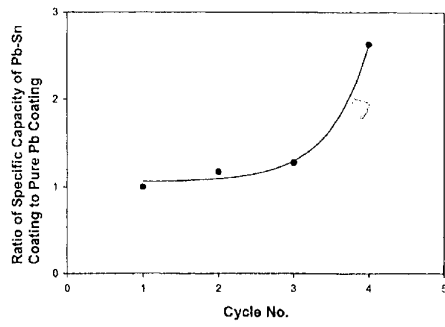


FIG. 4



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/028130

PCT/US02/30607

FIG. 5

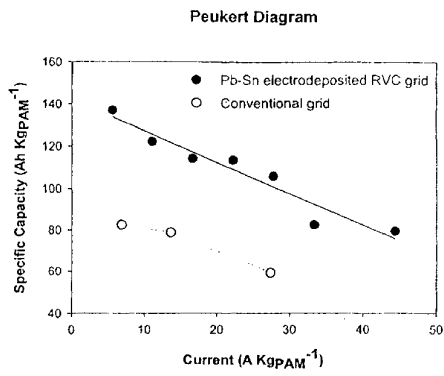
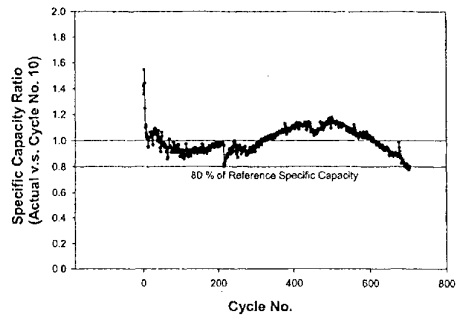


FIG. 6



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/30607										
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>												
IPC(7) : H01M 4/80 US CL : 429/236, 245, 226, 228												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>												
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/236, 245, 226, 228												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet												
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 5,120,620 A (NELSON et al) 09 June 1992 (09.06.92), column 3, lines 35-44, column 6, lines 46-65 and the abstract.	1, 7, 17										
Y	US 6,060,198 A (SNAPER) 09 May 2000 (09.05.2000), column 4, lines 40-60, column 5, lines 4-16, 51-65, Figure 7 and the abstract.	1-5, 7-8, 14, 17-19										
Y	ES 2110365A (FERNANDEZ et al) 01 February 1998, (01.02.1998), abstract.	1-3, 17										
Y	JP 55032391 A, 07 March 1980 (07.03.1980), abstract.	1-3, 17										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Z" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Z" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.											
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Z" document member of the same patent family											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means												
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 08 January 2003 (08.01.2003)		Date of mailing of the international search report 26 FEB 2003										
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Laura S Weiner Telephone No. 703-308-0661										

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US02/30607

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)**

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claim Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claim Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.  Claim Nos.: 6,9-13,15,16 and 20-26  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US02/30607

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

EAST

Search terms: reticulated, RVC, vitreous carbon, lead-tin alloy, porous, lead acid battery, lead-tin alloy

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 504115194

スネーパー, アルビン, エー.

アメリカ合衆国 ネバダ州, 89107 ラスベガス, カメオサークル 2800

(74) 代理人 100083932

弁理士 廣江 武典

(72) 発明者 ジェンジ, エロッド

カナダ, プリティッシュコロンビア州 ブイ6ジェイ 1エル1, バンクーバー, ウエスト  
サード アベニュー 1930, エーピーアル. 310

(72) 発明者 ジャン, ジョーイ

カナダ, プリティッシュコロンビア州 ブイ4エム 3ゼット9, デルタ フィフティファースト  
ストリート 972

(72) 発明者 スネーパー, アルビン, エー.

アメリカ合衆国 ネバダ州, 89107 ラスベガス, カメオサークル 2800

Fターム(参考) 5H017 AA01 BB00 BB16 CC05 DD05 EE02 EE05 EE06 HH01 HH03

HH04