

(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2004-521445
(P2004-521445A)

(43) 公表日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/73	HO 1 M 4/73	A
C 2 2 C 11/06	C 2 2 C 11/06	
HO 1 M 4/20	HO 1 M 4/20	Z
HO 1 M 4/68	HO 1 M 4/68	A
HO 1 M 4/84	HO 1 M 4/84	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2002-554900 (P2002-554900)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月4日 (2002.1.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月4日 (2003.7.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/000390
 (87) 国際公開番号 W02002/054513
 (87) 国際公開日 平成14年7月11日 (2002.7.11)
 (31) 優先権主張番号 09/755,337
 (32) 優先日 平成13年1月5日 (2001.1.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

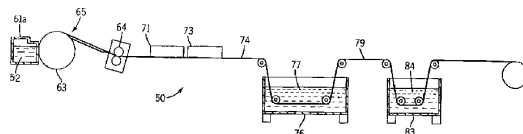
(71) 出願人 598147400
 ジョンソン コントロールズ テクノロジ
 ー カンパニー
 Johnson Controls Te
 chnology Company
 アメリカ合衆国 48170 ミシガン州
 プリマス ハルヤード ドライブ 49
 200
 49200 Halyard Drive
 Plymouth, MI 48170
 United States of A
 merica
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金被覆されたバッテリー格子を製造する方法

(57) 【要約】

鉛合金の格子材料から形成された相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金被覆物を付与する工程を含むバッテリー格子又はバッテリープレートを形成する方法を開示する。バッテリー格子は、ストリップの拡張、ストリップの打ち抜き、又は連続した格子の鑄造のような連続したバッテリー格子を造る工程により形成される。一つの実施形態では、打ち抜き工程で造られたバッテリー格子の連続したストリップのグリッドワイヤーが、溶融した鉛合金の被覆物の中に浸される。別の実施形態では、打ち抜き工程で造られたバッテリー格子の連続したストリップのグリッドワイヤーが、打ち抜き工程で形成された矩形の横断面以外の断面を有するように、変形され、相互に連結された格子のストリップが溶融した鉛合金被覆物の中に浸される。このような方法により、バッテリーのサイクル寿命が増加する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のバッテリープレートを製造する方法において、鉛合金の格子材料から相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程であって、前記相互に連結されたバッテリー格子の各々が少なくとも一つのフレーム要素で縁取りされた格子網を備え、前記格子網が間隔を開けて配置された複数のグリッドワイヤー要素を備え、各グリッドワイヤー要素が両端部を有し、前記端部の各々が複数のノードの内の一に連結されていて格子網に複数の開口部が形成されるようにする、前記工程と、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程と、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップにバッテリーペーストを塗布する工程と、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを切断して複数のバッテリープレートを形成する工程と、を備えた複数のバッテリープレートを製造する方法。

10

【請求項 2】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する前に、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置においてグリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形して、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置で切り取った第 1 の横断面が前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第 2 の横断面と異なるように形成する工程を更に備える、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記グリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形する工程が、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置でグリッドワイヤー要素を型打ちする工程を備えている、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記格子網及び各フレーム要素が対向する略平坦な面を形成し、前記第 1 の横断面が前記平坦な面を越えて延びていないように形成する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記格子材料から相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程が、前記バッテリー格子のストリップの長手方向に一致する直線状の経路に沿って、格子材料の連続したストリップを供給する工程と、前記格子材料の連続したストリップを打ち抜き加工して相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程と、を備えている、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記格子材料の連続したストリップが、鉛合金の格子材料の溶融物を連続的に鑄造して形成される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記格子材料の連続したストリップが、鉛合金の格子材料の溶融物を鑄造してスラブを形成し、前記スラブを圧延することにより形成される、請求項 5 に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する前に、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置においてグリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形して、前記グリッドワイヤー要素の両端部で切り取った第 1 の横断面が前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第 2 の横断面と異なるように形成する工程を更に備える、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

前記格子材料から相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程が、前記バッテリー格子のストリップの長手方向に一致する直線状の経路に沿って、格子材料の連続したストリップを供給する工程と、

50

前記格子材料のストリップにスリットを形成する工程と、
前記格子材料のストリップを横方向に拡張して相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程と、
備えている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する前に、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置においてグリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形して、前記グリッドワイヤー要素の両端部で切り取った第 1 の横断面が前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第 2 の横断面と異なるように形成する工程を更に備える、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 11】

前記格子材料から相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程が、格子材料を融解する工程と、格子材料を連続的に鑄造して相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程と、
を備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する前に、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置においてグリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形して、前記グリッドワイヤー要素の両端部で切り取った第 1 の横断面が前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第 2 の横断面と異なるように形成する工程を更に備える、請求項 11 に記載の方法。

20

【請求項 13】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを溶融した鉛合金の被覆物の中に浸す工程を備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを溶融した鉛合金の被覆物の中に浸している間に、前記溶融した鉛合金の被覆物の中にガスを導入する工程を含む、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

前記格子材料が、鉛 カルシウム合金を有し、前記被覆物が鉛 錫合金を有する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記鉛 錫合金が約 90 重量パーセントから 99 重量パーセントまでの鉛と、約 1 重量パーセントから 10 重量パーセントまでの錫とを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記鉛 錫合金がアンチモンを更に含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記鉛 錫合金が、約 80 重量パーセントから 98 重量パーセントまでの鉛と、約 1 重量パーセントから 10 重量パーセントまでの錫と、約 1 重量パーセントから 10 重量パーセントまでのアンチモンとを含む、請求項 17 に記載の方法。

40

【請求項 19】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、溶融した鉛合金の被覆物を前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに噴霧する工程を備えている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与した後で、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップにバッテリーペーストを塗布する前に、

50

流体の槽内で前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを急冷する工程を更に備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを急冷した後で、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップにバッテリーペーストを塗布する前に、高温で前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを経時硬化させる工程を更に備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 2】

複数のバッテリープレートを製造する方法において、格子材料を融解する工程と、

10

格子材料を連続的に鑄造して、連続したストリップを形成する工程と、

前記連続したストリップから格子材料を打ち抜き加工して相互に連結されたバッテリー格子を形成する工程であって、前記相互に連結されたバッテリー格子の各々がフレームで縁取りされた格子網を備え、前記フレームが電流収集ラグを有し、前記格子網が間隔を開けて配置された複数のグリッドワイヤー要素を備え、各グリッドワイヤー要素が両端部を有し、前記端部の各々が複数のノードの内の一つに連結されていて格子網に複数の開口部が形成されるようにする、前記工程と、

前記相互に連結されたバッテリー格子に鉛合金の被覆物を付与する工程と、

前記相互に連結されたバッテリー格子にバッテリーペーストを塗布する工程と、

前記相互に連結されたバッテリー格子を切断して、複数のバッテリープレートを形成する工程と、

20

を備えた複数のバッテリープレートを製造する方法。

【請求項 2 3】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを溶融した鉛合金の被覆物の中に浸す工程を備える、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを溶融した鉛合金の被覆物の中に浸している間に、前記溶融した鉛合金の被覆物の中にガスを導入する工程を含む、請求項 2 3

30

に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記格子材料が、鉛 カルシウム合金を有し、前記被覆物が鉛 錫合金を有する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記鉛 錫合金が約 9 0 重量パーセントから 9 9 重量パーセントまでの鉛と、約 1 重量パーセントから 1 0 重量パーセントまでの錫とを含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記鉛 錫合金が更にアンチモンを有する、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 8】

40

前記鉛 錫合金が、約 8 0 重量パーセントから 9 8 重量パーセントまでの鉛と、約 1 重量パーセントから 1 0 重量パーセントまでの錫と、約 1 重量パーセントから 1 0 重量パーセントまでのアンチモンとを含む、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する前に、グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置で前記グリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を型打ちし、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置で切り取った第 1 の横断面が前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第 2 の横断面と異なるようにする工程を更に備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 0】

50

前記相互に連結されたバッテリー格子に鉛合金の被覆物を付与した後で、前記相互に連結されたバッテリー格子にバッテリーペーストを塗布する前に、流体の槽内で前記相互に連結されたバッテリー格子を急冷する工程を更に備える、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記相互に連結されたバッテリー格子を急冷した後で、前記相互に連結されたバッテリー格子にバッテリーペーストを塗布する前に、高温で前記相互に連結されたバッテリー格子を経時硬化させる工程を更に備える、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 2】

複数のバッテリー格子を製造する方法において、

鉛合金の格子材料から相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程であって、前記相互に連結されたバッテリー格子の各々が少なくとも一つのフレーム要素で縁取りされた格子網を備え、前記フレーム要素が電流収集ラグを有し、前記格子網が間隔を開けて配置された複数のグリッドワイヤー要素を備え、各グリッドワイヤー要素が両端部を有し、前記端部の各々が複数のノードの内の一に連結されていて格子網に複数の開口部が形成されるようにする、前記工程と、

10

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程と、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを切断して複数のバッテリープレート

を形成する工程と、

を備えた複数のバッテリー格子を製造する方法。

【請求項 3 3】

20

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する前に、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置においてグリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形して、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置で切り取った第 1 の横断面が前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第 2 の横断面と異なるように形成する工程を更に備える、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記グリッドワイヤー要素の少なくとも一部分を変形する工程が、前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置でグリッドワイヤー要素を型打ちする工程を備えている、請求項 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

30

前記格子材料から相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程が、前記バッテリー格子のストリップの長手方向に一致する直線状の経路に沿って、格子材料の連続したストリップを供給する工程と、

前記格子材料の連続したストリップを打ち抜き加工して相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成する工程と、

を備えている、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記格子材料の連続したストリップが、鉛合金の格子材料の溶融物を連続的に鑄造して形成される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

40

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを溶融した鉛合金の被覆物の中に浸す工程を備える、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物を付与する工程が、前記相互に連結されたバッテリー格子のストリップを溶融した鉛合金の被覆物の中に浸している間に、前記溶融した鉛合金の被覆物の中にガスを導入する工程を含む、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 3 9】

バッテリー用の格子において、

50

電流収集ラグを有する、少なくとも一つのフレーム要素で縁取りされた格子網を備え、前記格子網が複数の間隔を開けて配置されたグリッドワイヤー要素を有し、各グリッドワイヤー要素が両端部を有し、格子網に複数の開口部が形成されるように前記端部の各々が複数のノードの内の一に連結されており、

前記格子網には略全ての表面に鉛合金の被覆物が付与されており、

前記グリッドワイヤー要素の少なくとも一部分は前記グリッドワイヤー要素の両端部の中間位置で切り取った第1の横断面を有し、前記第1の横断面は前記グリッドワイヤー要素の一つの端部で切り取った第2の横断面とは異なる形状を有する、バッテリー用の格子。

【請求項40】

前記第2の横断面が略矩形である、請求項39に記載の格子。

10

【請求項41】

前記第1の横断面が、ダイヤモンド、長円形、菱形、六角形及び八角形からなるグループから選択された形状である、請求項39に記載の格子。

【請求項42】

前記鉛合金の被覆物が多孔性である、請求項39に記載の格子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛酸蓄電池において使用される形式のバッテリー格子の改良に関し、バッテリーペーストの接着性及びバッテリーの作動寿命を改良するため、鉛酸(lead-acid)蓄電池のバッテリー格子の表面仕上げの改良に関する。

20

【背景技術】

【0002】

鉛酸蓄電池は通常幾つかのセル要素を備えており、このセル要素は硫酸の電解液を含む容器の分離した区画に包まれている。各セル要素は少なくとも一つの正極プレートと、少なくとも一つの負極プレートと、各正極プレート及び負極プレートの上に配置された多孔性のセパレータとを備えている。正極プレート及び負極プレートは各々が電気化学的に活性物質を支持する鉛又は鉛合金の格子を備えている。活性物質は、格子の上に付与された、鉛を基礎とする材料(即ち、バッテリーの異なった充電/放電段階における、 PbO 、 PbO_2 、 Pb 又は $PbSO_4$)である。格子は電流を流すように作用する正極の活性物質及び負極の活性物質の間に電気的な接触を与える。

30

【0003】

鉛酸蓄電池バッテリー製造技術及び材料は最近の数十年で飛躍的に改良されてきた。早期の改革は、メンテナンスフリー即ち保守の必要性がないバッテリーを提供するようなバッテリー格子の材料を使用することであった。それは、純粋な鉛は柔らかすぎてバッテリー格子を形成するために使用される製造工程に適さず、各種の合金要素が多年に亘り鉛に添加されて、バッテリーの製造工程に耐える十分な強度を有するバッテリー格子を造るためであった。例えば、アンチモンが鉛に添加された。それは、鉛アンチモン合金は、重力鑄造技術により、商業的に受け入れ得る速度でバッテリー格子に形成されることがわかったからである。しかしながら、鉛アンチモン合金はバッテリー格子に使用される場合、ガス化により水損失が発生することが発見された。従って、鉛アンチモン合金の格子を有するバッテリーは、定期的に保守をすることが必要、即ちバッテリーに水を加えることが必要であった。バッテリーのガス化の速度を低めるため、鉛カルシウムバッテリー格子が開発された。鉛カルシウム合金の格子を使用するバッテリーは低いガス化速度を有しており、それにより、水を加える必要性がない。その結果、鉛カルシウム合金のバッテリー格子を使用することにより、メンテナンスフリーのバッテリーを導入することができた。

40

【0004】

別の鉛酸バッテリーの製造における格別な改革は、バッテリー格子が従来の重力鑄造ブックモールド(book mold)法を使用して造られか

50

つ鑄造格子が別の工程でペースト付与されるような慣用的な方法に換えて、連続工程でバッテリープレートの製造がされるようになったことである。典型的な連続したバッテリープレートの製造方法においては、鑄造（即ち、鑄造ストリップ）又は鑄造とロール（即ち、加工ストリップ）の何れかにより、鉛合金ストリップが製造され、そして、そのストリップは続いて拡げられ又は打ち抜かれて、所定の格子形状を有する相互に連結されたバッテリー格子のストリップが形成される。典型的に、比較的高い割合のカルシウムを有する鉛合金は連続的な格子製造工程で使用され、それは、高い割合のカルシウムはバッテリー硬度を増大させようとするからであり、打ち抜き及び拡張工程において有利である。次に、事前に用意された活性物質のバッテリーペースト（それは、鉛酸、硫酸、水、及びファイバー及び膨張剤のような適当な添加剤を混合して造られる）が、相互に連結されたバッテリー格子のストリップに付与され、ストリップは単一のバッテリープレートに分離される。連続したバッテリープレートを造る主な長所は、製造速度、寸法制御、より薄いプレート、低いストラップの速度及び低い製造原価をもたらすことである。ペーストが付与されたプレートは次に高い温度と湿度で長時間硬化され、（必要ならば）酸化されない鉛となり、プレートの結晶構造が調整される。硬化の後、プレートはバッテリーに組み立てられ、そして電気化学的に形成された電流が通過して、硫化鉛塩又は基本的な硫酸鉛が、二酸化鉛（正極のプレート）又は鉛（負極のプレート）に変換される。これは「化成」過程と呼ばれる。

10

【0005】

鉛酸バッテリーは一つ又はそれ以上の幾つかの故障モードにより作動しなくなることは知られている。これらの故障モードの内には格子表面の腐食がある。電気化学的作用が格子表面を腐食させ、活性物質と格子の間の接着性を減少させる。殆どの例は、格子が最早十分な構造的支持をすることができなくなるか、格子から活性物質が分離する事により電流が流れなくなったとき、バッテリーの故障が生じる。上述の方法で造られた連続したプレートにより造られた負極の鉛酸バッテリープレートは従来の重力鑄造ブックモールド格子から造られた負極のプレートと少なくとも同じサイクル寿命で作動することがわかっている。しかしながら、連続プレートを製造する方法で造られた正極の鉛酸バッテリープレートは、重力鑄造ブックモールド格子と比べてサイクル寿命が劣る。特に、今日の小型乗用車のフードの下における温度環境ではそうである。とりわけ、鉛カルシウム合金で連続したプレートを造る方法により製造された正極のプレートを有する鉛酸バッテリーは、SAE J240B寿命サイクル試験により確定されているように、比較的作動時間が短いことが証明されている。それは、活性物質と格子の間の電氣的抵抗層を形成する格子表面の腐食によるものであり、また、外観的には、試験時間に亘り活性物質と格子間の接着性が減少するからである。鉛カルシウム合金のグリッドバッテリーは特に高温（75度C）のJ240試験に対して早期に故障しやすく、鉛アンチモン合金の格子で造られた同様のバッテリーと比較して短時間で作動しなくなる。

20

30

【0006】

従って、特に正極の格子の活性ペースト物質への接着性を高めることにより、連続的に製造されるプレートを有する鉛酸バッテリーの作動寿命を改良する努力がされている。例えば、鉛蓄電池のサイクル寿命を延ばすための方法が、米国特許第5,858,575号公報に記載されている。この方法において、各々が鉛カルシウム合金から形成された、拡張されていないストリップ又は予め拡張されたグリッドのストリップの連続体が、合金の溶融物内に浸されることにより、錫、鉛アンチモン、鉛銀、又は鉛錫の層で被覆される。格子の表面の金属層が格子への活性物質ペーストの良好な接着性を促進させる。

40

【0007】

別の同様な方法が米国特許第4,906,540号公報に記載されており、これは、鉛アンチモン合金層を鉛カルシウム合金で形成されたストリップにロールで付着する方法を開示している。このストリップは次に、一続きの連続した格子に拡張される。鉛錫アンチモン合金の表面層により、バッテリーの活性物質が長時間に亘り保持されることができ旨、記載されている。格子へのペーストの接着性を増加してバッテリーのサイクル

50

寿命を改良する。

【0008】

更に別の同様な方法が日本の特開平10-284085号公報に開示されており、これは、鉛 アンチモン-セレンウム合金の被覆物が鉛 カルシウム-錫合金のストリップに溶着され、その後このストリップは打ち抜きされ及び拡張されるか、又はそれら何れかの工程によりバッテリー格子に形成される。この方法により形成された格子はバッテリー寿命を増加させると考えられている。

【0009】

更に別の同様な方法が米国特許第4,761,356号公報に記載されており、これは、鉛 カルシウム合金のストリップが浸漬、噴霧被覆又はメッキにより、鉛 錫合金で被覆され、被覆された合金ストリップは、その後打ち抜きされ又は拡張されて、連続したバッテリー格子のストリップを形成する方法を開示する。鉛 カルシウム合金のストリップが鉛 錫合金で被覆された後打ち抜きされ又は拡張される方法の使用により、格子材料がストリップから打ち抜かれる領域で露出された鉛 カルシウム合金を有する格子が製造される。合金の被覆は過度の放電後の回復を改善すると報告されている。

10

【0010】

鉛 酸バッテリーの化成効率もまた正極のプレートに大幅に依存しており、特に、正極の活性物質内の一酸化鉛 (PbO) の二酸化鉛 (PbO_2) への転化の程度に依存する。明らかに、化成に必要な高い電気的ポテンシャルが、非伝導性のペースト物質の PbO_2 への変換に関係している。正極のプレートの低い化成効率により高い化成量が必要である。非効率的な充電もまたそのようなプレートで組み立てられたバッテリーの欠点となる。典型的に、バッテリーが完全に形成されない場合には、バッテリーの初期容量(性能)は低くなり、特定の性能値に達するために付加的な作業周期が必要となる。ペースト混合物と格子の間の接着性を増大することにより化成効率が改良されることは知られている。とりわけ、格子とペーストの間の接着性を高める事は、格子とペースト間の界面接触を改良し、それにより、格子とペースト間の電流を良くする。

20

【0011】

従って、バッテリー格子とバッテリーの活性物質間の接着性は、特に、バッテリー化成過程及びバッテリー作動寿命に影響を及ぼす。それ故、上述のような多様な方法が、バッテリー格子とバッテリーの活性物質間の接着性を改良しそれにより作動寿命を改良するべく、提案されている。

30

【特許文献1】米国特許第4,906,540号公報、

【特許文献2】米国特許第4,761,356号公報

【特許文献3】特開平10-284085号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、前述の全ての方法は、バッテリーの作動寿命の改良における最大有効性を達成するこれらの方法の能力が制限されるという、ある種の欠点を有する。例えば、米国特許第4,906,540号公報、同第4,761,356号公報及び特開平10-284085号公報に記載の方法は、ストリップに合金被覆を付与してバッテリー格子を形成し、その後、打ち抜き又は拡張することによりバッテリー格子を形成する。その結果、ストリップが打ち抜かれ又はスリットが形成されかつ拡張されたとき、ストリップに形成された開口部に面するグリッドワイヤー表面には、合金の被覆物が存在しない。従って、グリッドワイヤーの全表面が被覆されていないから、ペーストの接着性と作動寿命に関する合金被覆の有益な効果は制限されるであろう。加えて、米国特許第5,858,575号公報に開示された被覆方法は拡張された金属格子について使用され(米国特許第5,858,575号公報の図1に示されているように)、これは、米国特許第5,989,749号公報に示されているような打ち抜き格子と比較して充電及び放電効率が劣ることが知られている。低下した充電及び放電効率はまた、バッテリーの作動寿命即ちサイクル寿命

40

50

を制限する。

【0013】

従って、バッテリー製造分野において、引き続きバッテリーの作動寿命を改善するための、よりいっそう効果的な方法に対する要請がある。より特定すれば、連続した工程により製造されるバッテリー格子に対する活性物質の接着性を大幅に増加させることができる方法に対する要請がある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

当該分野における上述の課題は、鉛合金の被覆を、鉛合金の格子材料から形成される相互に連結されたバッテリー格子の連続ストリップに付与する工程を含む、バッテリー格子又はバッテリープレートを形成する方法により、達成される。相互に連結されたバッテリー格子の各々は少なくとも一つのフレーム要素により縁取りされた格子網を備えている。格子網は複数の間隔を開けて配置されたグリッドワイヤー要素を備え、各グリッドワイヤー要素は複数のノードの内一つに連結された両端部を有し、それにより格子網に複数の開口部を形成する。本発明の一つの形態として、相互に連結されたバッテリー格子のストリップは溶融した鉛合金被覆物質の中に浸されて、相互に連結されたバッテリー格子のストリップに鉛合金の被覆物が付与される。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップは、続いてペーストが付与され、個々のバッテリープレートに切断されるか、又は個々のバッテリープレートに切断された後にペーストが付与される。

10

【0015】

選択的に、グリッドワイヤー要素の少なくとも一部分は、鉛合金被覆物が相互に連結されたバッテリー格子のストリップに付与される前に、グリッドワイヤー要素の両端部の中間部分で（コイニングのような工程により）変形される。これによりグリッドワイヤー要素が形成され、ここにおいて、グリッドワイヤー要素の両端部の中間部分で切り取った第1の横断面がグリッドワイヤー要素の両端部の一つで切り取った第2の横断面と異なっている。被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップは急冷され、その後経時硬化される。

20

【0016】

相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成するために多様な方法を使用することができる。例えば、格子材料の連続したストリップから打ち抜きすることにより、相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成することができる。それに換えて、連続した格子材料のストリップにスリットを形成しかつ拡張することにより、相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成してもよい。また、溶融した格子材料を連続的に鑄造することにより（例えば、回転ドラムの上で）、相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成してもよい。

30

【0017】

格子網を形成した後、相互に連結されたバッテリー格子のストリップを被覆することには幾つかの利点がある。まず第1に、溶融した鉛合金の被覆は相互に連結されたバッテリー格子のストリップの表面に熱を伝達する。それにより、相互に連結されたバッテリー格子のストリップの表面が溶かされる。相互に連結されたバッテリー格子のストリップ表面の結晶粒子はクリープに対する抵抗性を増加する、より大きな結晶化状態に再結晶する。第2に、合金の被覆物は格子網の全ての表面に付与されることにより、相互に連結されたバッテリー格子のストリップの長手方向平面に平行なグリッドワイヤー面だけでなく、グリッドワイヤーの全ての面におけるペースト接着性を改善する。第3に、合金の被覆は、構造物に鑄物状の表面を与え、格子網の全表面の表面積を増加し、それにより相互に連結されたバッテリー格子のストリップの長手方向平面に平行なグリッドワイヤー面だけでなく、グリッドワイヤーの全ての面における接着性を改善する。それに加えて、増加した表面積により電流密度及び腐食速度が低下し、充電能力が高まる。

40

【発明の効果】

【0018】

50

従って、バッテリーの活性物質とバッテリー格子の間の接着性を高めることにより、バッテリーのサイクル寿命を増加する方法を与えることは、本発明の一つの効果である。本発明の別の効果は、バッテリーペースト剤とバッテリー格子の間の接着性を向上させることにより、化成効率が增加することである。

【0019】

本発明の更に別の効果は、連続した工程から造られるバッテリー格子のワイヤー形状を変更する方法を提供し、ペーストをグリッドワイヤーの周囲に流動させてグリッドプレートの強度を改善することができることである。

【0020】

本発明の更に別の効果は、化成効率及びサイクル寿命を低下させるような不十分なペースト接着性に伴う欠点がなく、バッテリー製造業者が低コストで連続した格子の製造工程を実施できるような、バッテリー格子を製造する方法を提供できることである。

10

【0021】

本発明の更に別の効果は、バッテリープレート又はバッテリー格子を造る方法を提供して、バッテリー格子の表面の近傍に大きい結晶粒子を有するバッテリー格子を製造することができることである。

【0022】

本発明の更に別の効果は、表面積が大きいことにより界面接触及び格子とバッテリーペーストの間の機械的付着性を増加するバッテリー格子を製造することができる、バッテリープレート又はバッテリー格子を造る方法を提供できることである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の上述の特徴、特性及び効果は以下の詳細な説明、及び添付図面を参照することにより、更に理解されるであろう。図面はスケール通りに記載されてなく、かつ表わされた実施の形態は、図表的な記号、想像線、図解的な表示及び部分図により示されていることは理解されるべきである。例えば、本発明の理解に必要でなく、又は、知覚することが困難とみなされる詳細部分は省略して示す。また、本発明は、ここで図示された特定の実施形態に限定されるものではないことは、理解されるべきである。以下の図面及び記載において、同じ参照符号は、同じ部品若しくは類似の部品を表示するものとして使用されている。

30

【0024】

図1は、本発明の方法のの一つの形態により製造されたバッテリー格子の正面図である。この格子は鉛合金で被覆された鉛合金格子材料で作られた打ち抜き格子であり、従来技術で公知の他のバッテリー格子と同じように機能する。極めて多数の格子の構成を本発明から想到することができ、従って、下記の記載は、図1に示された格子の構成に本発明を限定することを意図するものではなく、図解の目的で提供するものであることは、注意されるべきである。

【0025】

図1を参照すると、格子10はフレームを備え、これは上部フレーム要素12、第1及び第2の側部フレーム要素14、16、底部フレーム要素18を備えている。格子10は一連のグリッドワイヤーを備え、これは、電流を発生させる電気化学的ペースト(図示されていない)を保持する開放領域20を形成する。電流収集ラグ22が上部フレーム要素12と一体に形成されかつ上部フレーム要素12の中心からずれている。上部フレーム要素12は電流収集ラグ22の直下に広がった伝導部分24を備えており、電流収集ラグ22への電流の伝導を最適にするべく、図示されたような形状を有する。

40

【0026】

一連の半径方向に延在する垂直なグリッドワイヤー要素26a-26oが格子10の部分形成する。図示されているように、垂直なグリッドワイヤー要素26c-26nが上部フレーム要素12と底部フレーム要素18に連結され、垂直なグリッドワイヤー要素26a-26bが第1の側部フレーム要素14において上部フレーム要素12に連結され、そ

50

して、垂直なグリッドワイヤー要素 26 o が上部フレーム要素 12 と側部フレーム要素 16 に連結されている。垂直なグリッドワイヤー要素 26 i は側部フレーム要素 14 と 16 に平行であり、残りの垂直なグリッドワイヤー要素 26 a - 26 h 及び 26 j - 26 o は、垂直なグリッドワイヤー要素 26 i を介して延びる半径方向線に沿って、想像上の交差点に向かって半径方向に延在する。垂直なグリッドワイヤー要素 26 a - 26 o は、上部フレーム要素 12 に向けて底部フレーム要素 18 h から延びるとき共に接近し、そして垂直なグリッドワイヤー要素 26 i から左側の側部フレーム要素 14 又は右側の側部フレーム要素 16 に向かって延びるとき更に離れる。

【0027】

格子 10 はまた、複数の水平のワイヤー要素即ちクロスワイヤー要素を備えている。クロスワイヤー要素は格子 10 の中間部分に位置決めされた一組の平行な水平方向のグリッドワイヤー要素 30 を備えている。それに加えて、格子 10 は互いに平行な左側の側部フレーム要素 14 と垂直なグリッドワイヤー要素 26 a の間に連結された第 1 の組のクロスワイヤー要素 32 と、互いに平行な垂直方向のグリッドワイヤー要素 26 a と 26 b の間に連結された第 2 の組のクロスワイヤー要素 34 と、格子 10 の左側で互いに平行な垂直方向のグリッドワイヤー要素 26 b と 26 c の間に連結された第 3 の組のクロスワイヤー要素 36 とを備えている。更に、格子 10 は、互いに平行な垂直方向のグリッドワイヤー要素 26 n と 26 o の間に連結された第 4 の組のクロスワイヤー要素 38 と、格子 10 の右側で互いに平行な垂直方向のグリッドワイヤー要素 26 o と右側の側部フレーム要素 16 の間に連結された第 5 の組のクロスワイヤー要素 40 とを備えている。一連の短い支持ワイヤー 42 が底部フレーム要素 18 に連結されている。

【0028】

垂直なグリッドワイヤー要素 26 a - 26 o のそれぞれの部分、水平なグリッドワイヤー要素 30 又はクロスワイヤー要素 32 - 40 は両端部 43 を有し、両端部 43 は伝導用の電気化学的ペーストを支持する開口領域 20 を形成する複数のノード 44 で結合されている。

【0029】

図 2 ないし 6 A に示されたグリッドワイヤーの断面は、下記の本発明の一つの方法により形成されたグリッドワイヤー部分の各種の形状を表している。バッテリー格子において、各グリッドワイヤー部分は異なった断面形状を有しても良く、又は、各グリッドワイヤー部分は同じ断面形状を有してもよい。しかしながら、各グリッドワイヤー部分は同じ断面形状を有することが好ましい。図 2 ないし 6 A には、本発明の特徴を垂直方向のグリッドワイヤーの断面図として図示しているが、水平なグリッドワイヤーの断面についても同じ断面図を適用できることは理解すべきであり、そのことは重要である。換言すれば、図 2 ないし 6 A に図示されたものと同様の変形方法は、水平なグリッドワイヤー要素にもまた適用できる。必要に応じて、格子は垂直なグリッドワイヤー要素のみを変形させるか、垂直な及び水平なグリッドワイヤー要素の双方を変形させるか、又は、何れも変形させないようにしてもよい。

【0030】

図 2 は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った、一連の垂直なグリッドワイヤー要素 26 h の断面を示す。グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置において、グリッドワイヤー要素の断面は略八角形のグリッドワイヤーベース 90 a と合金被覆部 92 a とを備えている。また、グリッドワイヤーベース 90 と格子の対向する平坦な表面 33 の下にある合金被覆部 92 との間に、境界面（インターフェース）が符号 93 で想像線で表されている。バッテリーグリッドワイヤー又はノードは完全な幾何学的形状ではなく、グリッドワイヤー部分の縁部及び角部、ベース部分、被覆面、又はノードの丸みは製造過程の結果生じたものであることは、当業者には理解できる。この理由により、明細書における断面形状の記載では「略」という言葉を使用して、断面形状が完全な幾何学的形状から幾分変形していることを表示する。

【0031】

10

20

30

40

50

図 3 は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った垂直なグリッドワイヤー要素 26 i の部分の断面を示す。グリッドワイヤー部分の両端の間の位置にて、グリッドワイヤーの断面はグリッドワイヤーベース 90 b を備え、これはノードに対して 45 度回転されておりかつ略矩形の断面を有することが理解できる。グリッドワイヤーの断面図には合金の被覆部 92 b も示されている。更に、グリッドワイヤーベース 90 b と、格子の対向する平坦な平面 33 の下側の合金被覆 92 b との間の境界面が想像線 93 で示されている。

【0032】

図 4 は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った垂直なグリッドワイヤー要素 26 j の部分の断面を示す。グリッドワイヤー部分の両端の間の位置にて、グリッドワイヤーの断面は略六角形のグリッドワイヤーベース 90 c と、合金の被覆部 92 c とを備えていることがわかる。グリッドワイヤーベース 90 c は隣接するノードの表面と同一平面にある対向する表面を有する。更に、グリッドワイヤーベース 90 c と、格子の対向する平坦な平面 33 の下側の合金被覆 92 c との間の境界面が、想像線 93 で示されている。

10

【0033】

図 5 は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った垂直なグリッドワイヤー要素 26 k の部分の断面を示す。グリッドワイヤー部分の両端の間の位置にて、グリッドワイヤーの断面は略ダイヤモンド形をしたグリッドワイヤーベース 90 d と、合金の被覆部 92 d とを備えていることが理解できる。更に、グリッドワイヤーベース 90 d と、格子の対向する平坦な平面 33 の下側の合金被覆 92 d との間の境界面が、想像線 93 で示されている。

20

【0034】

図 6 A は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った垂直なグリッドワイヤー要素 26 l の部分の断面を示している。この図は、従来の打ち抜き型のバッテリー格子を示しており、本図において、ノードの断面及びグリッドワイヤー部分に沿った全ての位置での断面は略矩形である。そして、ノードとグリッドワイヤー部分との表面（これらはグリッドワイヤーベース 90 e を備えている）は、合金の被覆部 92 e を備えている。更に、グリッドワイヤーベース 90 e と、格子の対向する平坦な平面 33 の下側の合金被覆 92 e との間の境界面が、想像線 93 で示されている。

30

【0035】

図 6 B は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った垂直なグリッドワイヤー要素 26 l の部分の別の断面形態を示している。本図において、格子は合金被覆を備えていない。ノードの断面及びグリッドワイヤー部分に沿った全ての位置での断面は略矩形であり、各グリッドワイヤーの断面領域は格子の対向する平坦な平面 33 の上方にも下方にも延びていない。

【0036】

図 6 C は、グリッドワイヤー部分の両端の間の任意の位置で切り取った垂直なグリッドワイヤー要素 26 l の部分の更に別の断面形態を示している。グリッドワイヤーのこの断面図において、グリッドワイヤーベース 90 g 及び合金の被覆部 92 g が示されている。合金の被覆部 92 g はグリッドの平坦な平面 33 に配置されている。しかしながら、平坦な平面 33 に対して横方向のグリッドワイヤー要素の表面 91 g には合金の被覆部は存在しない。図 6 C の格子は米国特許第 4,906,540 号及び同 4,761,356 号の方法により製造することができる。

40

【0037】

図 2 ないし図 6 A に示されたバッテリー格子の構成の一つの利点は、図 6 A 及び図 6 B を参照すると最も良く理解される。図 6 A は、打ち抜き後合金の被覆 92 e で被覆された打ち抜きバッテリー格子の形態を示す。ノードの断面及びグリッドワイヤーベース 90 e を備えたグリッドワイヤー部分に沿う全ての位置での断面は略矩形をしている。しかしながら、合金被覆 92 e の表面はグリッドワイヤーベース 90 e の 4 つの角の近傍でわずかに

50

丸みが形成されている。図 6 A に示されているように、バッテリーペーストを格子に付与するとき、わずかに丸みが付けられたグリッドワイヤーにより、ペーストがグリッドワイヤーの周りを流ることが可能になる。グリッドワイヤーの粗い表面はペースト粒子の機械的接合部と連結部とを与える。それ故、格子とバッテリーペーストとの間の接触は良好となり、ペーストによる付着は強くなる。図 6 B は従来の打ち抜きバッテリー格子の形態を示す。ここにおいて、ノードの断面及びグリッドワイヤー部分 90 f に沿う全ての位置での断面は略矩形をしている。図 6 B に示されているように、バッテリーペーストを格子に付与するとき、バッテリーペーストとペーストが付与される方向に垂直な方向に延びるグリッドワイヤーの表面との間に良好な接触状態を形成することは困難である。それは、ペーストの流れが 90 度の段差で変化するからである。このことは、水が 90 度の崖を落下したとき、崖の縁の丁度下になる面は落下する水と接触しない状態に類似している。グリッドワイヤーの向きが 90 度以外の場合は、ペースト流れの変化は漸進的でありかつ連続的であるため、良好なペースト被覆がもたらされる。バッテリーペーストが硬化され乾燥したとき、バッテリーペーストは収縮し、そしてペースト/グリッドワイヤーの境界面で引っ張り力が発生する。ワイヤー表面が格子表面に垂直であるときペースト/グリッドワイヤーの境界面での引っ張り力は最大となり、ワイヤー表面が格子表面と平行であるときペースト/グリッドワイヤーの境界面での引っ張り力は最小となる。その結果、グリッドワイヤーとペーストとの間で、引っ張り力が最大の位置で、ギャップが形成される。このような形式のプレートは弱くかつペーストは容易に剥がれる。ペーストとグリッドワイヤー間の接触の欠如により、このような形式のプレートで作られたバッテリーは形成することが困難で、ある種の供給予備力試験で性能を発揮せず、満足なサイクルライフを呈しない。

【0038】

本発明の一つの形態により製造することができる例示的な合金被覆されたバッテリー格子を示しながら、本発明によるバッテリー格子を形成することができる多数の装置を以下に記載する。図 7 A は本発明の方法を実施するため及び本発明によるバッテリー格子を形成するための装置を、全体的に 50 で示している。装置 50 はバッテリー格子のベースを形成する溶融鉛合金 62 を収容する加熱された鉛ポット 61 a と、内部が冷却された回転ドラム 63 とを備えている。作動において、溶融鉛合金 62 は冷却されたドラム表面と接触し、略一定の幅と厚さを有する忠実の鉛合金ストリップ 65 を形成するべく冷却される。装置 50 で使用されるのに適した鉛合金のストリップドラム鑄造装置が、米国特許第 3,926,247 号及び米国特許第 5,462,109 号に記載されており、これらは参考としてここに含める。鉛合金ストリップ 65 はローラ 64 により選択的に圧延されて、ストリップ 65 の厚さと列理 (grain) が変更される。連続したストリップ 65 は打ち抜き部位 71 に供給され、そこで、一連の相互に連結されたバッテリー格子が、連続したストリップ 65 から格子材料を打ち抜くことにより形成される。

【0039】

打ち抜き部位 71 での打ち抜き作動の間、ストリップ 65 は連続ストリップとして、好ましくは相互に連結されたバッテリー格子の形状として維持され、順に打ち抜き作動で形成される。すなわち、幾つかの打ち抜き作動でバッテリー格子に幾つかの特徴が付与される。打ち抜き部位 71 は相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成することができ、それらの各々が図 1 に示されたような形状を有する。

【0040】

ストリップは打ち抜き部位 71 を出た後、ストリップのバッテリーグリッドワイヤー部分がコイニング部位 (型打ち部位) 73 で処理される。コイニング部位 73 は、グリッドワイヤーを変形し又は型打ちして、グリッドワイヤーが図 2 ないし 5 に示されたグリッドワイヤー断面 90 a, 90 b, 90 c, 90 d のうちの一つに類似した断面を有するように使用される。例えば、コイニング部位 73 はダイ又はダイスを備えることができ、ダイ又はダイスは図 2 に示すように、打ち抜かれた格子のグリッドワイヤーの矩形断面を八角形の断面 90 a に変形する。図 3 ないし 5 に示された他の例示的なワイヤー断面も形成できる

。打ち抜き部位 7 1 (及び選択的に、コイニング部位 7 3) を出た、打ち抜きされ (選択的に、コイニングされ) 相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 4 は、熔融鉛合金 7 7 を収容する合金被覆槽 7 6 を通って送られ、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子 7 9 が形成される。合金被覆槽 7 6 の長さは熔融鉛合金 7 7 の合成物、付与される合金被覆の厚さ、及び打ち抜きされ相互に連結されたバッテリー格子のストリップが合金被覆槽 7 6 を通って移動する速度により、変化させてもよい。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 は次に、急冷液 8 4 を収容する急冷槽 8 3 を通って供給され、巻き取りリール 8 5 に巻き取られてコイル状にされる。急冷はより安定な状態にある合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 の分散された列理を保存する。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 のリールは次に、経時硬化される。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 のリールは例えば 25 度 C の室温で経時硬化することができるけれども、それより高い温度 (25 度 C 以上の温度) で合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 のリールを経時硬化することが望ましい。その後、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 のリールは巻き戻され、ペースト装置 (米国特許第 4 , 6 0 6 , 3 8 3 号に記載のようなペースト付与装置) に送られ、バッテリーに組み立てられる。それに換えて、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 のリールは巻き戻され、個々のバッテリー格子に分割され、続いてペーストが付与されてバッテリープレートに形成されてもよい。

10

20

【 0 0 4 1 】

図 7 B は全体的に 5 1 で表示された、本発明の方法を実施しかつ、本発明のバッテリー格子を形成する別の装置を示す。この装置 5 1 において、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 は、鑄造ドラム 6 3 , 打ち抜き部位 7 1 , コイニング部位 7 3 (希望すれば)、合金被覆槽 7 6、及び図 7 A の装置 5 0 に示されたような急冷タンク 8 3 を使用して製造される。しかしながら、図 7 B の装置では、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 は、急冷タンク 8 3 を出た後オープン 8 6 に入り、急冷の後直ちに経時硬化される。オープン 8 6 で経時硬化された後、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 は、ペースト装置 8 7 を通って送られる。このペースト装置 8 7 では、従来のバッテリーペーストが、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 に塗布される。ペーストが付与されて合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 9 a は、ペースト装置 8 7 を出て、バッテリーに組み立てられる前に、分離装置 8 8 で個々のバッテリープレートに分割される。

30

40

【 0 0 4 2 】

図 7 C は、全体的に 5 2 で表示された、本発明の方法を実施する別の装置を示す。この装置 5 1 において、鉛合金ストリップ 6 5 は図 7 A の装置 5 0 のような鑄造ドラム 6 3 を使用して製造される。鉛合金ストリップ 6 5 は拡張装置 7 2 で相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 5 に拡張される。鉛合金ストリップ 6 5 を相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 5 に拡張するのに適した装置は、米国特許第 4 , 2 9 1 , 4 4 3 号に記載されており、この特許は参照のために包含する。相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 5 が拡張装置 7 2 を出た後、ストリップのバッテリーグリッドワイヤー部分は選択的に、図 7 A の装置 5 0 に関して記載されたように、コイニング部位 7 3 で処理される。相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 7 5 は次に、合金被覆槽 7 6 を介して供給されて合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 8 0 に形成され、これは急冷タンク 8 3 で急冷され、巻き取りリール 8 5 に巻き取られる。次に、合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子 8 0 のリールは加熱され、合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子 8 0 を経時硬化する。合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子 8 0 は巻き戻され、ペースト装置に送られ、バッテリーに組み立てられるバッテリープレートに分割される。それに換えて、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 8 0 のリールは巻き戻され、個々のバッテリー格子に分割され

50

、続いてペーストが付与されてバッテリープレートに形成されてもよい。

【0043】

図7Dは、全体的に53で表示された、本発明の方法を実施する別の装置を示す。この装置53において、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80は、
10 鋳造ドラム63、拡張装置72、コイニング部位73、合金被覆槽76、及び図7Cの装置52に示されたような、急冷タンク83を使用して製造される。しかしながら、図7Dの装置では、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80は、急冷タンク83を出た後直ちにオープン86に入り、経時硬化される。オープン86で経時硬化された後、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80は、ペースト装置87を通して送られる。このペースト装置87では従来のバッテリーペーストが合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80に塗布される。ペーストが付与されていて合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80aは、ペースト装置87を出て、バッテリーに組み立てられる前に、分離装置88で個々のバッテリープレートに分割される。

【0044】

図7Cの装置52及び図7Dの装置53は、本発明を実施するために使用される場合に適した結果をもたらすが、図7Aの装置50及び図7Bの装置51は、打ち抜き部位71及び選択的にコイニング部位73を使用して(図1に示されたような)複雑なバッテリー格子の形状を製造する場合に特に利点がある。特定すれば、図7Cの装置52及び図7Dの装置53で使用される拡張装置72はワイヤーパターン、ワイヤー形状及び鉛の分散にお
20 いて制限される、連続した長さの拡張された金属格子を製造する。それとは反対に、図7Aの装置50及び図7Bの装置51は、連続した長さの打ち抜き格子を製造でき、この格子は最適なグリッドワイヤーパターン、非対象かつオフセットしたグリッドワイヤーパターン、改良されたグリッドワイヤー厚さの制御(グリッドワイヤーの縦横比)、改良されたグリッドワイヤー形状制御、グリッドの改良された鉛分布(グリッドの上部から底部までの鉛分布パーセント)及び列理(grain)制御を有する。その結果、比較的応力のない列理及び打ち抜かれたシートの低い多孔度により、腐食性能が向上する。加えて、打ち抜き工程が列理を変形せず、また、腐食が始まる箇所となる格子内での他の応力を付加する事がない。独特で、最適なグリッドワイヤーパターン、グリッドワイヤー寸法の改良された制御、及び格子内での最適な鉛分布の結果として、電気的性能が向上する。従って
30 、図7Aの装置50及び図7Bの装置51は最適なグリッドワイヤーパターンの利点と、合金被覆の利点とを有するバッテリー格子を製造する。

【0045】

図8Aは全体的に54で表示された、本発明の方法を実施しかつ、本発明のバッテリー格子を形成する別の装置を示す。装置54はバッテリー格子のベースを形成する溶融鉛合金62を収容する加熱された鉛ポット61bと、
40 一对の成形ローラ66とを備えている。作動において、溶融鉛合金62はローラ表面と接触し、略一定の幅と厚さを有する中実の鉛合金ストリップ68を形成するべく冷却される。装置54で使用されるのに適した鉛合金のストリップロール成形装置が、米国特許第4,498,519号に記載されており、これは参考としてここに含める。鉛合金ストリップ68はローラ67により選択的に更に圧延されて、ストリップ68の厚さと列理が変更される。連続したストリップ68は打ち抜き部位71に供給され、そこで、一連の相互に連結されたバッテリー格子が、連続したストリップ68から格子材料を打ち抜くことにより形成される。

【0046】

打ち抜き部位71での打ち抜き作動の間、ストリップ68は連続ストリップとして、好ましくは相互に連結されたバッテリー格子の形状として維持され、順に打ち抜き作動で形成される。すなわち、幾つかの打ち抜き作動でバッテリー格子に幾つかの特徴が付与される。打ち抜き部位71は相互に連結されたバッテリー格子のストリップを形成することができ、それらの各々が図1に示されたような形状を有する。

【0047】

10

20

30

40

50

ストリップは打ち抜き部位 71 を出た後、ストリップのバッテリーグリッドワイヤー部分がコイニング部位（型打ち部位）73 で処理される。コイニング部位 73 は、グリッドワイヤーを変形し又は型打ちして、グリッドワイヤーが図 2 ないし 5 に示されたグリッドワイヤー断面 90 a, 90 b, 90 c, 90 d のうちの一つに類似した断面を有するように使用される。例えば、コイニング部位 73 はダイ又はダイスを備えることができ、ダイ又はダイスは図 2 に示すように、打ち抜かれた格子のグリッドワイヤーの矩形断面を八角形の断面 90 a に変形する。図 3 ないし 5 に示された他の例示的なワイヤー断面も形成できる。打ち抜き部位 71（及び選択的に、コイニング部位 73）を出た、打ち抜きされ（選択的に、コイニングされ）相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 74 は、熔融鉛合金 77 を収容する合金被覆槽 76 を通って送られ、図 7 A に関して説明したように、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子 79 が形成される。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 は次に、急冷液 84 を通って供給され、巻き取りリール 85 に巻き取られてコイル状にされる。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 のリールは次に加熱され、経時硬化される。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 のリールは巻き戻され、ペースト付与装置に送られ、バッテリープレートに分割されて、バッテリーに組み立てられる。それに換えて、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 のリールは巻き戻され、個々のバッテリー格子に分割され、続いてペーストが付与されてバッテリープレートに形成されてもよい。

10

20

30

40

50

【0048】

図 8 B は全体的に 55 で表示された、本発明の方法を実施しかつ、本発明のバッテリー格子を形成する別の装置を示す。この装置 55 において、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 は、一對のロール式成形装置 66, 打ち抜き部位 71, コイニング部位 73（希望すれば）、合金被覆槽 76、及び図 8 A の装置 54 に示されたような、急冷タンク 83 を使用して製造される。しかしながら、図 8 B の装置では、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 は、急冷タンク 83 を出た後オープン 86 に入り、経時硬化される。オープン 86 で経時硬化された後、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 は、ペースト装置 87 を通って送られる。このペースト装置 87 では従来のバッテリーペーストが合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 に塗布される。ペーストが付与されていて合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 79 a は、ペースト装置 87 を出て、分離装置 88 で個々のバッテリープレートに分割される。

【0049】

図 8 C は、全体的に 56 で表示された、本発明の方法を実施する別の装置を示す。この装置 56 において、鉛合金ストリップ 68 は図 8 A の装置 54 のような一對のロール式成形装置 66 を使用して製造される。鉛合金ストリップ 68 は拡張装置 72 で相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 75 に拡張される。鉛合金ストリップ 68 を相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 75 に拡張するのに適した装置は、米国特許第 4, 291, 443 号に記載されている。相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 75 が拡張装置 72 を出た後、ストリップのバッテリーグリッドワイヤー部分は選択的に、図 7 A の装置 50 に関して記載されたように、コイニング部位 73 で処理される。相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 75 は次に、合金被覆槽 76 を介して供給されて合金で被覆され、相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 80 に形成され、これは急冷タンク 83 で急冷され、巻き取りリール 85 に巻き取られる。次に、合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子 80 のリールは加熱され、合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子 80 を経時硬化する。合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子 80 は巻き戻され、ペースト装置に送られ、バッテリーに組み立てられるバッテリープレートに分割される。それに換えて、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ 80 のリールは巻き戻され、個々のバッテリー格子に分割され、続いてペーストが付与されてバッテリープレートに形成されてもよい。

【0050】

図8Dは、全体的に57で表示された、本発明の方法を実施する別の装置を示す。この装置57において、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80は、一对のロール式成形装置66，拡張装置72，コイニング部位73（希望すれば）、合金被覆槽76、及び図8Cの装置56に示されたような急冷タンク83を使用して製造される。しかしながら、図8Dの装置57では、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80は、急冷タンク83を出た後オープン86に入り、経時硬化される。経時硬化された後、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80は、ペースト装置87を通して送られる。このペースト装置87では、従来のバッテリーペーストが合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80に塗布される。ペーストが付与されていて合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子のストリップ80aは、ペースト装置87を出て、分離装置88で個々のバッテリープレートに分割される。

10

【0051】

図9Aは、本発明の方法を実施するため及び本発明によるバッテリー格子を形成するための装置を、全体的に58で示している。装置58は、バッテリー格子のベースを形成する溶融鉛合金62を収容する加熱された鉛ポット61cと、鑄造ドラム69とを備えている。作動において、溶融鉛合金62は鑄造ドラム表面と接触し、相互に連結されたバッテリー格子70のストリップを形成するべく冷却される。相互に連結されたバッテリー格子のストリップ70を形成するため、装置58で使用されるのに適した鑄造装置が、米国特許第4,349,067号に記載されており、これらは参考としてここに含める。選択的に、鑄造ドラム69の表面から離れた相互に連結されたバッテリー格子のストリップ70は、一つ又はそれ以上の組のローラ98を通して供給され、米国特許第5,611,128号（参照のためここに含める）に記載されているように、相互に連結されたバッテリー格子のストリップ70の厚さを低減する。

20

【0052】

相互に連結されたバッテリー格子のストリップ70は、溶融鉛合金77を収容する合金被覆槽76を通して送られ、図7Aに関して説明したように、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81が形成される。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81は次に、急冷液84を通して供給され、巻き取りリール85に巻き取られてコイル状にされる。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81のリールは次に加熱され、経時硬化される。合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子81のリールは巻き戻され、ペースト装置に送られ、バッテリーに組み立てられるバッテリープレートに分割される。それに換えて、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81のリールは巻き戻され、個々のバッテリー格子に分割され、続いてペーストが付与されてバッテリープレートに形成されてもよい。

30

【0053】

図9Bは全体的に59で表示された、本発明の方法を実施しかつ、本発明のバッテリー格子を形成する別の装置を示す。この装置59において、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81は、鑄造ドラム69，選択的にローラ98、合金被覆槽76、及び図9Aの装置58に示されたような急冷タンク83を使用して製造される。しかしながら、図9Bの装置では、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81は、急冷タンク83を出た後オープン86に入り、経時硬化される。経時硬化された後、合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81は、ペースト装置87を通して送られる。このペースト装置87では従来のバッテリーペーストが合金で被覆された相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81に塗布される。ペーストが付与されていて合金で被覆され相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81aは、ペースト装置87を出て、分離装置88で個々のバッテリープレートに分割される。

40

50

【0054】

図7Aから図9Bの装置に対して各種の変形がなされ得る。例えば、相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74は、選択的に、合金被覆槽76に入る前に溶融部位（図示されていない）を経て供給され、相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74の表面から酸素を除去することができる。溶融部位は、前進する相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74の下側に設けられたトレイ内の溶剤プール、溶剤プールから溶剤を吸収し取り上げて相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74の下側に塗布する回転ローラ、及び相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74の上に配置されていてストリップ74の上面に溶剤を噴霧するノズルを備えることができる。別の構成では、ストリップ74の上面に溶剤を塗布する、例えば湿潤化されたスポンジ/塗布装置を使用してもよい。本発明の別の形態において、合金被覆は、相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74の上に合金を噴霧することにより付与するようにしてもよい。

10

【0055】

別の高度に有利な変形が図7Aから図9Bの装置に対してなされ得る。詳述すれば、合金被覆槽76は、不活性ガス（窒素又はアルゴンのような）の噴流を合金被覆槽76の溶融鉛合金77内に吹き付けるように、変形することができる。合金被覆槽76内で相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74を被覆する間に、不活性ガス（窒素又はアルゴンのような）が融鉛合金77内に吹き付けられて溶融した鉛合金77内で泡を形成する。このことは3つの利点を提供する、即ち、（1）相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74に形成される合金被覆は多孔質であり、それ故、より大きな表面積を有し、更に、格子への活性物質の付着を向上させること、（2）相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74に形成される合金被覆は、溶融鉛合金77内に不活性ガスを導入しないで相互に連結されたバッテリー格子のストリップ74に形成される合金被覆と比べて、質量が小さくかつコストが低いこと、（3）不活性ガスは合金被覆槽76を出るときにシールド膜として作用し、このシールド膜は溶融合金槽の上部が酸化することを防止し、それにより、溶融合金槽76の浮きかす及び汚染を低減することである。

20

【0056】

本発明によるバッテリープレート又はバッテリー格子を形成する種々の方法と装置を説明したが、本発明によるバッテリー格子を製造するために使用される例示的な格子材料及び被覆材料を説明する。図7Aないし7Dの何れかの装置の鑄造ドラム63で、中実の鉛合金ストリップ65を製造するために使用される鉛合金が選択されて、鉛酸バッテリーの意図した用途に適した合金の組成を有する相互に連結されたバッテリー格子のストリップへと打ち抜き又は拡張することができる成型合金ストリップが作られる。例えば、鉛酸バッテリーが保守不要のバッテリーとして販売される場合、鉛カルシウム合金が選択され、鑄造ドラム63に付与される鉛合金として使用される。鉛及びカルシウムを有する合金は、錫、アルミニウム、及び銀のような多の合金成分をも含めることができることは当業者には知られている。従って、ここで使用されるような、「鉛カルシウム合金」という用語は、2成分の鉛カルシウム合金に限定されることを意図するものではなく、鉛、及びカルシウムと同様にバッテリーに対して有害でなく、またメンテナンスフリーの特徴を有する他の合金要素を含むものである。鉛合金における合金組成要素は、図7Aないし7Dの何れかの装置の鑄造ドラム63の最適な性能を与えるために変更することができる。

30

40

【0057】

同様に、図8Aないし8Dの何れかの装置の2ロール型成形ローラ66で中実の鉛合金ストリップ68を製造するために使用される鉛合金が選択されて、鉛酸バッテリーの意図した用途に適した合金の組成を有する相互に連結されたバッテリー格子のストリップへと打ち抜き又は拡張することができる成型合金ストリップが作られる。鉛酸バッテリーが保守不要のバッテリーとして販売される場合、ここで記載された鉛カルシウム合金が選択され、2ロール型成形ドラム66に付与される鉛合金として使用される。鉛合金における合金組成要素は、鑄造ドラム66の最適な性能を与えるために変更することができる。

50

同様に、図9A及び9Bの何れかの装置の鑄造ドラム69を使用して、相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81を製造するために使用される鉛合金が選択されて、鉛酸バッテリーの意図した用途に適した合金の組成を有する相互に連結されたバッテリー格子のストリップ81を製造することができる。鉛酸バッテリーが保守不要のバッテリーとして販売される場合、ここで記載された鉛カルシウム合金が選択され、鑄造ドラム69に付与される鉛合金として使用される。鉛合金における合金組成要素は、鑄造ドラム69の最適な性能を与えるために変更することができる。本発明に有用な鉛カルシウム合金の一つの例示は、鉛と、約0.060重量パーセントから約0.070重量パーセントのカルシウム、約1.2重量パーセントから約1.5重量パーセントの錫を含む。本発明に有用な他の例示的な鉛カルシウム合金は、鉛と、0.8パーセント以上の錫であって、約12:1より大きいカルシウムに対する比率の錫と、0から約0.02パーセントまでの範囲の銀とを含み、これらのパーセンテージは鉛を基礎にした合金の総重量に基づいている。この例示的な鉛カルシウム合金は米国特許第6,117,594号に記載されている。

10

20

30

40

50

【0058】

上述の通り、図7Aないし9Bに示された装置の各々は相互に連結されたバッテリー格子のストリップを製造し、これはその後合金被覆槽76内にて鉛合金で被覆される。被覆のために選択される鉛合金は相互に連結されたバッテリー格子のストリップを製造するために使用される合金に依存して変更される。相互に連結されたバッテリー格子のストリップがここで説明したように鉛カルシウム合金から形成される場合、被覆するために適した合金は鉛錫合金及び鉛アンチモン合金を含む。被覆物の正確な組成はバッテリーの寿命を延ばすには特に重要ではない。他方、鉛合金被覆物の組成の選択に適用される2つの一般的な規則がある。その第1は、被覆物の組成は、相互に連結されたバッテリー格子の鉛カルシウム合金のストリップの溶融点（例えば、典型的な鉛と、0.07重量パーセントのカルシウムと、1ないし1.5重量パーセントの錫を含む合金に対して約315,56度C（620度F）の温度より十分に低い溶融点を有する溶融体を与えるように選択され、溶融体に浸されている間に、相互に連結されたバッテリー格子のストリップが完全に溶融することを阻止するべきである。相互に連結されたバッテリー格子の鉛カルシウム合金ストリップの表面の溶融は許容され、事実、相互に連結されたバッテリー格子のストリップへ被覆される合金の冶金学的な接着性を向上することが望ましい。その第2は、被覆物の組成は、十分な錫、アンチモン又は他の合金要素が存在していて、相互に連結されたバッテリー格子のストリップの表面の腐食層（即ち、格子の活性物質の境界層）に錫の酸化物、アンチモン又は他の合金要素を添加するようにするべきである。それにより、腐食層の伝導性を改善し、かつ格子に鉛を含む活性物質の良好な接着性を向上させる。

【0059】

相互に連結されたバッテリー格子のストリップに被覆を施すために適した鉛アンチモン合金は約1重量パーセントから約10重量パーセントまで変化するアンチモン含有量を有する鉛合金を含む。約1重量パーセントから約10重量パーセントの錫のような他の添加剤もまたアンチモンを含む鉛と共に使用できる。従って、鉛アンチモン合金という用語は鉛とアンチモンのみを包含する合金に限定されるのではなく、アンチモンの意図された効果を阻害せず、又はバッテリーに対して有害でない他の低温溶解性の合金も含むことを意味する。約326.67度C（620度F）で溶融する、相互に連結されたバッテリー格子のPb-Ca-Sn合金（即ち、0.07重量パーセントのカルシウム及び1から1.5重量パーセントの錫の合金）のストリップに被覆を施すために、鉛合金被覆剤のアンチモン含量は約0.5重量パーセントと約3重量パーセントの間にあることが望ましく、そして、鉛合金の錫の含量は約2重量パーセントと約5重量パーセントの間であって約310度C（590度F）の溶融点を有するようにすることが望ましい。

【0060】

同様に、適当な鉛錫合金は、相互に連結されたバッテリー格子の典型的な鉛カルシウム合金のストリップよりも低い温度で完全に溶融するものとして使用できる。鉛錫合金

は約1重量パーセントから約10重量パーセントまでの錫を含むことが好ましいが、錫が高価であるため、基本的にコストに基づいて決定されるであろう。一つの例示的な合金は、鉛と、約4重量パーセントから約6重量パーセントの錫を含む。その他の合金成分を添加してもよく、それ故、鉛錫合金という用語は鉛と錫のみを包含する合金に限定されるのではなく、錫の意図した効果を阻害せず、バッテリーに対して有害でなく、又はバッテリーのメンテナンスフリーという特性に対して有害でない、他の低温溶解性の合金も含むことを意味する。

【0061】

相互に連結されたバッテリー格子のストリップが溶融物に浸されている間に相互に連結されたバッテリー格子のストリップを完全に溶かすほど、溶融物の温度が高温ではない限り、溶融体の正確な温度は特に重要ではない。従って、多くの点で、溶融物の温度は被覆されるべき相互に連結されたバッテリー格子のストリップの組成（及び溶融点）により決定される。一般的に言えば、溶融物の温度は相互に連結されたバッテリー格子のストリップの溶融温度より少なくとも約11.12度C（20度F）低い温度に維持されることが望ましい。他方において、相互に連結されたバッテリー格子のストリップの表面の幾らかの低い温度で溶融する相を溶かす程度に十分に温度を高くして、相互に連結されたバッテリー格子のストリップへの被覆物の良好な接着性を高めることが、望ましい。

【実施例1】

【0062】

限定的ではなく、図解の目的で本発明の以下のような実施例について更に説明する。
0.0425重量パーセントのカルシウム、0.925重量パーセントの錫、0.013重量パーセントのアルミニウム、0.0125重量パーセントの銀、及び残りの鉛の組成物からなる鉛合金の連続したストリップを用意した。次に、それに続く打ち抜き工程において、一連の相互に連結されたバッテリー格子の形状が当該ストリップに形成された。即ち、幾つかの打ち抜き工程によりバッテリーに幾つかの特徴が加えられた。ストリップのバッテリーワイヤー部分は、次に、コイニング部位で処理されてグリッドワイヤーに型打ちがなされ、図4のグリッドワイヤー部分90cに類似した断面を有するグリッドワイヤーが形成された。相互に連結されたバッテリー格子は、次に、個々のバッテリー格子に分割された。グリッドワイヤーは従来のバッテリーペーストが付与されてバッテリーセルが形成された。バッテリーセルは作動寿命を測定するため、75度C（167度F）の温度で、SAE、J240規格に基づいて繰り返し測定された。

【実施例2】

【0063】

0.0425重量パーセントのカルシウム、0.925重量パーセントの錫、0.013重量パーセントのアルミニウム、0.0125重量パーセントの銀、及び残りの鉛の組成物からなる鉛合金の連続したストリップを用意した。次に、それに続く打ち抜き工程において、一連の相互に連結されたバッテリー格子の形状が当該ストリップに形成された。即ち、幾つかの打ち抜き工程によりバッテリーに幾つかの特徴が加えられた。ストリップのバッテリーワイヤー部分は、次に、コイニング部位で処理されてグリッドワイヤーに型打ちがなされ、図4のグリッドワイヤー部分90cに類似した断面を有するグリッドワイヤーが形成された。相互に連結されたバッテリー格子は、次に、個々のバッテリー格子に分割された。当該格子は次に、溶融した94重量パーセントの鉛6重量パーセントの錫の被覆合金のポット内に手動で浸漬された。格子は、ポットの底に達するまで溶融物内にゆっくりと浸され、次に、約2秒の全浸漬時間の間、同じ速度で引き上げられた。被覆物はグリッドワイヤー又は格子の縁に過度に蓄積することなく均一であった。グリッドワイヤーは従来のバッテリーペーストが付与されてバッテリーセルが形成された。バッテリーセルは作動寿命を測定するため、75度C（167度F）の温度で、SAE、J240規格に基づいて繰り返し測定された。実施例2により準備された、鉛錫合金で被覆された格子を有するバッテリーセルに対する繰り返し測定の回数は、実施例1により準備された被覆されない格子を有するバッテリーセルに対する繰り返し回数よりも20パーセント高

10

20

30

40

50

い値であった。このことは、本発明により製造された格子を備えたバッテリーは、従来の格子を備えたバッテリーよりも良好なサイクル寿命を有することを、証明するものである。

【実施例 3】

【0064】

0.0425 重量パーセントのカルシウム、0.925 重量パーセントの錫、0.013 重量パーセントのアルミニウム、0.0125 重量パーセントの銀、及び残りの鉛の組成物からなる鉛合金の連続したストリップを用意した。次に、それに続く打ち抜き工程において、一連の相互に連結されたバッテリー格子の形状が当該ストリップに形成された。即ち、幾つかの打ち抜き工程によりバッテリーに幾つかの特徴が加えられた。ストリップのバッテリーワイヤー部分は、次に、コニング部位で処理されてグリッドワイヤーに型打ちがなされ、図 4 のグリッドワイヤー部分 90c に類似した断面を有するグリッドワイヤーが形成された。相互に連結されたバッテリー格子は、次に、個々のバッテリー格子に分割された。当該格子は次に、溶融した 94 重量パーセントの鉛 3 重量パーセントの錫、3 重量パーセントのアンチモンの被覆合金のポット内に手で浸漬された。格子は、ポットの底に達するまで溶融物内にゆっくりと浸され、次に、約 2 秒の全浸漬時間の間、同じ速度で引き上げられた。被覆物はグリッドワイヤー又は格子の縁に過度に蓄積することなく均一であった。グリッドワイヤーは従来のバッテリーペーストが付与されてバッテリーセルが形成された。バッテリーセルは作動寿命を測定するため、75 度 C (167 度 F) の温度で、SAE、J240 規格に基づいて繰り返し測定された。実施例 3 により準備された、鉛 錫 アンチモン合金で被覆された格子を有するバッテリーセルに対する繰り返し測定の回数は、実施例 1 により準備された被覆されない格子を有するコントロールバッテリーセルに対する繰り返し回数よりも、最後の記録で 47 パーセント高い値であった。加えて、実施例 3 のバッテリーセルは、SAE、J240 規格における低い電圧カットオフに達しないため、連続して試験できた。このことは、本発明により製造された格子を備えたバッテリーは、従来の格子を備えたバッテリーよりも良好なサイクル寿命を有することを、証明するものである。

【0065】

従って、本発明は、ストリップの拡張工程、ストリップの打ち抜き工程、又は連続した鑄造工程のような連続工程により製造されたバッテリー格子へのバッテリー活性物質の接着性を増大できる方法を与える。本発明の方法は、バッテリーペースト材料及びバッテリー格子の間の接着性を向上することにより、バッテリーのサイクル寿命を増加させる。その結果、ペーストの接着が不十分というような問題なくして、低いコストで連続した工程で格子を製造することができる利点を有する。

【0066】

本発明は、幾つかの実施形態についてかなり詳細に説明したが、これらは図解の目的で提供したものでありこれらに限定するものではなく、本発明は記載された実施形態以外にも実施することができることは、当業者には認識されるであろう。それ故、請求項の範囲はここで記載した実施形態に限定するべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図 1】本発明の方法の一つの実施形態により造られたバッテリー格子の正面図を示す図である。

【図 2】図 1 の 2 - 2 線に沿って切り取ったグリッドワイヤー部分の垂直方向断面図である。

【図 3】図 1 の 3 - 3 線に沿って切り取ったグリッドワイヤー部分の垂直方向断面図である。

【図 4】図 1 の 4 - 4 線に沿って切り取ったグリッドワイヤー部分の垂直方向断面図である。

【図 5】図 1 の 5 - 5 線に沿って切り取ったグリッドワイヤー部分の垂直方向断面図である

。

【図6】6Aは、図1の6-6線に沿って切り取ったグリドワイヤー部分の垂直方向断面図である。

【0068】

6Bは、図1の6-6線に沿って切り取った、合金被覆のないグリドワイヤー部分の垂直方向断面図である。

6Cは、図1の6-6線に沿って切り取った、部分的に合金被覆されたグリドワイヤー部分の垂直方向断面図である。

【図7】7Aは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる一つの装置の概略図である。

10

【0069】

7Bは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる別の装置の概略図である。

7Cは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

【0070】

7Dは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

【図8】8Aは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる別の装置の概略図である。

20

【0071】

8Bは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

8Bは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

【0072】

8Cは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

8Dは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

30

【図9】9Aは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

【0073】

9Bは、本発明の方法を実施するために使用され、かつ本発明によるバッテリー格子を製造することができる更に別の装置の概略図である。

【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
11 July 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/054513 A2

- (51) International Patent Classification: H01M 4/82, 4/73, 4/74, 4/68
- (21) International Application Number: PCT/US02/00390
- (22) International Filing Date: 4 January 2002 (04.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/755,337 5 January 2001 (05.01.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): JOHN-SON CONTROLS TECHNOLOGY COMPANY [US/US]; 49200 Hayard Drive, Plymouth, MI 48170 (US).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): CHEN, Yu-Lin [US/US]; N53 W15735 Whispering Way, Menomonee Falls, WI 53051 (US).
- (74) Agent: SPROW, Marcus, W., FOLEY & LARDNER, 777 East Wisconsin Avenue, 33rd Floor, Milwaukee, WI 53202-5567 (US).
- (81) Designated States (national): 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, 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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- 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 02/054513 A2

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ALLOY COATED BATTERY GRID

(57) Abstract: A method of forming battery grids or plates that includes the step of applying a lead alloy coating to a continuous strip of interconnected battery grids formed from a lead alloy grid material is disclosed. The battery grids may be formed by a continuous battery grid making process such as strip expansion, strip punching, or continuous grid casting. In one version of the method, the grid wires of a continuous strip of battery grids produced by a punching process are immersed in a melt of the lead alloy coating. In another version of the method, the grid wires of a continuous strip of battery grids produced by a punching process are deformed such that the grid wires have a cross-section other than the rectangular cross-section produced by the punching process and the strip of interconnected grids is immersed in a melt of the lead alloy coating. The method increases the cycle life of a battery.

WO 02/054513

PCT/US02/00390

METHOD FOR MAKING AN ALLOY COATED BATTERY GRID

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to the modification of battery grids of the type used in lead-acid storage batteries, and more particularly, it relates to a
5 modification of the surface finish of the battery grids of a lead-acid storage battery to improve paste adhesion and the service life of the battery.

2. Description of the Related Art

Lead-acid storage batteries typically comprise several cell elements which are encased in separate compartments of a container containing sulfuric acid
10 electrolyte. Each cell element includes at least one positive plate, at least one negative plate, and a porous separator positioned between each positive and negative plate. The positive and negative plates each comprise a lead or lead alloy grid that supports an electrochemically active material. The active material is a lead based material (i.e., PbO, PbO₂, Pb or PbSO₄ at different
15 charge/discharge stages of the battery) that is pasted onto the grid. The grids provide an electrical contact between the positive and negative active materials which serves to conduct current.

Lead-acid battery manufacturing technologies and materials have improved dramatically in the last few decades. One early revolution was the use
20 of battery grid materials that produce a "maintenance-free" battery. Because pure lead is too soft for the manufacturing processes used to form battery grids, various alloying elements have been added to lead over the years to produce battery grids of sufficient strength to withstand battery manufacturing processes. For example, antimony was added to lead as lead-antimony alloys were found to
25 be capable of being formed into battery grids at acceptable commercial rates by way of gravity casting techniques. However, it was discovered that when a lead-antimony alloy is used in battery grids, water loss occurs because of gassing.

WO 02/054513

PCT/US02/00390

Therefore, batteries having lead-antimony grids required periodic maintenance, i.e., the addition of water to the battery. In order to lower the gassing rate of batteries, lead-calcium battery grids were developed. Batteries using lead-calcium alloy grids have low gassing rates, and therefore, do not require the addition of water. As a result, the use of lead-calcium alloy battery grids has led to the introduction of "maintenance-free" batteries.

Another significant revolution in lead-acid battery manufacturing has been the manufacturing of battery plates in a continuous process, instead of the traditional methods in which battery grids are made using a conventional gravity cast book mold operation and the cast grids are later pasted in a separate step. In a typical continuous battery plate making method, a lead alloy strip is manufactured, either by casting (namely, cast strip) or by casting and rolling (namely, wrought strip), and the strip is subsequently expanded or punched to generate the desired grid pattern in a strip of interconnected battery grids. Typically, lead alloys having a relatively high level of calcium are used in continuous grid making processes as higher calcium levels tend to increase the hardness of the battery grids which is beneficial in punching and expansion processes. Previously prepared active material battery paste (which may be prepared by mixing lead oxide, sulfuric acid, water, and optionally dry additives, such as fiber and expander) is then applied to the strip of interconnected battery grids and the strip is parted into single battery plates. The main advantages of continuous battery plate making are production rate, dimensional control, thinner plates, lower strap rate and lower manufacturing costs. The pasted plates are next typically cured for many hours under elevated temperature and humidity to oxidize free lead (if any) and adjust the crystal structure of the plate. After curing, the plates are assembled into batteries and electrochemically formed by passage of current to convert the lead sulfate or basic lead sulfate(s) to lead dioxide (positive plates) or lead (negative plates). This is referred to as the "formation" process.

It is well known that lead-acid batteries will eventually fail in service through one or more of several failure modes. Among these failure modes is failure due

WO 02/054513

PCT/US02/00390

to corrosion of the grid surface. Electrochemical action corrodes the grid surface and reduces the adhesion between the active material and the grid. In most instances, failure of the battery occurs when the grids are no longer able to provide adequate structural support or current flow due to the separation of the active material from the grid. It has been determined that negative lead-acid battery plates made by a continuous plate making method as described above have performed at least as well in service (cycle) life as negative plates made from conventional gravity cast book mold grids. However, positive lead-acid battery plates made by a continuous plate making method underperform in service (cycle) life as compared to gravity cast book mold grids, especially in the high temperature environment under the hood of today's more compact cars. In particular, lead-acid batteries having positive plates made by a continuous plate making method from lead-calcium alloys have proven to be relatively short-lived as determined by the SAE J240B Life Cycle Test (at 40°C and particularly at 75°C) owing to corrosion of the grid surface which forms an electrically resistive layer between the active material and the grid and seemingly reduces the adhesion between the active material and the grid over the course of the test. Lead-calcium grid batteries are particularly susceptible to early failure for the high temperature (75°C) J240 test, and are short-lived compared to similar batteries made with lead-antimony grids.

Therefore, there have been efforts to improve the service life of a lead-acid battery having continuously manufactured plates, particularly by increasing the adhesion of positive grids to the active paste material. For example, a method for extending the cycle life of a lead-acid storage battery is disclosed in U.S. Patent No. 5,858,575. In this method, a continuous length of unexpanded strip or a continuous length of preexpanded grid strip, each of which is formed from a lead-calcium alloy, is coated with a layer of a tin, lead-antimony, lead-silver or lead-tin alloy by hot dipping in a melt of the alloy. The layer of metal on the surface of the grid promotes better adhesion of the active material paste to the grid.

Another similar method is described in U.S. Patent No. 4,906,540 which

WO 02/054513

PCT/US02/00390

discloses a method wherein a layer of a lead-tin-antimony alloy is roll-bonded to a strip formed of a lead-calcium alloy. The strip is then expanded into a continuous length of grids. It is stated that the surface layer of the lead-tin-antimony alloy enables the battery active material to be retained for a long period of time. The increased adhesion of the paste to the grid serves to improve the cycle life of the battery.

Yet another similar method is described in Japanese Patent Publication No. 10-284085 which discloses a method wherein a coating of a lead-antimony-selenium alloy is fused to a lead-calcium-tin alloy strip and the strip is thereafter punched and/or expanded to form battery grids. The grids formed by this process are believed to increase battery life.

Still another similar method is described in U.S. Patent No. 4,761,356 which discloses a method wherein a lead-calcium alloy strip is coated with a lead-tin alloy by dipping, spray coating or plating, and the coated alloy strip is thereafter punched or expanded to form a continuous strip of battery grids. The use of a process wherein the lead-calcium strip is punched or expanded after coating with a lead-tin alloy produces a grid with the lead-calcium alloy exposed at areas where grid material is punched out of the strip. The alloy coating is reported to improve recovery after overdischarge.

The formation efficiency of lead-acid batteries also depends to a great extent on the positive plate, in particular, to the extent of conversion of lead monoxide (PbO) to lead dioxide (PbO₂) in the active positive material. The high electrical potential required for formation appears to be related to the transformation of non-conductive paste materials to PbO₂. A low formation efficiency of positive plates requires a high formation charge. Inefficient charging also leads to deficiencies in the resulting batteries assembled with such plates. Typically, the initial capacity (performance) of the battery is low if the battery is not completely formed, requiring additional cycling to reach specific performance values. It is well known that by increasing the adhesion between the paste mixture and the grid, formation efficiency can be improved. Among other things, the increased adhesion between the grid and the paste provides for improved

WO 02/054513

PCT/US02/00390

interfacial contact between the grid and paste thereby improving current flow between the grid and paste.

Thus, it can be seen that the adhesion between a battery grid and battery active material may affect, among other things, battery formation processes and battery service life. Accordingly, various methods, such as those mentioned
5 above, have been proposed to improve the adhesion between a battery grid and battery active material, and thereby improve battery service life.

However, all of the aforementioned methods have certain disadvantages that limit the ability of these methods to attain maximum effectiveness in
10 improving battery service life. For instance, the methods disclosed in U.S. Patent Nos. 4,906,540 and 4,761,356 and Japanese Patent Publication No. 10-284065 all form a battery grid by applying an alloy coating to a strip and thereafter
punching or expanding the strip to form battery grids. As a result, the alloy
15 coating will not be present on the grid wire surfaces that face the openings that are formed in the strip when the strip is punched or slit and expanded. Therefore, the beneficial effects of the alloy coating on paste adhesion and service life will be
necessarily limited as the entire surface of the grid wires will not be coated. In
addition, the coating methods disclosed in U.S. Patent No. 5,858,575 are used
20 with expanded metal grids (as shown in Figure 1 of U.S. Patent No. 5,858,575) which are known to have inferior charge/discharge efficiency as compared to stamped grids, such as that shown in U.S. Patent No. 5,989,749. The decreased
charge/discharge efficiency of the expanded grids also limits the service (cycle)
life of a battery.

Therefore, there continues to be a need in the battery manufacturing field
25 for even more effective methods for improving the service life of a battery. More particularly, there is a need for a method that can more greatly increase the adherence of active material to a battery grid produced by a continuous process.

SUMMARY OF THE INVENTION

The foregoing needs in the art are achieved by a method of forming battery
30 grids or battery plates that includes the step of applying a lead alloy coating to a continuous strip of interconnected battery grids formed from a lead alloy grid

WO 02/054513

PCT/US02/00390

material. Each of the interconnected battery grids includes a grid network bordered by at least one frame element. The grid network comprises a plurality of spaced apart grid wire elements, each of which has opposed ends joined to one of a plurality of nodes thereby defining a plurality of open spaces in the grid network. In one version of the invention, the strip of interconnected battery grids is immersed in a melt of the lead alloy coating to apply the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids. The alloy coated strip of interconnected battery grids is subsequently pasted and cut into individual battery plates, or cut into individual battery grids for later pasting.

Optionally, at least a portion of the grid wire elements are deformed (such as by coining) at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before the lead alloy coating is applied to the strip of interconnected battery grids. This produces grid wire elements wherein a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element. The strip of coated interconnected grids may also be quenched and thereafter age hardened.

Various methods may be used to form the strip of interconnected battery grids. For example, grid material may be punched out of a continuous strip of grid material to form the strip of interconnected battery grids. Alternatively, the strip of interconnected battery grids may be formed by slitting and expanding a continuous strip of grid material. Also, the strip of interconnected battery grids may be formed by continuously casting a melt of the grid material (e.g., on a rotating drum).

There are several advantages to coating the strip of interconnected battery grids after the grid network has been formed. First, the molten lead alloy coating transfers heat to the surface of the strip of interconnected battery grids thereby resolutionizing the surface of the strip of interconnected battery grids. The grains at the surface of the strip of interconnected battery grids recrystallize into larger grains which have an increased resistance to creep. Second, the alloy coating is applied to all surfaces of the grid network thereby improving paste adhesion on all

WO 02/054513

PCT/US02/00390

grid wire surfaces, not just the grid wire surfaces parallel to the longitudinal plane of the strip of interconnected grids. Third, the alloy coating provides a cast-like surface structure with increased surface area on all surfaces of the grid network thereby improving adhesion on all grid wire surfaces, not just the grid wire surfaces parallel to the longitudinal plane of the strip of interconnected grids. In addition, increased surface area reduces current density, corrosion rate and increases charging ability.

5 It is therefore an advantage of the present invention to provide a method that increases the cycle life of a battery by enhancing the adhesion between the battery active material and the battery grid.

10 It is a further advantage to provide a method that increases the formation efficiency of a battery by enhancing the adhesion between the battery paste material and the battery grid.

15 It is yet another advantage to provide a method that can modify the shape of wires of a battery grid made from a continuous process so that the paste can flow around the grid wires to improve the plate strength.

20 It is still another advantage of the present invention to provide a method of making battery grids that allows a battery manufacturer to take advantage of a low cost continuous grid making process without the drawbacks associated with inadequate paste adhesion such as reduced formation efficiency and reduced cycle life.

It is yet another advantage of the present invention to provide a method of making battery plates or battery grids that produces a battery grid having increased grain size near the surface of the battery grid.

25 It is still another advantage of the present invention to provide a method of making battery plates or battery grids that produces a battery grid with increased surface area thereby increasing interfacial contact and mechanical bonding between the grid and battery paste.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

30 These and other features, aspects, and advantages of the present invention will become better understood upon consideration of the following

WO 02/054513

PCT/US02/00390

detailed description, appended claims and accompanying drawings where:

Figure 1 shows a front view of a battery grid made in accordance with one version of the method of the present invention;

5 Figure 2 shows a cross-section of a vertical grid wire section taken along line 2-2 of Figure 1;

Figure 3 shows a cross-section of a vertical grid wire section taken along line 3-3 of Figure 1;

Figure 4 shows a cross-section of a vertical grid wire section taken along line 4-4 of Figure 1;

10 Figure 5 shows a cross-section of a vertical grid wire section taken along line 5-5 of Figure 1;

Figure 6A shows a cross-section of a vertical grid wire section taken along line 6-6 of Figure 1;

15 Figure 6B shows a cross-section of a vertical grid wire section without an alloy coating taken along line 6-6 on Figure 1;

Figure 6C shows a cross-section of a vertical grid wire section having a partial alloy coating taken along the line 6-6 of Figure 1;

20 Figure 7A is a schematic illustration of one apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

Figure 7B is a schematic illustration of another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

25 Figure 7C is a schematic illustration of yet another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

Figure 7D is a schematic illustration of still another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

30 Figure 8A is a schematic illustration of another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid

WO 02/054513

PCT/US02/00390

according to the invention;

Figure 8B is a schematic illustration of yet another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

5 Figure 8C is a schematic illustration of still another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

Figure 8D is a schematic illustration of another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

10 Figure 9A is a schematic illustration of yet another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

15 Figure 9B is a schematic illustration of still another apparatus that may be used to practice the method of the present invention and produce a battery grid according to the invention;

It should be understood that the drawings are not necessarily to scale and that the embodiments are sometimes illustrated by graphic symbols, phantom lines, diagrammatic representations and fragmentary views. In certain instances, details which are not necessary for an understanding of the present invention or which render other details difficult to perceive may have been omitted. It should be understood, of course, that the invention is not necessarily limited to the particular embodiments illustrated herein.

20 Like reference numerals will be used to refer to like or similar parts from Figure to Figure in the following description of the drawings.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

25 Figure 1 shows a front view of a battery grid made in accordance with one version of the method of the present invention. The grid is a stamped grid made of a lead alloy grid material coated with a lead alloy, and functions in the same manner as other battery grids known in the art. It should be noted that an infinite number of grid designs may result from the present invention and therefore, it is

WO 02/054513

PCT/US02/00390

not the intent of the following description to limit the invention to the grid design shown in Figure 1, which is presented for the purposes of illustration.

Referring now to Figure 1, the grid 10 comprises a frame that includes a top frame element 12, first and second side frame elements 14 and 16, and a bottom frame element 18. The grid 10 includes a series of grid wires that define open areas 20 that hold the electrochemical paste (not shown) that provides the current generation. A current collection lug 22 is integral with the top frame element 12 and is offset from the center of the top frame element 12. The top frame element 12 includes an enlarged conductive section 24 directly beneath the lug 22, and has the shape shown to optimize current conduction to the lug 22.

A series of radially extending vertical grid wire elements 26a-26o form part of the grid 10. The vertical wire elements 26c-26n are connected to the top frame element 12 and the bottom frame element 18, the vertical wire elements 26a-26b are connected to the top frame element 12 in the first side frame element 14, and the vertical wire element 26o is connected to the top frame element 12 and the side frame element 16, as shown. The vertical wire element 26i is parallel to the side elements 14 and 16, and the remaining vertical wire elements 26a-26h and 26j-26o extend radially toward an imaginary intersecting point along a radius line running through the vertical element 26i. The vertical wire elements 26a-26o become closer together when moving from the bottom element 18 towards the top element 12 and get farther apart when moving towards the left element 14 or the right element 16 from the vertical element 26i.

The grid 10 also includes a plurality of horizontal or cross wire elements. The cross wire elements include a set of parallel horizontal wire elements 30 positioned in a middle portion of the grid 10. Additionally, the grid 10 includes a first set of cross wire elements 32 connected between the left frame element 14 and the vertical element 26a that are parallel to each other, a second set of cross wire elements 34 connected between the vertical elements 26a and 26b that are parallel to each other, and a third set of cross wire elements 36 connected between the vertical elements 26b and 26c that are parallel to each other at the left side of the grid 10. Also, the grid 10 includes a fourth set of cross wire

WO 02/054513

PCT/US02/00390

elements 38 connected between the vertical elements 26n and 26o that are parallel to each other and a fifth set of cross wire elements 40 connected between the vertical element 26o and the right frame element 16 that are parallel to each other at the right side of the grid, as shown. A series of short support wires 42 are connected to the bottom frame member 18 as shown.

Individual sections of the vertical wire elements 26a-26o and the horizontal wire elements 30 or the cross wire elements 32-40 have opposed ends 43 which are joined at a plurality of nodes 44 that define the open areas 20 that support the electrochemical paste for conduction.

The grid wire cross-sections shown in Figures 2-6A illustrate various versions of a grid wire section formed by one version of the method of the invention described below. In the battery grid, each grid wire section may have a different cross-sectional configuration, or each grid wire section may have the same cross-sectional configuration. However, it is preferred that each grid wire section have the same cross-sectional configuration. It is also important to note that although certain features of the invention have been illustrated in Figures 2-6A by way of cross-sectional views of vertical grid wires, the same cross-sectional views could apply when taking a cross-section of horizontal grid wires. In other words, the similar deformation methods as illustrated in Figures 2 to 6A can also be applied to the horizontal wire elements. Depending on the needs, a grid can be deformed at the vertical wire elements only, or at both the vertical and horizontal wire elements, or not deformed at any of the wire elements.

Figure 2 shows a cross-section of a section of vertical wire element 26h taken at a position between the opposed ends of the grid wire section. It can be seen that at the position between the opposed ends of this grid wire section, the cross-section of the grid wire includes a grid wire base 90a which is substantially an octagon, and an alloy coating 92a. Also shown in phantom at 93 is the interface between the grid wire base 90 and the alloy coating 92 below the opposed flat planar surfaces 33 of the grid. It can be appreciated by those in the art that a battery grid wire section or node will not have a perfect geometric configuration and that the rounding of edges and corners of a grid wire section,

WO 02/054513

PCT/US02/00390

base, coating surface, or node is often the result of a manufacturing operation. For this reason, the description of cross-sectional shapes in the specification will be preceded by the word "substantially" to indicate that the cross-sectional shape may vary somewhat from a perfect geometric shape.

5 Figure 3 shows a cross-section of a section of vertical wire element 26i taken at a position between the opposed ends of the grid wire section. It can be seen that at the position between the opposed ends of this grid wire section, the cross-section of the grid wire includes a grid wire base 90b has been rotated 45 degrees in relation to the node and has a substantially rectangular cross-section. The cross-section of the grid wire also shows an alloy coating 92b. Also shown in
10 phantom at 93 is the interface between the grid wire base 90b and the alloy coating 92b below the opposed flat planar surfaces 33 of the grid.

Figure 4 shows a cross-section of a section of vertical wire element 26j taken at a position between the opposed ends of the grid wire section. It can be
15 seen that at the position between the opposed ends of this grid wire section, the cross-section of the grid wire includes a grid wire base 90c which is substantially a hexagon and an alloy coating 92c. The grid wire base 90c has opposed surfaces which are coplanar with the surface of the adjacent nodes. Also shown
in phantom at 93 is the interface between the grid wire base 90c and the alloy
20 coating 92c below the opposed flat planar surfaces 33 of the grid.

Figure 5 shows a cross-section of a section of vertical wire element 26k taken at a position between the opposed ends of the grid wire section. It can be
seen that at the position between the opposed ends of this grid wire section, the cross-section of the grid wire includes a grid wire base 90d which is substantially
25 a diamond and an alloy coating 92d. Also shown in phantom at 93 is the interface between the grid wire base 90d and the alloy coating 92d below the opposed flat planar surfaces 33 of the grid.

Figure 6A shows a cross-section of a section of vertical wire element 26l taken at a position between the opposed ends of the grid wire section. This figure
30 shows the configuration of a conventional stamped battery grid wherein the cross section of the node and the cross-section at all positions along the grid wire

WO 02/054513

PCT/US02/00390

section are substantially rectangular and the surfaces of the node and grid wire section (which includes a grid wire base 90e) include an alloy coating 92e. Also shown in phantom at 93 is the interface between the grid wire base 90e and the alloy coating 92e below the opposed flat planar surfaces 33 of the grid.

5 Figure 6B shows another version of the cross-section of a section of vertical wire element 26l taken at a position between the opposed ends of the grid wire section wherein the grid does not include an alloy coating. It can be seen that the cross-section of the node and the cross-section at all positions along the grid wire section are substantially rectangular and the cross-sectional area of
10 each grid wire does not extend above or below opposed flat planar surfaces 33 of the grid.

Figure 6C shows yet another version of the cross-section of a section of vertical wire element 26l taken at a position between the opposed ends of the grid wire section. In this cross-section of the grid wire, there is shown a grid wire base
15 90g and an alloy coating 92g. The alloy coating 92g is disposed on the flat planar surfaces 33 of the grid; however, no alloy coating is present on surfaces 91g of the grid wire element that are transverse to the flat planar surfaces 33. The grid of Figure 6C may be produced by the method of U.S. Patent Nos. 4,906,540 and 4,761,356.

20 One advantage of the battery grid construction shown in Figures 2-6A can be best understood with reference to Figures 6A and 6B. Figure 6A shows the configuration of a conventional stamped battery grid that has been coated with an alloy coating 92e after stamping. The cross section of the node and the cross-section at all positions along the grid wire section comprising the grid wire base
25 90e are substantially rectangular. However, the surface of the alloy coating 92e is slightly rounded at the regions near the four corners of the grid wire base 90e. When applying battery paste to a grid as in Figure 6A, the slightly rounded grid wires allow the paste to flow around the wire. The rough surface of the wires provide a mechanical graft and interlock of paste particles. Therefore, the contact
30 between the grid and the battery paste is good and the plate is strong. Figure 6B shows the configuration of a conventional stamped battery grid wherein the cross

WO 02/054513

PCT/US02/00390

section of the node and the cross-section at all positions along the grid wire section 90f are substantially rectangular. When applying battery paste to a grid as in Figure 6B, it is much more difficult to make good contact between the battery paste and the surface of the wire moving in a direction perpendicular to the direction in which the paste is applied because the flow of paste must change in a 90 degree step. This is analogous to the situation where water flows down a 90 degree cliff, and the surface right below the edge of the cliff is not contacted by the falling water. With a grid wire orientation other than 90 degrees, the change of paste flow is gradual and continuous and therefore, provides better paste coverage. When the battery paste is cured and dried, it will shrink and generate tensile force at the paste / grid interface. The tensile force at the paste / grid wire interface is at a maximum when the wire surface is perpendicular to the grid surface and at a minimum when the wire surface is parallel to the grid surface. As a result, a gap is formed between the grid wire and the paste at the location where the tensile force is the maximum. This type of plate is weak and the paste will fall off easily. Because of a lack of contact between the paste and the grid, a battery made with this type of plate is much more difficult to form, performs poorly in certain reserve capacity tests, and does not exhibit satisfactory cycle life.

Having shown an exemplary alloy coated battery grid that may be produced by one version of the invention, a number of apparatus for forming battery grids in accordance with the invention may be described. In Figure 7A, there is shown one apparatus, indicated generally at 50, for practicing the method of the present invention and for forming a battery grid in accordance with the invention. The apparatus 50 includes a heated lead pot 61a, which contains the molten lead alloy 62 that forms the base of the battery grids, and an internally cooled rotating casting drum 63. In operation, the molten lead alloy 62 contacts the cooled drum surface and freezes to form a solid lead alloy strip 65 of substantially constant width and thickness. A suitable lead alloy strip drum casting device that may be used in the apparatus 50 is shown and described in U.S. Patent No. 3,926,247 or U.S. Patent No. 5,462,109, which are incorporated herein by reference. The lead alloy strip 65 may optionally be rolled by rollers 64

WO 02/054513

PCT/US02/00390

to change the thickness and grain structure of the strip 65. The continuous strip 65 is then fed into a punching station 71 wherein a series of interconnected battery grids is formed by punching grid material out of the continuous strip 65.

5 During punching operations in the punching station 71, the strip 65 is maintained as a continuous strip and preferably the interconnected battery grid shapes and formed in a progressive punching operation, i.e., features are added to the battery grid through several punching operations. The punching station 71 may form a strip of interconnected battery grids, each of which has a configuration such as that shown in Figure 1.

10 After the strip exists the punching station 71, the battery grid wire sections of the strip may optionally be processed in a coining station 73. The coining station 73 is used to deform or coin the grid wires so that the grid wires have a cross-section similar to one of the grid wire cross-sections 90a, 90b, 90c or 90d shown in Figures 2-5. For instance, the coining station 73, may include a die or
15 dies that deform the rectangular cross-section of the grid wires of the punched grid into an octagonal cross-section 90a as shown in Figure 2. The other exemplary wire cross-sections shown in Figures 3-5 may also be formed. The strip of punched (and optionally, coined) interconnected battery grids 74 exiting the punching station 71 (and optionally, the coining station 73) is fed through an
20 alloy coating bath 76 that contains a molten lead alloy 77 to form a strip of alloy coated interconnected battery grids 79. The length of the alloy coating bath 76 may vary with the composition of the molten lead alloy 77, the thickness of the alloy coating to be deposited, and the rate at which the strip of punched interconnected battery grids 74 moves through the alloy coating bath 76. The
25 strip of alloy coated interconnected battery grids 79 is then fed through a quench bath 83 containing quench fluid 84 (preferably water) and is coiled onto a take up reel 85. The quenching preserves the resolutionized grains of the strip of alloy coated interconnected battery grids 79 in a much more stable condition. The reel of alloy coated interconnected battery grids 79 may then be age hardened. While
30 the reel of alloy coated interconnected battery grids 79 can be age hardened at room temperature (i.e., 25°C), it is preferred to age harden the reel of alloy

WO 02/054513

PCT/US02/00390

coated interconnected battery grids 79 at an elevated temperature (i.e., above 25°C). Thereafter, the reel of alloy coated interconnected battery grids 79 may be uncoiled and fed to a paster (such as that shown and described in U.S. Patent No. 4,606,363) and parted into battery plates (as is known in the art) for assembly into a battery. Alternatively, the reel of alloy coated interconnected battery grids 79 may be uncoiled and divided into individual battery grids which are subsequently pasted to form battery plates.

In Figure 7B, there is shown another apparatus, indicated generally at 51, for practicing the method of the invention and for forming a battery grid in accordance with the invention. In the apparatus 51, a strip of alloy coated interconnected battery grids 79 is produced using the casting drum 63, the punching station 71, the coining station 73 (if desired), the alloy coating bath 76 and the quench tank 83 as in the apparatus 50 of Figure 7A. However, in the apparatus 51 of Figure 7B, the strip of alloy coated interconnected battery grids 79 enters an oven 86 after exiting the quench tank 83 in order to immediately age harden the strip of alloy coated interconnected battery grids 79 after quenching. After age hardening in the oven 86, the strip of alloy coated interconnected battery grids 79 is fed through a paster 87 where conventional battery paste is applied to the strip of alloy coated interconnected battery grids 79. A strip of pasted alloy coated interconnected battery grids 79a exits the paster 87 and is separated into individual battery plates in a parter 88 before assembly into a battery.

In Figure 7C, there is shown another apparatus, indicated generally at 52, for practicing the method of the invention. In the apparatus 52, a lead alloy strip 65 is formed using the casting drum 63 as in the apparatus 50 of Figure 7A. The lead alloy strip 65 is then expanded into a strip of interconnected battery grids 75 in an expander 72. A suitable apparatus for expanding the lead alloy strip 65 into the strip of interconnected battery grids 75 is shown and described in U.S. Patent No. 4,291,443 which is incorporated herein by reference. After the strip of interconnected battery grids 75 exits the expander 72, the battery grid wire sections of the strip may optionally be processed in a coining station 73 as

WO 02/054513

PCT/US02/00390

described above with reference to the apparatus 50 of Figure 7A. The strip of interconnected battery grids 75 is then fed through the alloy coating bath 76 to form a strip of alloy coated interconnected battery grids 80 which is quenched in quench tank 83 and coiled onto take up reel 85. The reel of alloy coated interconnected battery grids 80 may then be heated to age harden the interconnected battery grids 80. The strip of interconnected battery grids 80 may be uncoiled and fed to a paster and parted into battery plates that are assembled into a battery. Alternatively, the reel of alloy coated interconnected battery grids 80 may be uncoiled and divided into individual battery grids which are subsequently pasted to form battery plates.

In Figure 7D, there is shown another apparatus, indicated generally at 53, for practicing the method of the invention. In the apparatus 53, a strip of alloy coated interconnected battery grids 80 is produced using the casting drum 63, the expander 72, the coining station 73, the alloy coating bath 76 and the quench tank 83 as in the apparatus 52 of Figure 7C. However, in the apparatus 53 of Figure 7D, the strip of alloy coated interconnected battery grids 80 enters an oven 86 immediately after exiting the quench tank 83 in order to age harden the strip of alloy coated interconnected battery grids 80. After age hardening in the oven 86, the strip of alloy coated interconnected battery grids 80 is fed through a paster 87 where conventional battery paste is applied to the strip of alloy coated interconnected battery grids 80. A strip of pasted alloy coated interconnected battery grids 80a exits the paster 87 and is separated into individual battery plates in a paster 88 before assembly into a battery.

While the apparatus 52 of Figure 7C and the apparatus 53 of Figure 7D provide suitable results when used to practice the present invention, the apparatus 50 of Figure 7A and the apparatus 51 of Figure 7B are particularly advantageous in that complex battery grid shapes (such as that shown in Figure 1) may be produced using the punching station 71 and optionally, the coining station 73. Specifically, the expander 72 used in the apparatus 52 of Figure 7C and the apparatus 53 of Figure 7D produces a continuous length of expanded metal grids that are limited in wire pattern, wire shape, and lead distribution. In

WO 02/054513

PCT/US02/00390

contrast, the apparatus 50 of Figure 7A and the apparatus 51 of Figure 7B produce a continuous length of punched grids having optimized grid wire patterns, asymmetric and offset grid wire patterns, improved grid wire thickness control (grid wire aspect ratios), improved grid wire shape control, improved lead distribution in the grid (percent lead distribution from the top to the bottom of the grid), and grain control. As a result, the corrosion performance is enhanced because of the relatively stress free grain structure and low porosity of the punched sheet. In addition, the punching process does not substantially deform the grain or add other stresses into the grid which might lead to corrosion initiation sites. The electrical performance is enhanced as a result of unique and optimized grid wire patterns, improved control of grid wire size and optimized lead distribution within the grid. Thus, the apparatus 50 of Figure 7A and the apparatus 51 of Figure 7B produce a battery grid that has the advantages of optimized grid wire patterns and the advantages of an alloy coating.

In Figure 8A, there is shown another apparatus, indicated generally at 54, for practicing the method of the present invention and for forming a battery grid in accordance with the invention. The apparatus 54 includes a heated lead pot 61b, which contains the molten lead alloy 62 that forms the base of the battery grids, and a pair of twin casting rollers 66. In operation, the molten lead alloy 62 contacts the roller surfaces and freezes to form a solid lead alloy strip 68 of substantially constant width and thickness. A suitable lead alloy strip roll casting device that may be used in the apparatus 54 is shown and described in U.S. Patent No. 4,498,519, which is incorporated herein by reference. The lead alloy strip 68 may optionally be further rolled by rollers 67 to change the thickness and grain structure of the strip 68. The continuous strip 68 is then fed into a punching station 71 wherein a series of interconnected battery grids is formed by punching grid material out of the continuous strip 68.

During punching operations in the punching station 71, the strip 68 is maintained as a continuous strip and preferably the interconnected battery grid shapes and formed in a progressive punching operation, i.e., features are added to the battery grid through several punching operations. The punching station 71

WO 02/054513

PCT/US02/00390

may form a strip of interconnected battery grids, each of which has a configuration such as that shown in Figure 1.

5 After the strip exists the punching station 71, the battery grid wire sections of the strip may optionally be processed in a coining station 73. The coining station 73 is used to deform or coin the grid wires so that the grid wires have a cross-section similar to one of the grid wire cross-sections 90a, 90b, 90c or 90d shown in Figures 2-5. For instance, the coining station 73, may include a die or dies that deform the rectangular cross-section of the grid wires of the punched grid into an octagonal cross-section 90a as shown in Figure 2. The other
10 exemplary wire cross-sections shown in Figures 3-5 may also be formed. The strip of punched (and optionally, coined) interconnected battery grids 74 exiting the punching station 71 (and optionally, the coining station 73) is then fed through an alloy coating bath 76 that contains a molten lead alloy 77 to form a strip of alloy coated interconnected battery grids 79, as described with reference to
15 Figure 7A. The strip of alloy coated interconnected battery grids 79 is then fed through a quench fluid 84 and is coiled onto a take up reel 85. The reel of alloy coated interconnected battery grids 79 may then be heated to age harden the interconnected battery grids 79. The reel of alloy coated interconnected battery grids 79 may be uncoiled and fed to a pasteurizer and parted into battery plates that
20 are assembled into a battery. Alternatively, the reel of alloy coated interconnected battery grids 79 may be uncoiled and divided into individual battery grids which are subsequently pasted to form battery plates.

In Figure 8B, there is shown another apparatus, indicated generally at 55, for practicing the method of the invention and for forming a battery grid in
25 accordance with the invention. In the apparatus 55, a strip of alloy coated interconnected battery grids 79 is produced using the twin roll caster 66, the punching station 71, the coining station 73 (if desired), the alloy coating bath 76 and the quench tank 83 as in the apparatus 54 of Figure 8A. However, in the apparatus 55 of Figure 8B, the strip of alloy coated interconnected battery grids
30 79 enters an oven 86 after exiting the quench tank 83 in order to age harden the strip of alloy coated interconnected battery grids 79. After age hardening, the

WO 02/054513

PCT/US02/00390

strip of alloy coated interconnected battery grids 79 is fed through a paster 87 where conventional battery paste is applied to the strip of alloy coated interconnected battery grids 79. A strip of pasted alloy coated interconnected battery grids 79a exits the paster 87 and is separated into individual battery plates in a parter 88.

5 In Figure 8C, there is shown another apparatus, indicated generally at 56, for practicing the method of the invention. In the apparatus 56, a lead alloy strip 68 is formed using the twin roll caster 66 as in the apparatus 54 of Figure 8A. The lead alloy strip 68 is then expanded into a strip of interconnected battery grids 75 in an expander 72. A suitable apparatus for expanding the lead alloy strip 68 into the strip of interconnected battery grids 75 is shown and described in 10 U.S. Patent No. 4,291,443. After the strip of interconnected battery grids 75 exits the expander 72, the battery grid wire sections of the strip may optionally be processed in a coining station 73 as described above with reference to the apparatus 50 of Figure 7A. The strip of interconnected battery grids 75 is then 15 fed through the alloy coating bath 76 to form a strip of alloy coated interconnected battery grids 80 which is quenched in quench tank 83 and coiled onto take up reel 85. The reel of alloy coated interconnected battery grids 80 may then be heated to age harden the interconnected battery grids 80. The strip of interconnected 20 battery grids 80 may be uncoiled and fed to a paster and parted into battery plates that are assembled into a battery. Alternatively, the reel of alloy coated interconnected battery grids 80 may be uncoiled and divided into individual battery grids which are subsequently pasted to form battery plates.

In Figure 8D, there is shown another apparatus, indicated generally at 57, 25 for practicing the method of the invention. In the apparatus 57, a strip of alloy coated interconnected battery grids 80 is produced using the twin roll caster 66, the expander 72, the coining station 73 (if desired), the alloy coating bath 76 and the quench tank 83 as in the apparatus 56 of Figure 8C. However, in the apparatus 57 of Figure 8D, the strip of alloy coated interconnected battery grids 30 80 enters an oven 80 after exiting the quench tank 83 in order to age harden the strip of alloy coated interconnected battery grids 80. After age hardening, the

WO 02/054513

PCT/US02/00390

strip of alloy coated interconnected battery grids 80 is fed through a pasteurizer 87 where conventional battery paste is applied to the strip of alloy coated interconnected battery grids 80. A strip of pasted alloy coated interconnected battery grids 80a exits the pasteurizer 87 and is separated into individual battery plates in a separator 88.

5 In Figure 9A, there is shown another apparatus, indicated generally at 58, for practicing the method of the present invention and for forming a battery grid in accordance with the invention. The apparatus 58 includes a heated lead pot 61c, which contains the molten lead alloy 62 that forms the base of the battery grids, and a casting drum 69. In operation, the molten lead alloy 62 contacts the casting drum surfaces and freezes to form a strip of interconnected battery grids 10 70. A suitable casting device that may be used in the apparatus 58 to form the strip of interconnected battery grids 70 is shown and described in U.S. Patent No. 4,349,067, which is incorporated herein by reference. Optionally, the strip of interconnected battery grids 70 removed from the surface of the casting drum 69 may be fed through one or more sets of rollers 98 in order to reduce the thickness of the strip of interconnected battery grids 70 as is shown and described in U.S. Patent No. 5,611,128, which is incorporated herein by reference. The strip of interconnected battery grids 70 is then fed through an alloy coating bath 76 that 20 contains a molten lead alloy 77 to form a strip of alloy coated interconnected battery grids 81, as described with reference to Figure 7A. The strip of alloy coated interconnected battery grids 81 is then fed through a quench fluid 84 and is coiled onto a take up reel 85. The reel of alloy coated interconnected battery grids 81 may then be heated to age harden the interconnected battery grids 81. 25 The reel of alloy coated interconnected battery grids 81 may be uncoiled and fed to a pasteurizer and parted into battery plates that are assembled into a battery. Alternatively, the reel of alloy coated interconnected battery grids 81 may be uncoiled and divided into individual battery grids which are subsequently pasted to form battery plates.

30 In Figure 9B, there is shown another apparatus, indicated generally at 59, for practicing the method of the present invention and for forming a battery grid in

WO 02/054513

PCT/US02/00390

accordance with the invention. In the apparatus 59, a strip of alloy coated interconnected battery grids 81 is produced using the casting drum 69, optionally the rollers 98, the alloy coating bath 76 and the quench tank 83 as in the apparatus 58 of Figure 9A. However, in the apparatus 59 of Figure 9B, the strip of alloy coated interconnected battery grids 81 enters an oven 86 after exiting the quench tank 83 in order to age harden the strip of alloy coated interconnected battery grids 81. After age hardening, the strip of alloy coated interconnected battery grids 81 is fed through a pasteurizer 87 where conventional battery paste is applied to the strip of alloy coated interconnected battery grids 81. A strip of pasteurized alloy coated interconnected battery grids 81a exits the pasteurizer 87 and is separated into individual battery plates in a separator 88.

Various modifications may be made to the apparatus of Figures 7A-9B. For instance, the strip of interconnected battery grids 74 may optionally be fed through a fluxing station (not shown) before entering the alloy coating bath 76 in order to remove oxides from the surface of the strip of interconnected battery grids 74. A fluxing station may include a pool of flux in a tray underlying the advancing strip of interconnected battery grids 74, a rotating roller that absorbs and picks up flux from the pool and applies it to the underside of the strip of interconnected battery grids 74, and a nozzle overlying the strip of interconnected battery grids 74 for spraying flux onto the topside of the strip of interconnected battery grids 74. Other techniques, e.g. wetted sponges/applicators, for applying the flux to the strip of interconnected battery grids 74 may also be used. In another version of the invention, the alloy coating may be applied to the strip of interconnected battery grids 74 by spraying the alloy onto the strip of interconnected battery grids 74.

Another highly advantageous modification may be made to the apparatus of Figures 7A-9B. Specifically, the alloy coating bath 76 is modified such that a stream of inert gas (e.g., nitrogen or argon) may be purged or blown into the molten lead alloy 77 in the alloy coating bath 76. During coating of the strip of interconnected battery grids 74 in the alloy coating bath 76, the inert gas (e.g., nitrogen or argon) is blown into the molten lead alloy 77 such that bubbles form in

WO 02/054513

PCT/US02/00390

the molten lead alloy 77. This provides at least three advantages: (1) the alloy coating that forms on the strip of interconnected battery grids 74 is porous and therefore, has a much higher surface area, which further enhances the grid/active material adhesion; (2) the alloy coating that forms on the strip of interconnected battery grids 74 has a lower mass and lower cost as compared to an alloy coating that forms on the strip of interconnected battery grids 74 without the introduction of inert gas into the molten lead alloy 77; (3) the inert gas acts as a shielding film as it is leaving the alloy coating bath 76 which prevents the top of the molten alloy bath from oxidizing thereby reducing dross and contamination of the alloy coating bath 76.

Having described various methods and apparatus for forming battery plates or battery grids in accordance with the invention, example grid materials and example coating materials that may be used to form a battery grid in accordance with the invention may be described. The lead alloy used to produce the solid lead alloy strip 65 in the casting drum 63 of the apparatus of any of Figures 7A-7D is selected in order to provide a cast alloy strip that may be punched or expanded into a strip of interconnected battery grids having an alloy composition suitable for the intended application of the lead-acid battery. For example, if a lead-acid battery is to be sold as a "maintenance-free" battery, a lead-calcium alloy will be selected for use as the lead alloy applied to the casting drum 63. It is well known in the art that an alloy having lead and calcium may also contain other alloyants such as tin, aluminum and silver. Accordingly, as used herein, the term "lead-calcium alloy" is not intended to be limited strictly to binary lead-calcium alloys, but shall also include alloys having lead and calcium as well as other alloying elements which are not deleterious to the battery or the maintenance-free character thereof. The alloying elements in the lead alloy can be varied to provide optimum performance of the casting drum 63 of the apparatus of any of Figures 7A-7D.

Likewise, the lead alloy used to produce the solid lead alloy strip 68 in the twin roll casting rollers 66 of the apparatus of any of Figures 8A-8D may be selected in order to provide a cast alloy strip that may be punched or expanded

WO 02/054513

PCT/US02/00390

into a strip of interconnected battery grids having an alloy composition suitable for the intended application of the lead-acid battery. If a lead-acid battery is to be sold as a "maintenance-free" battery, a lead-calcium alloy as defined herein will be selected for use as the lead alloy applied to the twin roll casting rollers 66.

5 The alloying elements in the lead alloy can be varied to provide optimum performance of the casting drum 66. Similarly, the lead alloy used to produce the strip of interconnected battery grids 81 using the casting drum 69 of the apparatus of any of Figures 9A-9B may be selected in order to provide a strip of interconnected battery grids 81 having an alloy composition suitable for the intended application of the lead-acid battery. If a lead-acid battery is to be sold as a "maintenance-free" battery, a lead-calcium alloy as defined herein will be selected for use as the lead alloy applied to the casting drum 69. The alloying elements in the lead alloy can be varied to provide optimum performance of the casting drum 69. One example lead-calcium alloy that is useful in the present invention includes lead, from about 0.060 wt.% to about 0.070 wt.% calcium, and from about 1.20 wt.% to about 1.50 wt.% tin. Another example lead-calcium alloy that is useful in the present invention includes lead, no less than about 0.8% tin, tin in a ratio to calcium of greater than about 12:1, and silver in the range of about 0 to about 0.02%, the percentages being based upon the total weight of the lead-based alloy. This example lead-calcium alloy is fully described in U.S. Patent No. 6,117,594.

10
15
20

As detailed above, each of the apparatus shown in Figures 7A-9B produces a strip of interconnected battery grids that is subsequently coated with a lead alloy in the alloy coating bath 76. The lead alloy selected for the coating varies depending on the alloy used to produce the strip of interconnected battery grids. When the strip of interconnected battery grids is formed from a lead-calcium alloy as defined herein, suitable lead alloys for the coating include lead-tin and lead-antimony alloys. The precise composition of the coating is not particularly critical in terms of extending the lives of batteries. On the other hand, there are two general rules applicable to the selection of the lead alloy coating composition. First, the composition of the coating should be selected so as to

25
30

WO 02/054513

PCT/US02/00390

provide a melt having a melting point which is sufficiently less than the melting point of the lead-calcium alloy strip of interconnected battery grids (e.g., about 620°F for a typical Pb - 0.07 wt.% Ca - 1 to 1.5 wt.% tin alloy) so as to preclude complete melting of the strip of interconnected battery grids while it is immersed in the melt. Melting of the surface of the lead-calcium alloy strip of interconnected battery grids is acceptable and, in fact, may be desirable to promote metallurgical bonding of the alloy coating to the strip of interconnected battery grids. Second, the composition of the coating should be such that there is sufficient tin, antimony or other alloying elements present to dope the corrosion layer on the surface of the strip of interconnected battery grids (i.e., at the grid-active material interface) with oxides of the tin, antimony or other alloying elements, and thereby improve the conductivity of the corrosion layer and promote better adhesion of the leady active material to the grid.

Suitable lead-antimony alloys for coating the strip of interconnected battery grids include lead alloys having an antimony content varying from about 1% by weight to about 10% by weight. Other additives such as tin from about 1 wt.% to about 10 wt.% may also be used with the antimonial lead. Hence, the term lead-antimony alloy is not intended to be limited to alloys containing just lead and antimony, but rather is intended to include other low melting alloys thereof which do not negate the intended effects of the antimony or are otherwise deleterious to a battery. For coating a Pb-Ca-Sn alloy (i.e., 0.07 wt.% Ca, and 1 to 1.5 wt.% Sn) strip of interconnected battery grids which melts at about 620°F, the antimony content in the lead alloy coating will preferably be between about 0.5 wt.% and about 3 wt.%, and preferably the tin content in the lead alloy will be between about 2 wt.% and about 5 wt.% so as to have a melting point of about 590°F.

Similarly, suitable lead-tin alloys may be used as all melt at lower temperatures than the typical lead-calcium alloy strip of interconnected battery grids. Lead-tin alloys will preferably comprise about 1 wt.% to about 10 wt.% tin, but otherwise will be determined primarily on the basis of cost owing to the high cost of tin. One example alloy includes lead and about 4 wt.% to about 6 wt.% tin. Other alloyants could be added and therefore, the term lead-tin alloy is not

WO 02/054513

PCT/US02/00390

intended to be limited to alloys containing just lead and tin, but rather intended to include other low melting alloys thereof which do not negate the intended effects of the tin or are otherwise deleterious to a battery or the maintenance-free character thereof.

5 The precise temperature of the melt is not particularly critical so long as it is not so hot as to completely melt the strip of interconnected battery grids in the brief time that the strip of interconnected battery grids are immersed in the melt. Hence, the melt temperature will, in many respects, be determined by the composition (and hence melting point) of the strip of interconnected battery grids
10 being coated. Generally speaking, it is preferred that the temperature of the melt be maintained at a temperature that is at least about 20°F below the melting point of the strip of interconnected battery grids. On the other hand, it is desirable that the temperature be sufficiently high as to melt some low melting phases on the surface of the strip of interconnected battery grids to promote better bonding of
15 the coating to the strip of interconnected battery grids.

The invention is further illustrated in the following Examples which are presented for purposes of illustration and not of limitation.

Example 1

20 A continuous strip was prepared from a lead-alloy having the following composition: 0.0425 wt.% calcium, 0.925 wt.% tin, 0.013 wt.% aluminum, 0.0125 wt.% silver and balance lead. A series of interconnected battery grid shapes were then formed in the strip in a progressive punching operation, i.e., features were added to the battery grid through several punching operations. The battery
25 grid wire sections of the strip were then processed in a coining station to coin the grid wires so that the grid wires had a cross-section similar to the grid wire cross-sections 90c in Figure 4. The interconnected battery grids were then divided into individual grids. The grids were then pasted with a conventional battery paste and formed into battery cells. The battery cells were then cycled in accordance
30 with the SAE J240 life test procedure at a temperature of 75°C (167°F) to measure the service life.

WO 02/054513

PCT/US02/00390

Example 2

A continuous strip was prepared from a lead-alloy having the following composition: 0.0425 wt.% calcium, 0.925 wt.% tin, 0.013 wt.% aluminum, 0.0125 wt.% silver and balance lead. A series of interconnected battery grid shapes were then formed in the strip in a progressive punching operation, i.e., features were added to the battery grid through several punching operations. The battery grid wire sections of the strip were then processed in a coining station to coin the grid wires so that the grid wires had a cross-section similar to the grid wire cross-sections 90c in Figure 4. The interconnected battery grids were then divided into individual grids. The grids were then hand dipped into a pot of molten 94 wt.% lead - 6 wt.% tin coating alloy. The grids were dipped slowly into the melt until they bottomed out in the pot and then slowly withdrawn at the same rate for a total immersion time of about 2 seconds. The coating was uniform with no excess buildup on the grid wires or the edges of the grids. The grids were then pasted with a conventional battery paste and formed into battery cells. The battery cells were then cycled in accordance with the SAE J240 life test procedure at a temperature of 75°C (167°F) to measure the service life. The number of cycles for battery cells having lead-tin alloy coated grids prepared in accordance with Example 2 was 20% higher than the number of cycles for the control battery cells having uncoated grids prepared in accordance with Example 1. This demonstrates that batteries including grids made in accordance with the present invention will have better cycle life performance than batteries including conventional grids.

Example 3

A continuous strip was prepared from a lead-alloy having the following composition: 0.0425 wt.% calcium, 0.925 wt.% tin, 0.013 wt.% aluminum, 0.0125 wt.% silver and balance lead. A series of interconnected battery grid shapes were then formed in the strip in a progressive punching operation, i.e., features were added to the battery grid through several punching operations. The battery grid wire sections of the strip were then processed in a coining station to coin the grid wires so that the grid wires had a cross-section similar to the grid wire cross-

WO 02/054513

PCT/US02/00390

sections 90c in Figure 4. The interconnected battery grids were then divided into individual grids. The grids were then hand dipped into a pot of molten 94 wt.% lead - 3 wt.% tin - 3 wt.% antimony coating alloy. The grids were dipped slowly into the melt until they bottomed out in the pot and then slowly withdrawn at the same rate for a total immersion time of about 2 seconds. The coating was
5 uniform with no excess buildup on the grid wires or the edges of the grids. The grids were then pasted with a conventional battery paste and formed into battery cells. The battery cells were then cycled in accordance with the SAE J240 life test procedure at a temperature of 75°C (167°F) to measure the service life. The
10 number of cycles for battery cells having lead - tin - antimony alloy coated grids prepared in accordance with Example 3 was 47% higher at the last reading than the number of cycles for the control battery cells having uncoated grids prepared in accordance with Example 1. In addition, the battery cells of Example 3
15 continue on test as the lower voltage cutoff for the SAE J240 has not been reached. This demonstrates that batteries including grids made in accordance with the present invention will have better cycle life performance than batteries including conventional grids.

Thus, the present invention provides a method that can increase the adherence of battery active material to a battery grid produced by a continuous
20 process, such as strip expansion, strip punching, or continuous casting. The method of the present invention increases the cycle life of a battery by enhancing the adhesion between the battery paste material and the battery grid. As a result, a battery manufacturer can take advantage of a low cost continuous grid making process without the drawbacks associated with inadequate paste adhesion.

25 Although the present invention has been described in considerable detail with reference to certain embodiments, one skilled in the art will appreciate that the present invention can be practiced by other than the described embodiments, which have been presented for purposes of illustration and not of limitation. Therefore, the scope of the appended claims should not be limited to the
30 description of the embodiments contained herein.

WO 02/054513

PCT/US02/00390

CLAIMS

What Is Claimed Is:

1. A method of making a plurality of battery plates, the method comprising:
 - forming a strip of interconnected battery grids from a lead alloy grid material, each interconnected battery grid including a grid network bordered by at least one frame element, the grid network comprising a plurality of spaced apart grid wire elements, each grid wire element having opposed ends, each opposed end being joined to one of a plurality of nodes to define a plurality of open spaces in the grid network;
 - applying a lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids;
 - applying battery paste to the strip of interconnected battery grids; and
 - cutting the strip of interconnected battery grids to form a plurality of battery plates.

2. The method of claim 1 further comprising:
 - deforming at least a portion of the grid wire elements at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before applying the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids such that a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

3. The method of claim 2 wherein the step of deforming at least a portion of the grid wire elements comprises:
 - stamping the grid wire element at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element.

4. The method of claim 3 wherein:
 - the grid network and each of the frames define opposed substantially

WO 02/054513

PCT/US02/00390

planar surfaces, and each first transverse cross-section does not extend beyond the planar surfaces.

5. The method of claim 1 wherein the step of forming a strip of interconnected battery grids from a grid material comprises:
feeding a continuous strip of the grid material along a linear path aligned with the longitudinal direction of the strip; and
punching grid material out of the strip to form the strip of interconnected battery grids.

6. The method of claim 5 wherein:
the continuous strip of the grid material is formed by a continuously casting a melt of the lead alloy grid material.

7. The method of claim 5 wherein:
the continuous strip of the grid material is formed by a casting a melt of the lead alloy grid material to form a slab and rolling the slab.

8. The method of claim 5 further comprising:
deforming at least a portion of the grid wire elements at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before applying the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids such that a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

9. The method of claim 1 wherein the step of forming a strip of interconnected battery grids from a grid material comprises:
feeding a continuous strip of the grid material along a linear path aligned with the longitudinal direction of the strip;
forming slits in the strip of grid material; and

WO 02/054513

PCT/US02/00390

laterally expanding the strip of grid material to form the strip of interconnected battery grids.

10. The method of claim 9 further comprising:
deforming at least a portion of the grid wire elements at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before applying the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids such that a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

11. The method of claim 1 wherein the step of forming a strip of interconnected battery grids from a grid material comprises:
melting the grid material; and
continuously casting the grid material to form the strip of interconnected battery grids.

12. The method of claim 11 further comprising:
deforming at least a portion of the grid wire elements at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before applying the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids such that a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

13. The method of claim 1 wherein the step of applying a lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids comprises:
immersing the strip of interconnected battery grids in a melt of the lead alloy coating.

14. The method of claim 13 wherein the step of applying a lead alloy

WO 02/054513

PCT/US02/00390

coating to the strip of interconnected battery grids further comprises:

introducing a gas into the melt of the lead alloy coating while immersing the strip of interconnected battery grids in the melt of the lead alloy coating.

15. The method of claim 13 wherein the grid material comprises a lead-calcium alloy and the coating comprises a lead-tin alloy.

16. The method of claim 15 wherein the lead-tin alloy comprises about 90 wt. % to about 99 wt. % lead and about 1 wt. % to about 10 wt. % tin.

17. The method of claim 15 wherein the lead-tin alloy further includes antimony.

18. The method of claim 17 wherein the lead-tin alloy comprises about 80 wt. % to about 98 wt. % lead, about 1 wt. % to about 10 wt. % tin, and about 1 wt. % to about 10 wt. % antimony.

19. The method of claim 1 wherein the step of applying a lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids comprises:

spraying a melt of the lead alloy coating on the strip of interconnected battery grids.

20. The method of claim 1 further comprising:

quenching the strip of interconnected battery grids in a fluid bath after applying the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids and before applying battery paste to the strip of interconnected battery grids.

21. The method of claim 1 further comprising:

age hardening the strip of interconnected battery grids at an elevated temperature after quenching the strip of interconnected battery grids and before applying battery paste to the strip of interconnected battery grids.

WO 02/054513

PCT/US02/00390

22. A method of making a plurality of battery plates, the method comprising:
- melting a lead alloy grid material;
 - continuously casting the grid material to form a continuous strip;
 - punching grid material out of the strip to form interconnected battery grids, each interconnected battery grid including a grid network bordered by a frame, the frame having a current collector lug, the grid network comprising a plurality of spaced apart grid wire elements, each grid wire element having opposed ends, each opposed end being joined to one of a plurality of nodes to define a plurality of open spaces in the grid network;
 - applying a lead alloy coating to the interconnected battery grids;
 - applying battery paste to the interconnected battery grids; and
 - cutting the interconnected battery grids to form a plurality of battery plates.
23. The method of claim 22 wherein the step of applying a lead alloy coating to the interconnected battery grids comprises:
- immersing the interconnected battery grids in a melt of the lead alloy coating.
24. The method of claim 23 wherein the step of applying a lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids further comprises:
- introducing a gas into the melt of the lead alloy coating while immersing the strip of interconnected battery grids in the melt of the lead alloy coating.
25. The method of claim 22 wherein the grid material comprises a lead-calcium alloy and the coating comprises a lead-tin alloy.
26. The method of claim 25 wherein the lead-tin alloy comprises about 90 wt. % to about 99 wt. % lead and about 1 wt. % to about 10 wt. % tin.

WO 02/054513

PCT/US02/00390

27. The method of claim 25 wherein the lead-tin alloy further includes antimony.

28. The method of claim 27 wherein the lead-tin alloy comprises about 80 wt. % to about 98 wt. % lead, about 1 wt. % to about 10 wt. % tin, and about 1 wt. % to about 10 wt. % antimony.

29. The method of claim 22 further comprising:
stamping at least a portion of the grid wire elements at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before applying the lead alloy coating to the interconnected battery grids such that a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

30. The method of claim 22 further comprising:
quenching the interconnected battery grids in a fluid bath after applying the lead alloy coating to the interconnected battery grids and before applying battery paste to the interconnected battery grids.

31. The method of claim 22 further comprising:
age hardening the interconnected battery grids at an elevated temperature after quenching the interconnected battery grids and before applying battery paste to the interconnected battery grids.

32. A method of making a plurality of battery grids, the method comprising:
forming a strip of interconnected battery grids from a lead alloy grid material, each interconnected battery grid including a grid network bordered by at least one frame element, one of the frame elements having a current collector lug, the grid network comprising a plurality of spaced apart grid wire elements, each

WO 02/054513

PCT/US02/00390

grid wire element having opposed ends, each opposed end being joined to one of a plurality of nodes to define a plurality of open spaces in the grid network;
applying a lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids;
and
cutting the strip to form a plurality of battery grids.

33. The method of claim 32 further comprising:
deforming at least a portion of the grid wire elements at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element before applying the lead alloy coating to the strip of interconnected battery grids such that a first transverse cross-section taken at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

34. The method of claim 33 wherein the step of deforming at least a portion of the grid wire elements comprises:
stamping the grid wire element at the position intermediate the opposed ends of the grid wire element.

35. The method of claim 32 wherein the step of forming a strip of interconnected battery grids from a grid material comprises:
feeding a continuous strip of the grid material along a linear path aligned with the longitudinal direction of the strip; and
punching grid material out of the strip to form the strip of interconnected battery grids.

36. The method of claim 32 wherein:
the continuous strip of the grid material is formed by a continuously casting a melt of the lead alloy grid material.

37. The method of claim 32 wherein the step of applying a lead alloy

WO 02/054513

PCT/US02/00390

coating to the strip of interconnected battery grids comprises:

immersing the strip of interconnected battery grids in a melt of the lead alloy coating.

38. The method of claim 37 wherein the step of applying a lead alloy

coating to the strip of interconnected battery grids further comprises:

introducing a gas into the melt of the lead alloy coating while immersing the strip of interconnected battery grids in the melt of the lead alloy coating.

39. A grid for a battery comprising:

a grid network bordered by at least one frame element, one of the frame elements having a current collector lug,

the grid network comprising a plurality of spaced apart grid wire elements, each grid wire element having opposed ends, each opposed end being joined to one of a plurality of nodes to define a plurality of open spaces,

the grid network being coated on substantially all surfaces with a lead alloy coating;

at least a portion of the grid wire elements having a first transverse cross-section taken at a position intermediate the opposed ends of the grid wire element that differs from a second transverse cross-section taken at one of the opposed ends of the grid wire element.

40. The grid of claim 39 wherein:

the second transverse cross-section is substantially rectangular.

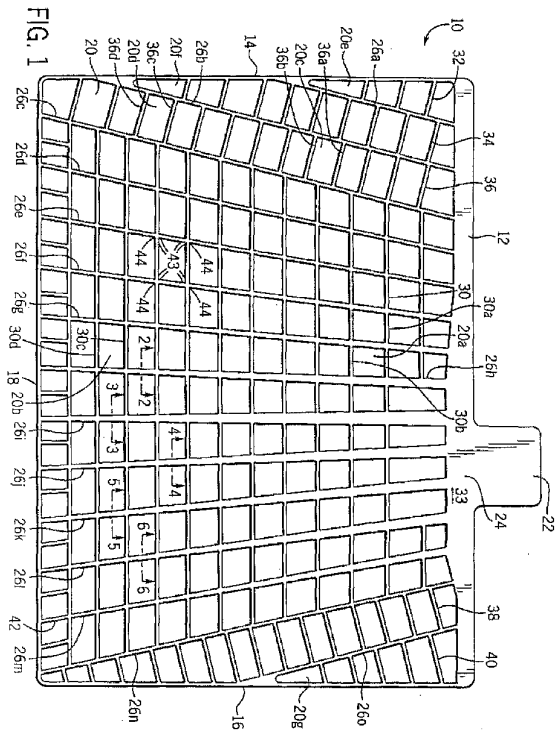
41. The grid of claim 39 wherein:

the first transverse cross-section substantially has a shape selected from group consisting of diamond, oval, rhomboid, hexagon, and octagon.

42. The grid of claim 39 wherein the lead alloy coating is porous.

WO 02/054513

PCT/US02/00390



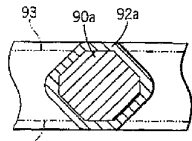


FIG. 2

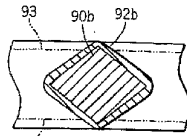


FIG. 3

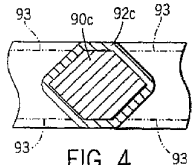


FIG. 4

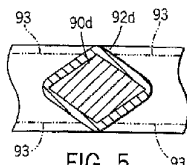


FIG. 5

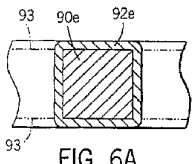


FIG. 6A

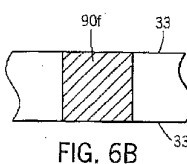


FIG. 6B

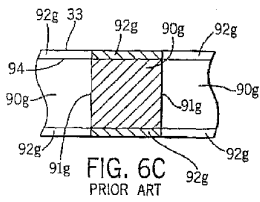
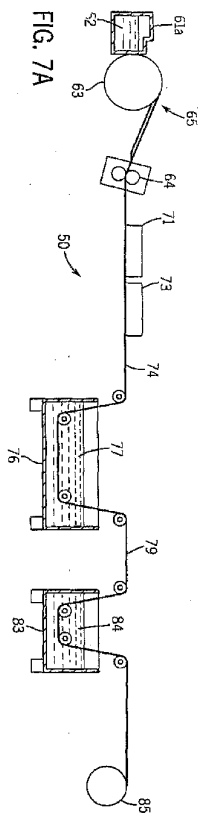
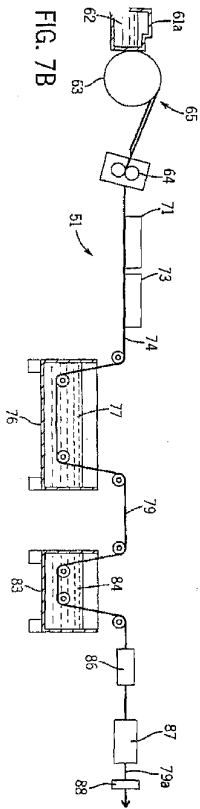


FIG. 6C
PRIOR ART

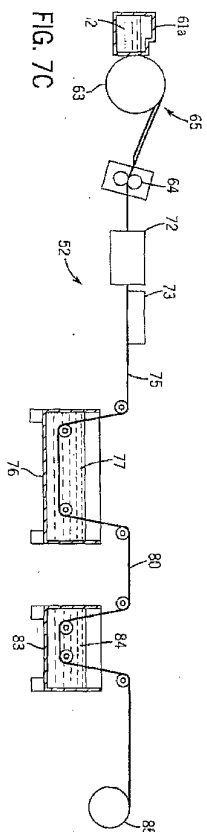
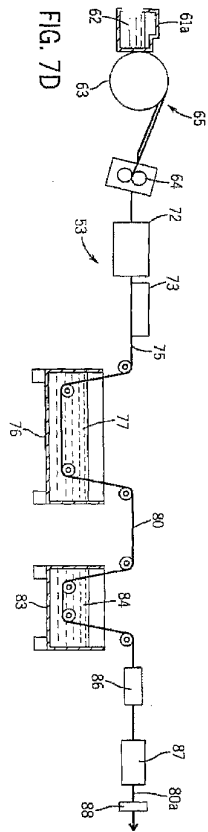
WO 02/054513

PCT/US02/00390



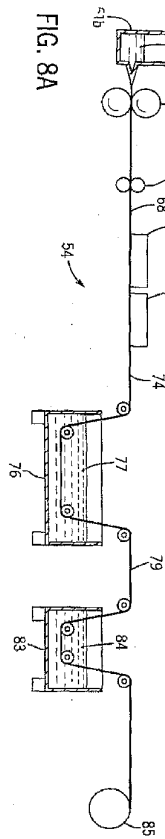
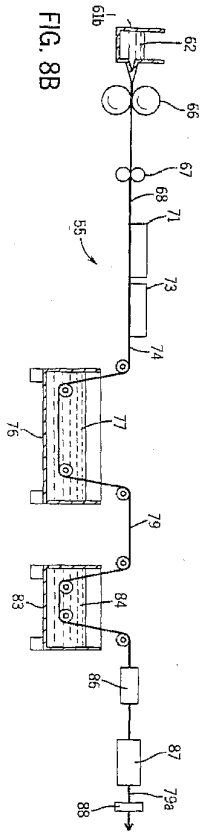
WO 02/054513

PCT/US02/00390



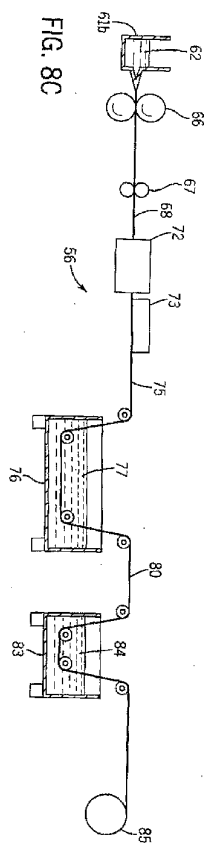
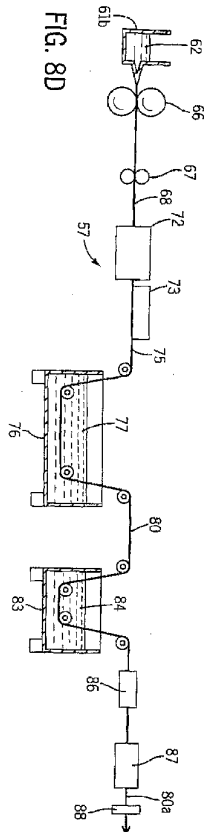
WO 02/054513

PCT/US02/00390



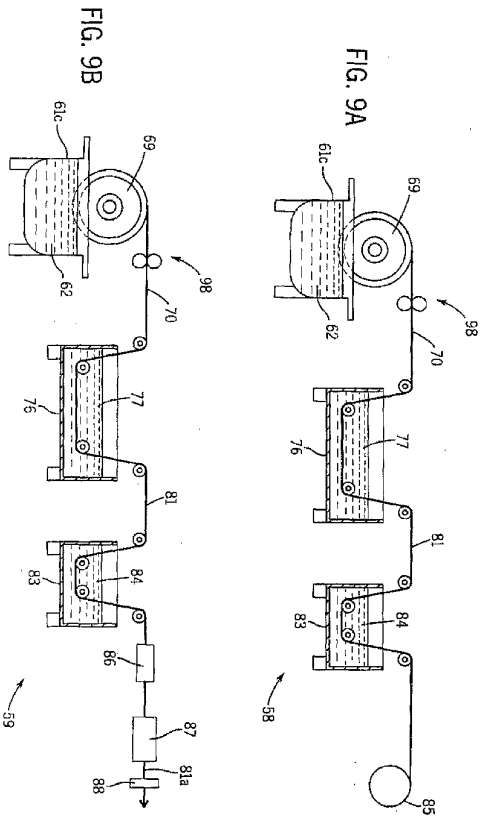
WO 02/054513

PCT/US02/00390



WO 02/054513

PCT/US02/00390



【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 July 2002 (11.07.2002)

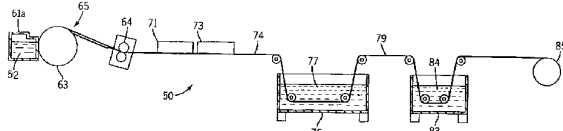
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/054513 A3

- (51) International Patent Classification: **H01M 4/82**, 4/73, 4/74, 4/68
 - (21) International Application Number: PCT/US02/00390
 - (22) International Filing Date: 4 January 2002 (04.01.2002)
 - (25) Filing Language: English
 - (26) Publication Language: English
 - (30) Priority Data: 09/755,337 5 January 2001 (05.01.2001) US
 - (71) Applicant (for all designated States except US): **JOHNSON CONTROLS TECHNOLOGY COMPANY** [US/US]; 49200 Halvard Drive, Plymouth, MI 48170 (US).
 - (72) Inventor; and
 - (75) Inventor/Applicant (for US only): **CHEN, Yu-Lin** [US/US]; N53 W15735 Whispering Way, Menomonee Falls, WI 53051 (US).
 - (74) Agent: **SPROW, Marcus, W.; FOLEY & LARDNER**, 777 East Wisconsin Avenue, 33rd Floor, Milwaukee, WI 53202-5367 (US).
 - (81) Designated States (national): AF, AG, AI, 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, GI, 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, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SI, SL, SZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, 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
- (88) Date of publication of the international search report:**
24 October 2002
- 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.*



(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ALLOY COATED BATTERY GRID



(57) Abstract: A method of forming battery grids or plates that includes the step of applying a lead alloy coating to a continuous strip of interconnected battery grids formed from a lead alloy grid material is disclosed. The battery grids may be formed by a continuous battery grid making process such as strip expansion, strip punching, or continuous grid casting. In one version of the method, the grid wires of a continuous strip of battery grids produced by a punching process are immersed in a melt of the lead alloy coating. In another version of the method, the grid wires of a continuous strip of battery grids produced by a punching process are deformed such that the grid wires have a cross-section other than the rectangular cross-section produced by the punching process and the strip of interconnected grids is immersed in a melt of the lead alloy coating. The method increases the cycle life of a battery.

WO 02/054513 A3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/00390
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/82 H01M4/73 H01M4/74 H01M4/68		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 795 917 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 17 September 1997 (1997-09-17)	1-21, 32
Y	column 4, line 29-58 figure 6	22-31, 39-42
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 170 (E-189), 27 July 1983 (1983-07-27) & JP 58 075772 A (SHINKOUBE DENKI KK), 7 May 1983 (1983-05-07) abstract	1-42
Y	US 5 989 749 A (KAO WEN-HONG ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) cited in the application column 4, line 18-57	39-42
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *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		** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *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 **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. *S* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
7 August 2002	19/08/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Engl, H	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1989)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/00390

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 858 575 A (CHEN YU-LIN) 12 January 1999 (1999-01-12) cited in the application column 2, line 56 -column 3, line 15 figure 4 ---	1-42
A	EP 0 348 702 A (SONNENSCHNEIDER) ACCUMULATEURS 3 January 1990 (1990-01-03) the whole document -----	1-42

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/US 02/00390	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 0795917	A	17-09-1997	EP 0795917 A2 JP 10027616 A	17-09-1997 27-01-1998	
JP 58075772	A	07-05-1983	NONE		
US 5989749	A	23-11-1999	BR 9814901 A CA 2310471 A1 CN 1279824 T EP 1034574 A1 JP 2001524736 T WO 9927595 A1 US 6203948 B1	03-10-2000 03-06-1999 10-01-2001 13-09-2000 04-12-2001 03-06-1999 20-03-2001	
US 5858575	A	12-01-1999	NONE		
EP 0348702	A	03-01-1990	DE 3822393 C1 EP 0348702 A1 PT 91012 A	08-02-1990 03-01-1990 08-02-1990	

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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100076691

弁理士 増井 忠三

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100093805

弁理士 内田 博

(72)発明者 チェン, ユー - リン

アメリカ合衆国ウィスコンシン州53051, メノモニー・フォールズ, ウィスパリング・ウェイ
エヌ53・ダブリュー15735