



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92102201.8

[51] Int.Cl⁵
H01M 2/16

[43] 公开日 1992年9月30日

[22] 申请日 92.3.7

[30] 优先权

[32] 91.3.9 [33] DE [31] P4108176.5

[32] 91.3.18 [33] US [31] 663,213

[71] 申请人 格雷斯公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 伯恩斯泰特 C·拉德尔 W·M·蔡
J·K·-J·孔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺

H01M 2/02 H01M 4/62

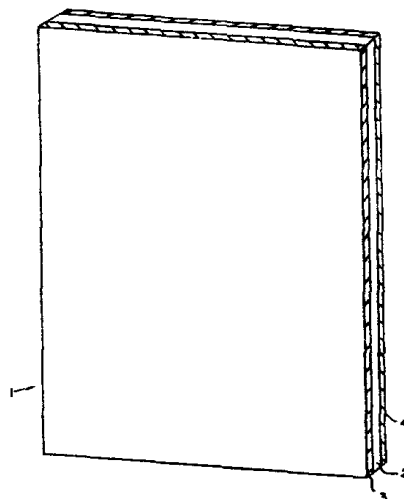
H01M 10/06 B32B 5/00

说明书页数: 14 附图页数: 1

[54] 发明名称 铅/硫酸蓄电池

[57] 摘要

一种具有负和正电极板的铅/硫酸蓄电池,在极板之间设置有塑料微孔隔板或玻璃纤维隔板,此电池包括有未交联天然或合成橡胶以抑制电池中的镉毒化。橡胶最好是包括未交联天然或合成橡胶的层的形式,或是在朝向负电极板的隔板层一侧上引入载体层。另外,未交联天然或合成橡胶可引入隔板层中或是负电极板中。橡胶作为涂层而附着到电池箱的内壁上也是可能的。



<43>

权 利 要 求 书

1、一种改进对镉毒化稳定性的铅/硫酸蓄电池，它具有负和正电极板，在其间有隔板，隔板是由选自一组中的一种材料制成的，其包括微孔塑料，玻璃纤维，纤维素层或微孔塑料或纤维素层与玻璃纤维的结合，所述电池还包括未交联天然或合成橡胶。

2、按照权利要求 1 的电池，其特征在于微孔塑料隔板具有包括未交联的天然或合成橡胶的一层。

3、按照权利要求 2 的电池，其特征在于包括未交联的天然或合成橡胶的层具有 0.05~0.6mm 的厚度。

4、按照权利要求 2 或 3 的电池，其特征在于微孔塑料隔板在朝向负电极板的一侧上提供包括未交联天然或合成橡胶的一层。

5、按照权利要求 1 的电池，其特征在于微孔塑料隔板具有包括未交联的天然或合成橡胶的多孔载体层。

6、按照权利要求 5 的电池，其特征在于微孔塑料隔板在朝向负电极板的一侧上提供包括未交联天然或合成橡胶的多孔载体层。

7、按照权利要求 6 的电池，其特征在于微孔塑料隔板在朝向负电极板的一侧上提供一浸有未交联天然或合成橡胶的玻璃纤维多孔载体层。

8、按照权利要求 1 的电池，其特征在于隔板是由微孔塑料板材玻璃纤维板层和未交联天然或合成橡胶涂层组成，微孔塑料板材具有两个主要表面，玻璃纤维层与板材的一个主要表面相邻，未交联天然或合成橡胶涂层可涂敷到或是玻璃纤维板的外表面上，或是与玻璃纤维

板相邻的主要表面上，或是其两者。

9、按照权利要求 8 的电池，其特征在于隔板的基网和玻璃纤维板在涂敷未交联天然或合成橡胶涂层以前，采用附加粘合剂来浸渍。

10、按照权利要求 1 的电池，其特征在于未交联天然或合成橡胶可引入隔板层中。

11、按照权利要求 1 的电池，其特征在于未交联天然或合成橡胶可引入负电极板中。

12、按照权利要求 1 的电池，其特征在于未交联天然或合成橡胶可作为涂层而附着在电池箱的内壁上。

13、一种用于铅/硫酸蓄电池的隔板，其中引入了未交联天然或合成橡胶。

14、按照权利要求 13 的隔板，其特征在于给隔板提供一由未交联天然或合成橡胶组成的层。

15、按照权利要求 14 的隔板，其特征在于 隔板具有包括未交联天然或合成橡胶 的层，该层具有 0.05~0.6mm 的厚度。

16、按照权利要求 14 的隔板，其特征在于隔板在其朝向负电极板的一侧上提供包括未交联天然或合成橡胶 成的层。

17、按照权利要求 13 的隔板，其特征在于给隔板提供包括未交联天然或合成橡胶 的多孔载体层。

18、按照权利要求 17 的隔板，其特征在于可在其朝向负电极板的一侧上，提供一浸有未交联天然或合成橡胶的玻璃纤维多孔载体层。

19、按照权利要求 17 的隔板，其特征在于多孔隔板在其朝

向负电极板的一侧上可提供包括未交联天然或合成橡胶的多孔载体层。

20、按照权利要求 13 的隔板，其特征在于它是由微孔塑料板材玻璃纤维板层和未交联天然或合成橡胶涂层组成，微孔塑料板材具有两个主要表面，玻璃纤维层与板材的一个主要表面相邻，未交联天然或合成橡胶涂层可涂敷到或是玻璃纤维板的外表面上，或是与玻璃纤维板相邻的主要表面上，或是其两者。

21、按照权利要求 20 的隔板，其特征在于隔板的基网和玻璃纤维板在涂敷未交联天然或合成橡胶涂层之前采用附加粘合剂来浸渍。

22、按照权利要求 13 的隔板，其特征在于将未交联天然或合成橡胶引入隔板层中。

铅/硫酸蓄电池

本发明涉及铅/硫酸蓄电池,尤其是对镉毒化不太敏感的深度循环电池。特别是,本发明涉及用于牵引电池如高尔夫车用电池中的电池隔板。

具有相当高镉含量(通常约为4~10wt% Sb)的铅合金通常用作周期应力下的铅蓄电池电极的铸造材料。铅/镉合金在电极框架制造工艺流程中(在比铸造电极框架的硬度大的模具中熔化金属的流动特性改善了)和电池应用中具有一定的优点,特别是在循环负载的情况下,除了机械稳定性以外在正极上通常保证了终端与活性材料之间的良好接触,以致不会出现容量的过早下降(“无镉”效应)。

然而,含镉正电极的缺点在于镉可离子化溶解,并通过隔板迁移,由于它比铅惰性大而沉积在负电极上。这个过程被叫做镉毒化。通过对氢超电压的减小,从而导致了水消耗量的增加,并由此需要更多的维护。然而,采用具有其他合金成分的铅合金来完全地或部分地代替镉所做出的努力并未得到令人满意的结果。

在蓄电池中,为使正与负电极板相互电绝缘可采用设置在正负极板之间的多孔隔板。在深度循环蓄电池中,已经试验了很多种类的材料并将其用作为隔板,但至今没有一个系统能在各方面满足所有的需要。特别是镉毒化问题还没有得到满意的解决,减少或延迟由此引起的效应将会大大延长电池的寿命。

由橡胶制成的电池隔板是众所周知的，在德国专利 414975 中，描述了由胶乳制成的橡胶隔膜，象所有天然物质一样（以前甚至采用如木制的隔板），该系统相对于硫酸和氧化的侵袭不具有足够的化学稳定性，以致未能达到必要的电池寿命。

在美国专利 4213815 中描述了柔软橡胶隔板的较新的改型，它是将天然橡胶与共聚物的混合物、造孔剂和辅助剂一起层压到大孔的羊毛状物上，然后聚合混合物通过电子束而部分地交联，该隔板除了相对于硫酸和氧化的侵袭而具有较低的化学稳定性以外，它还过于柔软，以致不能为防止在循环充电电池中的过度膨胀而为负电极板提供必要的支撑。

通过采用多孔硬橡胶隔板可以获得改善的化学稳定性和对负电极板的较有效的支撑，如该隔板在德国公开申请 1496343 和 1596296 中所加以的描述，由于有关工艺的原因，硬橡胶隔板只能被制造成具有相当低的多孔性，并由此对于电池中必要的离子流显示出高电阻。此外，由于硫化的结果，填充有硅的硬橡胶结构变得较脆，以致引入电池单元是很困难的。

为了改进这种情况，人们已经提出了将硬橡胶隔板层压到纺织或无纺材料上，如德国公开申请 2924239 中所描述的，填充硅的硫化橡胶层叠压到聚酯羊毛上的层状物，由此会使隔板产生相当高的电阻，如果制成很薄厚度层，将会由于硬橡胶的脆性而出现破裂并缺乏支撑作用。

相似的实施例还可由德国公开申请 3005297 中公知，其中微孔隔板在面对负极板侧上具有玻璃纤维羊毛状物。除了会增加电阻以外，该隔板还会存在危险，即充电气体将会在玻璃纤维羊毛状物中累积，并由此会触发一系列不需要的二次反应，如

果象西德专利 944440 中所提出的那样,在电极之间的整个空间都被充满的话,这个问题会更为严重。这里所述的玻璃纤维羊毛状物是由矿物质制成的浆料与作为粘合剂的橡胶一起加工制成隔板。

现今,基于热塑性或热固性塑料的隔板是主要用作为具有循环应力的铅/二氧化铅电池的隔板,尤其广泛采用的隔板是由高分子量聚乙烯组成的,还含有造孔剂硅和矿物油,参见德国专利 1496123。在德国专利 1596109 中还提出了同样广泛采用的微孔隔板,它是由热固型树脂制成的。另外,还有其它隔板是基于聚氯乙烯或其它聚合物的混合物,还含有或不含造孔填料。对于用于普通循环负载,还可采用基于玻璃纤维的隔板。所有这些由合成塑料或玻璃纤维制成的隔板具有的特点在于,它们具有很小或几乎不影响电池中连续的化学反应,还有一有利的方面是可延迟镉毒化;另一方面,它们的化学稳定性和它们的低电阻是很有益的。

人们已经看到,与镉毒化有关的工艺还受到隔板的影响,然而,它们影响的机理是未知的,并且如前所述,这种情况的木制的或硬橡胶隔板显示出其它严重缺陷。

前述理论和方案主要是在与镉化学反应的基础上设想的俘获机理。由此,硫(日本公开申请 60—250566)或包含硬橡胶的有机硫化合物(德国公开申请 3111473),具有氮磷基团的树脂(法国专利 2440085),鞣酸,磺酸茜素纳,水杨酸,P—甲酚,间苯二酚,连苯三酚,对苯二酚,邻苯二酚等(日本公开申请 55—080267),乙二胺四乙酸(EDTA)(日本公开申请 54—156139),聚甲基丙烯酸和聚乙烯醇(德国公开申请 2755319),

与其它聚合物化合的交联聚羧乙基丙烯酸酯，（德国公开申请 2755256）以至聚乙烯氧化物（美国专利 3518124）均已被提出作为适合的添加剂，这里所列出的并不意味着仅限于此，然而，必须说明的是，这些提议还不能被接受，因为，它们的作用或是太小或是不能维持足够长的时间。

为延迟镉毒化而采用辅助隔板的其它方案是基于物理的相互作用：日本公开申请 50—12537 认为是低平均孔径作用的结果，虽然有许多例子表明是与此相反的。西德公开申请 3222361 则要求通过涂覆或除去可溶成分使隔板内表面增大，以增加对镉离子的吸收能力，由此可获得对镉毒化的延迟，然而，这在生产工艺过程中的成本上是不合算的。

另一问题叫做“充电极限”或“电压极限”现象，用作拖车电池的典型电池充电器没有电池温度或电流传感器以确定何时电池可完全再充好电。相反地，一种简单装置可给电池提供高压直到操作者或定时器使装置停止供电。在一些情况下，充电器在电池完全充电以前不停止供电，由此致使电池会过度充电，随着电池使用次数越多，这种现象出现的越频繁。在过充电情况下，电池部件，特别是极板和隔板会经受高温，这会增加它们对氧化或“燃烧”的敏感度，并由此而缩短电池的寿命。

本发明的目的就铅/硫酸电池来说，就是要获得其循环寿命的明显增加，特别是对于应用的循环条件，以大大延迟镉毒化并避免过充电问题，而不用变换为一种电池隔板，它与通常采用的塑料隔板相比，不显示低电阻，低酸排量或对负电极有良好支撑作用。

为获得该目的，建议在具有负和正电极板的铅/硫酸蓄电池

中采用未交联的天然或合成橡胶，在极板之间设置微孔塑料或玻璃纤维或其两者的隔板。按照发明的一个最佳实施例，微孔塑料或玻璃纤维隔板或层压到微孔塑料层上的玻璃纤维隔板可在其一侧或两侧表面上提供包括橡胶的一层，含橡胶层最好提供在朝向负电极板的隔板一侧上。

另一方面，还可以将未交联橡胶加入到隔板层或其一层中，或加入到负电极板中。另一实施例包括将橡胶作为涂料而附着到电池箱的内壁上。

已令人惊奇地发现，这些措施大大延迟了镉毒化，而没有其它公认的缺陷，因为采用了具有公知有利特性的塑料隔板或玻璃纤维隔板。如果电池隔板是用极薄的未交联橡胶提供的话，这还是特别适用的，这种结合避免了未交联橡胶隔板由于缺乏耐化学性而使其寿命缩短的缺陷。另外，可以提供很薄的层，以致既不会使电阻也不会使酸的排出量过分增加，因为通常微孔隔板承担了支撑作用，还因为它的机械稳定性，使得将足够的支撑作用于负电极上以防过度膨胀。具有 0.05~0.6mm 特别是 0.2~0.4mm 厚度的橡胶层已证明是适合的。/

现在，还不可能完全解释发明的成功。与早期的设想相比，任何硫的含量明显未确定，因为对比实验已表明，镉毒化由于在含有硫化橡胶中添加硫只能使其略微延迟。

适合的橡胶除了天然橡胶以外（如商业产品，即 Neotex 4/404, Neotex 型 15, Neotex P6, NeotexLN, NeotexISV 和 NeotexDC, 是由汉堡的 Weber&Schaer 公司生产的）还有公知的合成橡胶，如甲基橡胶,聚丁二烯，氯丁二烯橡胶和共聚物橡胶，后者还包括丁苯橡胶，丁腈橡胶，乙丙橡胶（EPM 和 EPDM）和乙烯/醋

酸乙烯橡胶，还要提及的是丁基橡胶，溴代丁基橡胶，聚氨酯橡胶，表氯醇橡胶，硫合橡胶，氯磺酰聚乙烯，聚降冰片稀橡胶，丙烯酸橡胶，氟橡胶和硅橡胶。

隔板可以由任何微孔层状材料制成，最好是，基网是由微孔材料制成，它在铅/酸电池环境中是惰性的。另外，它应当具有相当的刚性，使得达到隔板的需要，以维持相对于活性材料的常压，尤其是在正极板上，由此使活性材料定位。基网可以是平坦的或在其一个或两个表面上制成一系列肋，该肋和它们的构成在本技术领域是众所周知的。肋可以间隔地在平坦的层上通过挤出 PVC 塑料溶胶或热熔聚烯烃材料制成，而在平坦层表面上形成一系列窄条。

再有，在基网形成过程中，肋还可通过轮压，模压或模塑来制成。

优选的基网应该具有约 $250\sim 1250\mu\text{m}$ 并最好是约 $500\mu\text{m}$ 的支撑网厚度，而支撑网厚度意味着排除任何肋的厚度的隔板厚度。

平均孔径应当小于 $10\mu\text{m}$ ，最好是小于 $7\mu\text{m}$ ，更好是小于 $5\mu\text{m}$ 。基网应当具有足够的强度和刚性，以致在隔板的制造过程中和用于电池过程中可自支撑并具有稳定构成。

最好的基网包括微孔聚烯烃均匀层，它是由挤出制成的，如美国专利 3351495 所教授的，在这里可参照它的全文。另一优选的基网是合成纸，它是由合成聚合纸浆制成的，还包括各种聚合物和/或玻璃纤维，无机填料如硅石或硅藻土以及一种或多种人造长纤维，它具有至少 0.65cm 的长度和约 $1.5\sim 12\text{cm}$ 的最终长度。这种基网及其制造方法在美国专利 4216281 和 4265985 中予以了指教，这里可结合参照它们的全文。最好的基

网是由合成纸制成的，它包括少量合成纸浆(1-20%重量)，约1-20%重量的人造纤维，如聚酯或聚乙烯或丙烯纤维，约40-60%重量的一种或多种玻璃纤维，以及隔板的其余部分，它是由一种无机填料组成，如硅石和少量的明矾以及其它保留

辅助物，即阳离子或阴离子共聚物，它包括阴离子或阳离子改性的高分子量聚丙烯酰胺。按照美国专利 4216281 和 4265985 的方法制成的基网，最好接着采用橡浆粘合系统进行浸渍，它为基网提供了附加刚性；该粘合剂是众所周知的，并可以由环氧树脂，酚醛树脂，丙烯酸树脂，苯乙烯树脂和其混合物制成，粘合剂最好是由聚苯乙烯羧酸酯橡浆和酚醛树脂以大约相同的比例（按固体重量测定）混合制成。所提供的和由基网所保留的橡浆的量应足以增加其刚性，但要小于对基网或最终隔板特性可能产生的相反作用的量，通常，保留在基网中的橡浆应是基网重量的约 3~15%。

其它材料，如聚氯乙烯层或酚醛浸渍纤维层，也可用于制成基网，只要它们在铅/酸系统中是稳定的，并提供所需的多孔性和刚性。

玻璃纤维板可以由市场上出售的玻璃纤维制成，如 DURA-GLASS MAT，可由 Manville 得到，另外，最好是，它由一种或多种玻璃纤维，少量的人造长塑料纤维，如聚酯，聚乙烯或丙烯酸系纤维（1~15%重量），和/或少量的合成浆料，如聚乙烯浆料（1~15%重量）的混合物制成。最好是采用两种或两种以上的玻璃纤维，一种是长度和直径相对较小的纤维，另一种则是长的纤维。玻璃纤维板是采用湿法造纸工艺制成，正如美国专利 4216281 和 4265985 中所公开的，然后采用柔软橡浆，如

丙烯酸橡浆来进行浸渍，并干燥，由此得到的玻璃纤维板具有比通常提供的玻璃纤维板多的若干优点，它具有较小的平均孔径，约 $70\sim 85\mu\text{m}$ 直径（与市售纤维约 $160\mu\text{m}$ 相比），由于采用了塑料和橡浆粘合剂 而使其不会象市售纤维板那样脆或硬。美国专利 4216281 和 4265985 的方法在形成该玻璃纤维板中是非常有用的。

玻璃纤维板实质上应具有与其粘结的基网相同的宽度，在这些情况下，隔板可制成分离部件，玻璃纤维板应还具有相同的高度，它应具有约 $40\sim 200\mu\text{m}$ 的平均孔径，最好是约 $75\sim 100\mu\text{m}$ ，更好是约 $80\mu\text{m}$ ，玻璃纤维板应具有约 $125\sim 1250\mu\text{m}$ 的厚度，最好是约 $500\mu\text{m}$ 的厚度。

按照本发明，为制造隔板，要在如前所述的通常微孔隔板（其通常显示出 $40\sim 90\%$ 之间的多孔度）的一侧上，最好是在朝向负电极的一侧上，采用由未交联橡胶、硅石和水组成的液浆涂覆，然后干燥。为使该层较好地湿润，公知的浸湿剂可加入到液浆中以便用于铅电池。干燥后，多孔层形成，它很好地覆着在微孔隔板上，并只略微增加一点电阻（大约 $50\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ），同样隔板表面酸排出量只增加大约 $60\text{ml}/\text{m}^2$ 。

本发明进一步的实施例包括将未交联橡胶通过浸渍而沉积到多孔载体材料上并干燥（通常 $20\sim 60\text{g}$ 橡胶/ m^2 ），并且在朝向负电极的通常微孔隔板的一侧上设置浸渍载体。对此，玻璃纤维板，羊毛或由合成纤维制成的织物或与合成纤维的混合物，或如上所述的纸，都可用作为载体材料。粘结可通过压制或附着来完成。

在另一最佳实施例中，未交联橡胶的涂覆层可提供到隔板

裸露表面的一侧或两侧上，最好是提供到至少最接近负极板的隔板一侧上，更好是，隔板的该侧将是基网的裸露表面，即另一侧表面可附着玻璃纤维板。如果需要，基网和玻璃纤维板的两个裸露表面均可具有一涂覆层。

再有，未交联涂覆层在用橡胶浆粘合剂浸透以前就可提供到基网的一个或两个主要表面上，如果需要，或者涂覆是在玻璃纤维板粘接以前。同样，涂覆层还可以在玻璃纤维板粘接到基网以前而涂覆到玻璃纤维板上。进一步地，涂覆层还可以在基网用刚性橡胶浆粘合剂浸透以后，但在其与玻璃纤维板粘接之前，而提供到基网上。最后，如果需要，涂料还可以在应用分离形成肋的过程中或以后来提供。确切地说，涂层施加的时间和位置并不是本发明的关键，只要它能够提供所需的充电极限和砷毒化特性，而不会对隔板或电池的其它特性产生相反作用。

涂覆层最好是作为橡胶浆或悬浮液来涂覆，并对所涂覆表面干燥或硫化。另一方面，由此形成的涂覆层具有微孔，稳定构成，自撑层并使其通过各种方法而附着到所需表面上，如通过沿外边缘移动附着，热粘接，机械卷边或其它机械方式，如箝握。不管采用什么提供该层的方式，它必须允许电解质流过其结构，由此，橡胶浆或悬浮液会被认为是比较好的，因为它们易于形成多孔结构。

最好是，涂覆层是以具有公知悬浮体辅助的天然橡胶浆制成，并且橡胶浆是通过喷涂、浸涂或涂覆而提供到所需表面，致使天然橡胶涂层约为最终隔板的1~10%重量，最好是约1~5%，更好是约2~4%重量。

隔板还可采用通常形成多层叠层材料的方法来制成，如下

列方法。

形成隔板的一种优选方法是，基网和玻璃纤维板层间隔地形成连续段（即复合隔板距离），并在基网用来粘接玻璃纤维板的表面外缘上提供附着条，使玻璃纤维板通过附着条排齐地粘接到基网上，然后至少在最靠近负极板的隔板的一个表面上，其最好是基网裸露表面，提供涂覆层，涂层的涂覆最好采用辊涂机或喷嘴，以致形成隔板的约 0.5~4% 重量的天然橡胶层然后将隔板切成一定长度。

还有，基网和玻璃纤维板部分也可切成所需长度，粘接在一起并采用上述方式中的涂层来涂覆。

可供选择的是，基网/玻璃纤维板结构在涂覆涂层以前还可以采用相对刚性的聚合液浆来浸渍，该液浆有助于增加在该电池需拖曳时的最终隔板的刚性。聚合液浆可选自任何相对刚性聚合物系统，它包括但不限于苯乙烯树脂，环氧树脂，酚醛树脂和其混合物，液浆最好是用羧化聚苯乙烯液浆和酚醛树脂以相等比例制成（基于固体重量）。

另一制造隔板的优选方法是，直接用未交联橡胶层在隔板的至少一面上涂覆，最好采用辊涂机或喷嘴，使得形成约隔板重量的 0.5~4% 的橡胶层。如果需要，玻璃纤维还可固定到隔板上，当然还可采用没有任何玻璃纤维板的涂覆隔板。

由此而得到的最终隔板具有正极板接合面和负极板接合面，最好是在隔板设置在电池正负极板之间时，未交联橡胶层形成负极板接合面。

隔板具有的整个厚度为约 1~3.75mm，最好是约 1.5~2.5mm，最终隔板的平均孔径应小于 10 μ m，最好是小于 5 μ m，小

于 $3\mu\text{m}$ 更好。

然而，对于深度循环电池来说，电阻应当尽可能的低，电阻的水平不需象汽车起动电池所需的那么低，电阻最好将是小于 $390\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ($60\text{m}\Omega \cdot \text{inch}^2$)，小于 $325\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ($50\text{m}\Omega \cdot \text{inch}^2$) 更好。

最后，足够多孔的隔板，如玻璃纤维隔板，可采用橡胶浆液来浸渍，然后干燥。

图 1 示出了按照本发明制成的电池隔板的一个实施例的平面局部截面图。

电池隔板 1 是由三层组成，基网 2、玻璃纤维板 3 和在基网 2 裸露表面上的天然橡胶涂层 4。玻璃纤维板和基网是粘接在一起的，最好是在它们相对的外缘上粘接。用来接合的适合方法包括密封粘接和各种机械方法，如箝握或卷边，以及本技术领域公知的用来使两层接合在一起的其它方法。

下面的例子用来解释说明发明。

例 1

将 77g 由 23.7wt-% 硅石 (Akzo; Ketjensil SM604G)，2.4wt-% 纤维素纤维 (Rettenmaier; Arbocell60/30)，0.8wt-% 藻酸钠 (Kelco International GmbH; Manutex RD) 和 73.2wt-% 离子交换水组成的混合物中，在搅拌条件下，添加 23g 由 90wt-% 天然橡胶浆乳 (Weber&Schaer, Neotex 4/04)，8.75wt-% 的 13.5wt-% 十二烷基硫酸钠盐溶液和 1.25wt-% 的标准市售颜料 (Colanyl N, Hoechst) 组成的混合物。所获得的浆料借助一把涂覆刀以大约 0.4mm 厚度淀积到朝向负电极一侧的微孔隔板上。多孔橡胶 SiO_2 涂层在 110°C 下进行 20 分钟干燥，干燥后的涂层含有大约

50g 的天然橡胶/ m^2 。在加速寿命实验中，采用该方法制成的隔板达到 150 次的循环次数，相比之下，未涂覆的隔板只获得约 70 次便损坏了。

例 2

具有约 0.4mm 厚度和每平方米约 60g 重量的玻璃纤维板，它是由 60wt% 的并具有 13 μm 通常纤维直径的玻璃纤维，6wt% 的纤维素，4wt% 聚酯纤维和 30wt% 的丙烯酸粘结剂组成，将其采用天然橡浆乳浸渍，浆液具有大约 60wt% 的天然橡胶含量（干橡胶含量，DRC），采用一双橡胶钢辊，以 0.24kp/mm 的压力将剩余液浆压出，由此仍可获得湿的玻璃橡胶纤维板，在约 120℃ 下干燥 5 分钟以后，其含有大约 50g 橡胶/ m^2 。

将玻璃橡胶纤维板粘接到微孔 DARAK (Grace GmbH) 隔板朝向负电极的一侧上。

如此制成的隔板要经过 DIN43539—03 电池循环试验。没有经浸渍的玻璃橡胶纤维板的同类隔板的电池在大约 600 次循环以后会达到镉毒化的预定程度（相当于 2.5V 最终电池充电电压），而对于按照发明具有玻璃橡胶纤维板的隔板经测试可达 1200 次循环。

例 3

由玻璃纤维、聚酯纤维、硅石和含有羧基的聚苯乙烯作为粘合剂而组成的网以压制工艺来浸渍直到其含有的水溶液达到饱和，水溶液组成如下：

2wt% 的羧基聚苯乙烯液浆

5wt% 的非离子/阴离子表面活性剂

15wt% 酚醛树脂

18wt%天然橡胶浆液

溶液成分的 17 到 22wt%（相对于网）之间是由纤维网吸收。

然后饱和网进行干燥并在 150℃下固化。

例 4

按照美国专利 4216281 和 4265985 的方法制成的基网，它是由 31%的 3 μ m 平均直径的玻璃纤维，20%的 1 μ m 平均直径的玻璃纤维，10%的聚酯标准纤维，它具有 16 μ m 平均直径 0.64cm 长，28%的硅石，3%的聚乙烯浆料以及 8%橡浆粘合剂来制成，其中粘合剂是由等量的羧基聚苯乙烯和酚醛树脂制成，（所有均是基网的重量百分含量）

玻璃纤维板是由 40%重量 2.5 μ m 平均直径自由长度的玻璃纤维，10%0.65cm $\times$ 15 μ m 平均直径的玻璃纤维，15%1.27cm $\times$ 15 μ m 平均直径的玻璃纤维，10%0.65cm 具有 1.5denier 的聚酯标准纤维，10%聚乙烯浆料，10%丙烯酸浆液粘合剂，3%明矾和 2%借助美国专利 4216281 和 4265985 的方法做成的保留物所制成的。（所有均是玻璃纤维板的重量百分含量）。

约 1016 μ m 高的 PVC 塑料溶胶肋是挤到基网两个主要表面的一个上并固化。玻璃纤维板通过提供到肋条上的丙烯酸粘合剂而固定到基网的主要表面上，然后将基网与玻璃纤维板的结合物采用由等量羧基聚苯乙烯和酚醛树脂制成的液浆来浸透，并在 150℃下干燥约 20 分钟。具有基网的裸露主要表面隔板侧面，其在该实施例中将是朝向负极板，在其上采用天然橡胶浆液的稀释溶液来喷涂，致使在隔板表面上淀积约 0.5~5%的天然橡胶（隔板的重量百分比）。

隔板具有 2.5mm 的总厚度，2.8 μ m 的平均孔径和 258m Ω • cm² (40m Ω • inch²) 的电阻。

本发明的隔板具有优异的特性，并且在现有隔板的基础上在性能上，易制造上，成本上以及使用价值上均提供了改进。另外，已发现未交联天然橡胶涂覆的应用减小了锑毒化的潜能，并确实改变了电池充电能力的极限。再有，当合成纸或微孔挤出层用作为基网时，枝晶的增长率和出现率以及它对极板产生的不良情况实质上减少了。

在本发明参照其最佳实施例加以描述后，各种变型、改型以及等价物对本技术领域的普通专业人员来说都将是明显的，并且它在说明书中的设想以及后续的权利要求均包括了所有这样的变型、改型和等价物。

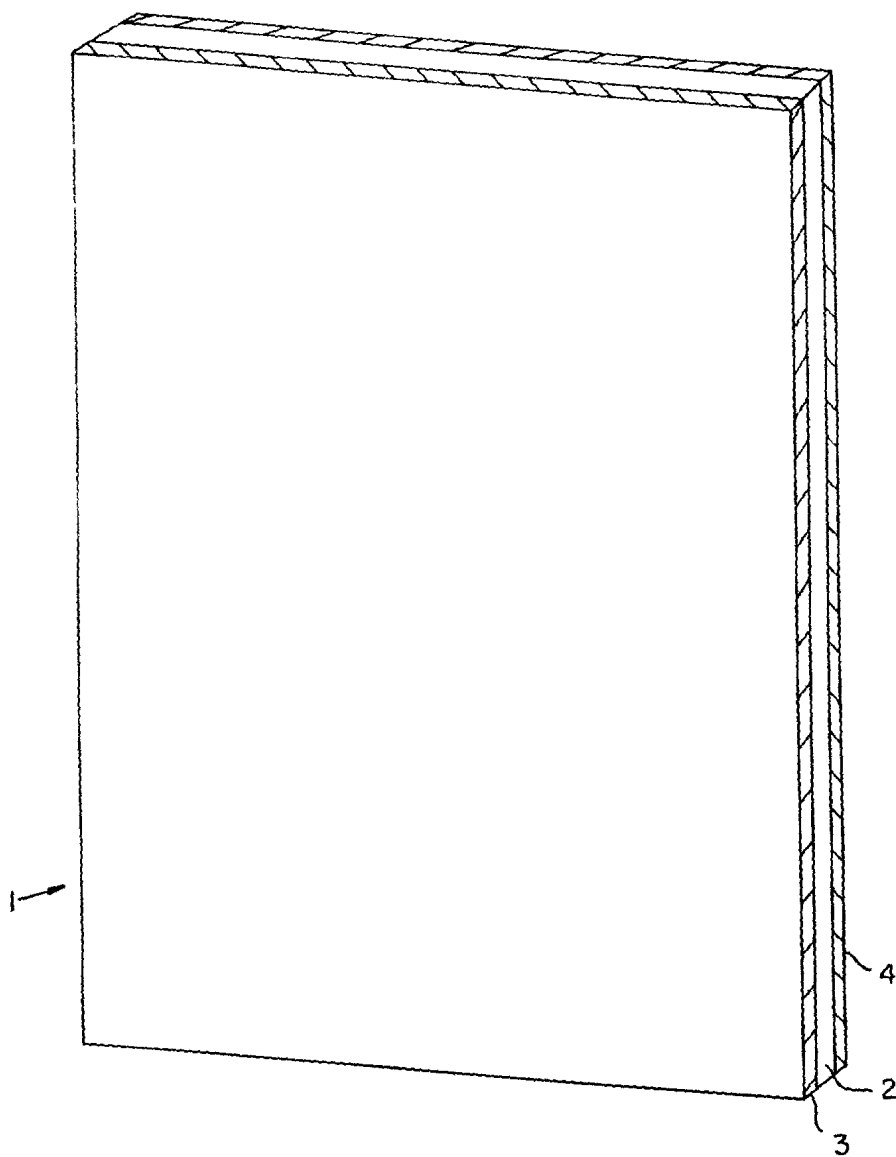


图 1