

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 2/16

H01M 10/24



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99816215.9

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186830C

[22] 申请日 1999.12.17 [21] 申请号 99816215.9

[30] 优先权

[32] 1998.12.18 [33] US [31] 09/216571

[86] 国际申请 PCT/US1999/030275 1999.12.17

[87] 国际公布 WO2000/036672 英 2000.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.16

[71] 专利权人 永备电池有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 S·F·雷彻特 张守华

K·克奥赫 A·C·哈维

R·F·科瓦尔 T·M·蒂亚诺

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

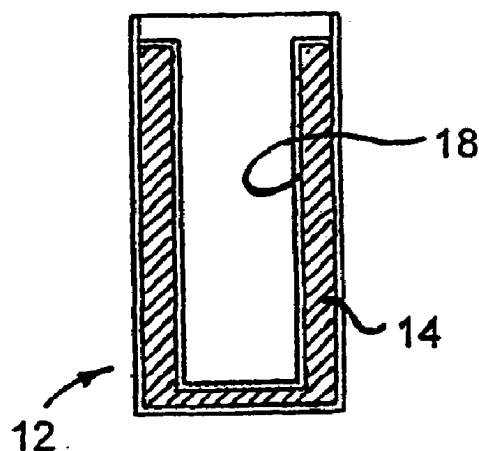
代理人 卢新华 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 原位成型的蓄电池隔膜

[57] 摘要

通过将分散于极性溶剂中的含聚合物或凝胶的涂料组合物直接涂至电极表面并使该涂料组合物中的材料固化形成一种隔膜的方法, 制备包括直接在电极上成型极性溶剂传输的离子传导的隔膜的一种蓄电池。



1. 包括第一和第二电极、一种碱性电解液、及放在二电极间的离子传导隔膜的一种蓄电池，所述隔膜是通过对其中至少一个电极的表面涂敷一种涂料组合物，并使包含在该涂料组合物中的材料固化而成为型的，该涂料组合物包括被分散在一种极性溶剂中的一种凝胶或聚合物，其中该隔膜占据蓄电池不足10%的容积，并且隔膜中的溶剂含量为50重量%以上。
2. 按照权利要求1的蓄电池，其中该涂料组合物包括κ-角叉莱胶、λ-角叉莱胶、ι-角叉莱胶、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或其组合。
3. 按照权利要求1的蓄电池，其中涂料组合物包括κ-角叉莱胶、羟乙基纤维素、或κ-角叉莱胶与羟乙基纤维素的混合物
4. 按照权利要求2的蓄电池，其中该涂料组合物包括约1-10重量%的κ-角叉莱胶。
5. 按照权利要求1的蓄电池，其中该涂料组合物包括一种合成聚合物。
6. 按照权利要求5的蓄电池，其中该合成聚合物是聚醋酸乙烯酯。
7. 按照权利要求5的蓄电池，其中该合成聚合物是聚氨基甲酸乙酯、丙烯酸聚合物、环氧聚合物、或其组合。
8. 按照权利要求1的蓄电池，其中该涂料组合物包括纤维素纤维胶。
9. 按照前述权利要求中任一项的蓄电池，其中该涂料组合物包括纤维。
10. 按照权利要求9的蓄电池，其中纤维是选自纤维素、棉、人造丝、硼、碳化硼、氮化硼、硅酸铝、熔凝硅石纤维、木浆及聚烯烃纤维
11. 按照权利要求1的蓄电池，其中该涂料组合物包括一种交联剂。
12. 按照权利要求11的蓄电池，其中交联剂为二乙烯基砜或三羟甲基氰尿酸酯。
13. 按照权利要求1的蓄电池，其中该隔膜的厚度变化受到控制。
14. 按照权利要求1的蓄电池，其中该隔膜具有足够的弹性，在

放电过程中能承受至少 25%的阴极尺寸膨胀。

15. 按照权利要求 1 的蓄电池，其中该涂料组合物是包括至少两种不同聚合物的一种聚合物混合物。

5 16. 按照权利要求 1 的蓄电池，其中该涂料组合物包括一种热塑性凝胶。

17. 按照权利要求 16 的蓄电池，其中热塑性凝胶为熔点高于 71℃的热塑性凝胶。

18. 按照权利要求 1 的蓄电池，其中在该涂料组合物中的材料是通过干燥、固化、胶凝、交联、聚合、凝固、或这些方法的组合而加以固化的。
10

19. 一种在碱性蓄电池的电极上构成隔膜的方法，包括：

在电极表面上涂一种液体含水涂料组合物，并

使该涂料组合物在所述电极表面上固化，形成隔膜。

20. 按照权利要求 19 的方法，其中涂敷该涂料组合物采用的方法是，将该涂料组合物注入至阴极底部，将成型冲头放入阴极，使阴极内表面与冲头外表面之间形成一个环形空间，并使该涂料组合物向上流入所述环形空间，将该涂料组合物固化，并从阴极取出冲头。
15

21. 按照权利要求 19 的方法，其中将该涂料组合物涂敷在阴极表面上采用的方法是，将具有涂料组合物出口的冲头放入阴极，将该涂料组合物通过此出口注入电池，使隔膜材料流入冲头与阴极内表面间的环形空间；将涂料组合物固化，并从阴极取出冲头。
20

22. 按照权利要求 19 的方法，其中将该涂料组合物涂敷至阴极表面上采用的方法是，离心浇注，优选地是，将该涂料组合物注入至放在圆筒形外壳中的阴极杯中，高速旋转该圆筒形外壳，以使该涂料组合物沿阴极杯内表面流动及固化，该转轴是与圆筒形外壳的纵轴一致，其中放置阴极的圆筒形外壳的转轴是在包括纵轴与横轴的二轴之间呈一角度。
25

23. 按照权利要求 19 的方法，其中该涂料组合物是采用喷涂法涂敷的。

30 24. 按照权利要求 19 至 23 中任一项的方法，其中该涂料组合物是一种凝胶或聚合物的分散体。

25. 按照权利要求 19 的方法，其中该涂料组合物包括 κ -角叉菜

胶、 λ -角叉菜胶、 ι -角叉菜胶、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或其组合。

26. 按照权利要求 19 的方法，其中该涂料组合物包括 κ -角叉菜胶、羟乙基纤维素、或 κ -角叉菜胶与羟乙基纤维素的组合。

5 27. 按照权利要求 19 的方法，其中该涂料组合物包括一种合成聚合物。

28. 按照权利要求 27 的方法，其中该合成聚合物是聚醋酸乙烯酯。

29. 按照权利要求 27 的方法，其中该合成聚合物是聚氨基甲酸乙酯、丙烯酸聚合物、环氧聚合物、或其组合。

10 30. 按照权利要求 19 的方法，其中该涂料组合物包括纤维素纤维胶。

31. 按照权利要求 19 的方法，其中该涂料组合物包括选自纤维素、毛、丝、棉、人造丝、硼、碳化硼、氮化硼、碳、硅酸铝、熔融硅石纤维、木浆及聚烯烃纤维中的纤维。

15 32. 按照权利要求 19 的方法，其中还包括一种交联剂。

33. 按照权利要求 32 的方法，其中交联剂是二乙烯基砜或三羟甲基氰尿酸酯。

原位成型的蓄电池隔膜

5 发明领域

本发明涉及蓄电池，尤其涉及用于碱性电池的隔膜。

发明背景

碱性蓄电池一般为圆筒形，其内包括一个环形阴极，此环形阴极放在蓄电池外壳或密封外壳与占据圆筒形容积其纵轴一般与蓄电池及密封外壳的纵轴一致的阳极材料之间。处在阴极与阳极材料之间的是隔膜，此隔膜使阴极与阳极材料间电绝缘，但它吸收电解液，并允许二电极间水的传递及离子的传递。迄今，用在碱性蓄电池中的隔膜一般都限于市场上供应的蓄电池隔膜纸及赛璐玢薄膜。

尽管常规蓄电池隔膜纸已证明能令人满意，但最好提供一些方法及材料，能使隔膜安装可采用简化工艺及设备，而降低成本。尤其，所用切割纸隔膜及将其放入蓄电池中的设备比较复杂及昂贵。另外，用于切割纸隔膜及将其放入蓄电池中的这些设备的制造，要用成型隔膜的纸样和要根据所用纸的具体性能对该设备进行调整。

使用纸隔膜的另一问题是，其工艺可靠性易受阴极内径的影响。例如阴极内径沿蓄电池纵向有变化，就会形成隔膜与阴极接触不紧密的区域。此外，改变阳极筐的容积也会影响电池的性能。其结果，与隔膜筐内径不随纵向或径向改变而隔膜又基本沿阴极整个内筒表面连续接触的蓄电池相比，离子传递的界面面积大大降低。

纸隔膜的另一问题是，要将隔膜放到蓄电池中，操作比较复杂，要求工艺周期长，加工能力一般都低，而且各机器之间甚至对任何具体机器变化都很大。

纸隔膜还有一个缺点是，纸板在电池内占据很大容积，反过来它又要用相当大量的电解液来润湿这种隔膜。纸隔膜在润湿时操作最佳，但仅仅有点潮湿，却不太有效。

此外，在整个阴极/隔膜分界面上纸板与阴极接触不紧密，尤其在隔膜底部出现卷边之处，构成了电池内未利用容积。常规纸隔

膜的边缝也浪费电池容积。常规纸隔膜还有一缺点在于，其缺陷率大于所要求的。

- 5 制备电化电池而不涉及利用纸隔膜的另一种方法，就是成型聚苯乙烯隔膜，将预定量的聚苯乙烯溶液直接涂布于阴极表面上，再脱去有机溶剂，从而在阴极表面上留下大量连续的涂料层。这种方法一般都不太理想，而且不切实际的，因为在涂敷含聚苯乙烯的溶液前，它一般都要求在阴极表面上加增强剂，并需蒸发大量挥发性有机溶剂，诸如二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、丙酮、苯、甲苯及三氯乙烯。在阴极表面上加增强剂又增加了电池成本，并需要有复杂自动化，与将纸隔膜插入蓄电池中所要求自动化差不多。利用挥发性有机溶剂是很不理想的，因为涉及健康(例如毒性)、安全(例如可燃性)以及涉及避免环境污染的困难及费用等问题。某些溶剂如果不全脱出，也会有害电池性能。

发明概述

- 15 因此希望能够提供一种改良方法，不需折叠操作就可在蓄电池内安装隔膜来制作蓄电池，克服以上列举的有关采用常规纸隔膜及聚苯乙烯隔膜的各种问题。此外，也应希望能够提供容积效率提高、穿越隔膜的溶剂传递特性改善及穿越隔膜的离子传导特性改善了的蓄电池。

- 20 我们现发现，通过在电极表面上涂敷分散在极性溶剂中包括聚合物或凝胶的一种涂料组合物，并使所涂组合物中的材料固化，直接在其电极上形成隔膜的蓄电池，上述目的均可达到，以上所列举的纸隔膜的缺点也均可克服。

- 25 因此第一方面，本发明提供一种蓄电池，该蓄电池包括第一及第二电极、一种碱电解液及安放在这些电极间的一种离子传导隔膜，此隔膜是通过将一种涂料组合物涂在电极中至少一个电极表面上并使包含在该涂料组合物中的材料固化而形成的，该涂料组合物包括分散在极性溶剂中的一种凝胶或聚合物。

- 30 第二方面的本发明提供构成碱性蓄电池中隔膜的一种方法，包括：

将一种液体含水涂料组合物涂在一支电极表面上；并
固化在所述电极表面上的该涂料组合物，以形成一层隔膜。

附图简述

通过参考附图会对本发明有进一步的理解，其中：

图 1-3 说明在阴极表面上涂敷一种涂料组合物并使其固化，直接在此阴极上构成隔膜的一种方法。

- 5 图 4 说明在碱性蓄电池的阴极表面上涂敷涂料组合物的另一种设备。

优选实施方案说明

- 10 本发明包括具有直接在其一电极上成型隔膜的蓄电池，隔膜成型是通过在该电极表面上涂敷一种极性溶剂基的涂料组合物，诸如一种含水涂料组合物，并使该涂料组合物固化的方法。虽然本发明是主要用圆筒形蓄电池来描述的，但它并不局限于圆筒形蓄电池，也可用于其它不同形状的蓄电池。

- 15 术语“基于极性溶剂的涂料组合物”指的是可用液体涂敷技术涂敷表面的组合物，其中组合物的溶剂部分主要由极性分子组成。极性溶剂的实例包括水、醇、及硫酸。一般说来，此后均用含水涂料组合物来描述本发明，应当理解的是，也可按照本发明采用其它极性溶剂。

- 20 本方法涉及利用任何哪种常规涂料涂敷技术，包括但不限于离心浇铸，转盘旋涂，喷涂，薄壳(中空)模塑，静电喷涂及热成型。其它可用涂敷技术包括，倒置密封外壳喷涂，即其中将涂料组合物垂直向上地喷进含阴极的倒置蓄电池密封外壳内；浸涂，即其中向含阴极的蓄电池密封外壳内充灌涂料，随后将过剩涂料从该蓄电池密封外壳倾倒出来；衬垫涂敷(pad coating)，即其中用涂料组合物浸涂在可膨胀圆筒形衬垫上，并挤压阴极内表面，将涂料组合物传送到阴极表面；刷涂；辊涂；缝口模头挤涂，其中将涂料组合物通过挤压模具涂于阴极表面上；真空成型；吹塑成型；及原位倾注凝胶化，其中将凝胶前体倾注入阴极，然后将成型塞插入阴极中，接着快速进行固化，或这这些方法的组合。目前优选涂敷操作方法包括冲头成型、离心浇铸、及喷涂。因此，隔膜优选应与在其上成型的电极表面是基本连续接触的。
- 25 30

图 1-3 说明将涂料组合物涂敷于阴极内表面的冲头成型方法。如图 1 所示，将该涂料组合物 10 引入有阴极 14 的蓄电池 12 的底

部。然后，如图2所示，将成型冲头16引入阴极，使涂料组合物在冲头与阴极内表面间向上流动。在该涂料组合物固化或硬化之后，从蓄电池12中取出冲头16，就留下在阴极上直接成型的隔膜18。

5 图4示出了另一种成型冲头20，其内有一内导管或内腔22，其下端有一出口24。先将该成型冲头20插入内有如图4所示阴极14的蓄电池12中。然后，将涂料组合物由出口24经导管22引至该蓄电池的底部。该涂料组合物流过冲头，进入蓄电池底部，并向上进入冲头与阴极14内表面间的环形空间。

10 该冲头成型方法被认为有几个潜在优点。首先，所成型的隔膜18的形状可通过控制冲头及阴极内径的尺寸加以控制。温度、粘度、及加在液体涂料中固粒的变化都是允许的。这样就允许对涂料组合物进行精制，而不改变其使用方法。该冲头设计允许对隔膜形状加以调整，使其操作特性改善。例如，可对冲头边缘倒角，减少隔膜中的应力产生源(stress risers)。此外，也可改变薄膜不同位置的厚度。这种冲头的几何形状允许将涂料组合物精确地涂在阴极板(cathode shelf)26的顶部、沿侧面28及密封外壳的底面。对由冲头成型构成的阳极体积可控制得比常规有折纸隔膜的电池的精确很多。这种冲头成型方法非常适合于连续自动化生产。

20 在阴极内表面涂敷涂料组合物的另一种理想方法是离心浇铸或旋涂法。这种方法就是先将涂料组合物引入到放在阴极杯圆筒形密封外壳内并整体与其连接的阴极杯中。然后，以高速旋转阴极杯及圆筒形密封外壳，或在引入这种材料时该阴极杯及圆筒形密封外壳可以是正在高速旋转的。由于阴极旋转，物料就可沿阴极内表面向上流动，并原位固化或凝固。其中放有阴极的圆筒形密封外壳的旋转轴可在纵轴及横轴之间呈任一角度，并包括纵轴及横轴。这种密封外壳可以是倒置的，这样重力加速度有助于涂料组合物流出密封外壳。

30 据认为，离心浇铸有若干优点，包括甚至可涂敷在阴极内表面，而不论这种阴极表面不规则性如何，充填阴极表面中诸如在阴极成型过程中阴极材料剥落的空穴，并能提供固定或预定隔膜材料的体积。这种离心浇铸方法能容忍从阴极成型留下来的阴极材料的

松散微粒。离心浇铸或旋涂的另一个优点在于这种隔膜的内表面可以非常平滑。

另一种对阴极内表面涂敷涂料组合物的最好方法是喷涂。用这种方法，将液体隔膜涂料组合物喷雾到阴极表面上，并原位进行固
5 化或凝固。这种喷涂方法的主要优点是其机械简单。

含水隔膜涂料组合物可以是一种水溶液、凝胶、分散体、淤浆、或其组合，它们能以液体形式采用液体涂料涂敷技术进行涂敷，并可在阴极表面上直接固化形成隔膜。涂料组合物的固化指的是任何一种诸如干燥、固化、凝胶化、交联、聚合及凝固（即热固
10 化）等或其组合的方法，它们在电池生产及有效使用期间，都能在电极间形成稳定的，允许进行离子传递并附着于阴极上的电绝缘屏蔽。

这种固化涂层优选厚度在 540 微米（0.020 英寸）以下，更优选厚度在 130 微米（0.005 英寸）以下，较薄的涂层对使阳极筐容积
15 最大化是所希望的。这种隔膜涂料组合物优选可消除或充填阴极上任何不规则的表面，和优选地是具有可控的厚度，包括均匀和可变的厚度。

原位成型隔膜方法的优点在于，隔膜可与其上成型隔膜的电极表面接触紧密和完全，即该隔膜与其上成型了隔膜的电极表面的接
20 触是基本连续的。这就与纸隔膜显著不同，纸隔膜通常具有很大的未与相邻电极表面接触的区域。原位成型的隔膜，改善了接触，增强了离子传递性能，并提高了电池的性能。这种原位形成的隔膜，可制造得比纸隔膜的更薄，从而占据空间也比纸隔膜的更小，使蓄电池中有更多空间供给电极材料，因此改善了蓄电池的性能。例
25 如，这种原位成型的隔膜可用于构成其中隔膜占据电池容积不足 10% 的蓄电池。

这种固化或凝固的隔膜在机械上应该是韧性的，能耐受机械冲击和一旦固化后也不易破裂或损坏。所得隔膜也应该显示有足够的抗撕裂强度，防止阴极环、阴极-密封外壳分界面，或阳极表面之
30 间沿裂口撕破。这种隔膜涂料组合物在放电期间也应该固化或凝固形成隔膜，该隔膜具有足够的弹性，足以承受阴极尺寸至少 25% 的膨胀，也不致撕裂或与电极剥离。这种隔膜也应有足够耐穿透性，

阻止锌树枝状晶体穿透，并不会构成如纸隔膜那样形成锌树枝状晶体的途径。这种隔膜的耐压强度应足以在放电阳极与阴极间的全压缩下防止液体挤出。这种隔膜在 -20°C 至 71°C 的整个操作温度范围内，应保持有效的机械性能，而在 -40°C 至 85°C 的机械损伤温度下，也能保持有效的机械性能。

这种隔膜对电解质溶液，甚至在压缩和在阳极或阴极干透(dry out)时，也应该呈现高的保持性，即该隔膜在电池放电期间干透时应是最后的组分。在45%氢氧化钾的存在下，该隔膜必须保持外型尺寸稳定，而在水或氢氧化钾的存在下它不会膨胀或收缩，并保持机械完整性。此外，该隔膜优选应该粘附于模铸环，并触及模铸电极。该隔膜优选也应该粘附于杆形、环形、条带形、垫圈形、及其它形状的电极表面。

除上述机械要求之外，这种隔膜还应该呈现某些电特性。首先，这种隔膜不应是导电的，即它应该对阳极与阴极间起电绝缘体的作用。该隔膜应该保持电绝缘特性超过蓄电池的预计寿命，至少约5年。这种隔膜也应该呈现高离子传导率，达到或超过在阳极/隔膜界面上的阳极羟基离子的通量密度，并达到或超过在阴极/隔膜分界面阴极上的羟基离子的通量密度，即这种隔膜不应是速率限制的。该隔膜还应具有表面对表面的离子传导途径，甚至在部分脱了水的情况下也有。

这种隔膜还应呈现某些化学性能。首先，这种隔膜在45%氢氧化钾的溶液中必须是化学稳定的或惰性的(即不能离解)。这种隔膜在高达2伏特的电位差下也应是化学稳定的。这种隔膜还应呈现高的透气性。为防止有利于氧化锌沉淀的局部条件，隔膜应呈现良好的耐短路性能。该隔膜必须在阴极电势下不造成对镀镍钢的腐蚀，它应该呈现最弱的对电解液与水的永久键合。这种隔膜还应耐受蓄电池结构中所用金属造成的催化分解。

水和离子传递特性也是一个重要因素。水应该易于扩散通过该隔膜，从而可由低的浓度梯度导致高的扩散速率。弱扩散会造成在严重漏电下的电池极化。这种隔膜必须传送羟基离子通过阴极至阳极，并必须传送钾离子通过阳极至阴极。离子传递的途径多少会有些弯曲。在氢氧化钾中羟基离子的适宜传递数是0.73。钾离子的水

合数应该约 1-2。这种隔膜应起到防止电极材料从阴极至阳极和从阳极至阴极移动的屏障作用。最好这种涂料组合物应具备可调整传递特性的能力。

5 本发明涂料组合物可固化或凝固，形成一种含水凝胶隔膜，其溶剂含量在 50 重量%以上，优选在 90 重量%以上。这样高的溶剂含量可使隔膜起到电解液容器作用。

据认为，各种不同的含水凝胶及聚合物分散体都可加以配制，使之达到所要求的隔膜特征。已发现适合于在阴极表面上直接成型为隔膜的涂料组合物的实例包括压制凝胶(seamless gels)，如包括 κ -角叉菜胶(kappa-carrageenan)、羟乙基纤维素、以及 κ -角叉菜胶与羟乙基纤维素的混合物。其它适宜的组合物可包括 λ -或 ι -角叉菜胶、其它羟烷基纤维素诸如羟甲基及/或羟丙基纤维素、以及其组合。例如，在用水铸塑如 2-5 重量%的薄膜时， κ -角叉菜胶可形成一种高强度的薄膜。用乙烯砜交联的羟乙基纤维素构成一种离子传导率很高的强凝胶。但是，由 κ 角叉菜胶单独形成的隔膜不及所应希望那样的强度，而且由羟乙基纤维素单独铸塑的隔膜呈现的收缩率，一般都超过对 AAA 及大号电池所应要求的，但对小号的电池是可接受的。其它可用的涂料组合物包括含聚乙烯吡咯烷酮的含水组合物，诸如由角叉菜胶(例如 κ -、 λ 及/或 ι -角叉菜胶)及聚乙烯吡咯烷酮组成的组合物。

现已发现，含 κ -角叉菜胶与羟乙基纤维素的混合物的隔膜涂料组合物，是能够形成离子传导率很高且强度与收缩特性都突出的隔膜的。因此、可采用两种不同聚合物的混合物来构成能用于原位成型综合性能突出的隔膜的一种组合物。

25 κ -角叉菜胶是一种自然形成的海生胶体。更准确地说， κ -角叉菜胶是一种藻类中形成的硫酸藻胶(一种多糖)。作为隔膜的 κ -角叉菜胶的潜在优点主要在于，它是一种低温可热成型的热塑凝胶，优选具有 71 °C 以上的熔点。其它潜在优点在于它无毒，水可溶，成本极低，并且市场易提供。按该组合物重计，这种隔膜可由一种含约 1-10 重量%，最好 2-5 重量%的涂料组合物铸造。但是，也可用较高及较低的浓度。

- 羟乙基纤维素是一种非离子的，水溶性的纤维素醚。羟乙基纤维素作为蓄电池隔膜材料的潜在优点在于，它是水可溶、成本低、能大批供应，并可进行化学交联(例如用二乙烯基砒)，还可与其它水基聚合物配伍。可将能用于成型蓄电池隔膜的适宜隔膜涂料组合物制成在水中有5重量%的羟乙基纤维素的混合物，不过更高及更低的浓度也可以。最好将二乙烯基砒交联剂加至该涂料组合物中，羟乙基纤维素量约0.05-2重量%，最好约0.10-1重量%。一般说来，较高量的交联剂会使隔膜电阻更高及强度更大，却会造成离子传导率损失。
- 10 已经发现适合于在阴极表面上直接制备隔膜的另一种材料是纤维素纤维胶。纤维素纤维胶是一种粘性液体，由含纤维素/黄原酸酯络合物溶液的浓缩碱水溶液组成。它可在稀硫酸(例如，10%)中胶凝，形成再生纤维素。纤维素纤维胶的潜在优点在于，它是水可溶、成本低、对浓碱稳定，并在碱性蓄电池中达到已有性能的记录。
- 15 隔膜可以由含约5重量%的纤维素/黄原酸酯络合物的溶液铸成，不过也可使用更高及更低的浓度。
- 能用于制备可将其涂敷于阴极上形成一种隔膜的涂料组合物的其它材料的实例，包括可将其制备成含水分散体的各种合成聚合物。实例包括纤维素、聚氨基甲酸乙酯、丙烯酸类聚合物、聚酯
- 20 酸乙烯酯、及环氧聚合物的各种含水分散体；和在极性有机溶剂诸如N-甲基吗啉氧化物中的纤维素的各种分散体。
- 这类涂料组合物可以并通常最好含纤维，诸如木浆、聚烯烃、纤维素、棉、人造丝、硼、碳化硼、氮化硼、碳、硅酸铝、及/或熔凝硅石纤维。聚烯烃纤维包括各种卤化的聚烯烃纤维，诸如由氯化聚丙烯制备的聚烯烃纤维。
- 25 在这种组合物中纤维量最好约为这种组合物中聚合物或凝胶材料重量的3-50%，更优选约3-20%。包括各种纤维是为了构成实际屏蔽的整体，以及加强及结构强化这种隔膜。
- 特别优选的涂料组合物是包括κ-角叉菜胶、羟乙基纤维素、
- 30 及纤维素纤维的那些涂料组合物。羟乙基纤维素、κ-角叉菜胶、及纤维素纤维优选被分散在水中，形成该隔膜的涂料组合物。羟乙基纤维素对κ-角叉菜胶的重量比优选在约1:3至3:1，更优选约

1:1 至 3:1 的范围, 不过也可使用更高及更低的比例。在这种涂料组合物中, 羟乙基纤维素及 κ -角叉菜胶的数量可变化很大, 但一般约 1-10 重量%, 不过也可使用更高及更低的浓度。

所述交键剂诸如二乙烯基砒的用量可多达该组合物重量约 2 重量%。另一种可用的适宜交联剂是三羟甲基氰尿酸酯, 可由美国氰胺公司 (American Cyanamid) 大批供应, 其销售注册商标为 CYMEL®。操作中该涂料组合物优选一种含 50 重量%以上的溶剂。

在一组优选实施方案中, 该涂料组合物是一种聚合物分散体, 包括在水中的羟乙基纤维素及含约该组合物重量的 0.05-2%的二乙烯基砒交联剂。

在另一组优选实施例, 该涂料组合物是一种聚合物分散体, 包括 κ -角叉菜胶、 λ -角叉菜胶、 ι -角叉菜胶、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、或其组合。

还有另一组优选实施例, 其中该涂料组合物是由 κ -角叉菜胶、羟乙基纤维素、二乙烯基砒交联剂组成, 羟乙基纤维素对 κ -角叉菜胶的重量比约 1:3 至 3:1, 交联剂量约为该组合物重量的 0.05-2%。更优选 κ -角叉菜胶与羟乙基纤维素的在该涂料组合物中的数量为约 1-10 重量%。优选地是, 该涂料组合物还含有约为该组合物重量的 3-50 重量%的纤维素。

现参考下述非限制的实例, 对本发明作更进一步的说明。

实施例

功能蓄电池的制造

制备三批隔膜涂料组合物母料。第一批涂料组合物为水中含 5 重量% κ -角叉菜胶。第二批涂料组合物为水中含 5 重量%羟乙基纤维素与 1 重量%的氢氧化钾。第三批涂料组合物是 3:1 的 κ -角叉菜胶母料与羟乙基纤维素母料的一种混合物。将该 κ -角叉菜胶和 κ -角叉菜胶/羟乙基纤维素混合物加热至 90℃ 以上, 使该 κ -角叉菜胶融化, 并在双筒热水器中保持其在 90℃ 至 100℃ 之间。制作一个其直径比 D 电池阴极内径小 40 密耳的不锈钢冲头。将该冲头或心轴固定在一台立式铣床上的弹性夹头上。在机器台架上安放一 V 形槽板, 使之 D 电池夹在该 V 形槽板中时, 冲头的中心线对准电池中心成直线。固定该机器上的心轴挡, 使该冲头停在密封外壳底部

以上约 1.6 毫米(1/16 英寸)位置。由于这样的结构, 使该成型的隔膜在阴极表面上厚度达到 0.5 毫米(0.020 英寸), 而在底部厚度 1.6 毫米(0.062 英寸)。该隔膜实际上比这个还薄得更多。但是, 优选的是, 在试验研究期间要使隔膜比所需要的更厚, 以补偿例如任一模具不准确度、阴极粒子截留、液体隔膜中的气泡等。用 κ 角叉莱胶涂料组合物和用 κ -角叉莱胶 / 羟乙基纤维素混合物, 通过向电池中充填液体隔膜涂料组合物至顶部, 并下降冲头进入阴极, 在电池中成型隔膜。在冲头进入阴极时, 过剩液体流出。在该隔膜材料固化或凝固的后, 取出冲头。对于羟乙基纤维素配方的情况, 在倾注材料进入阴极之前, 加入乙烯砜交联剂, 并加以混合。对各电池都实行两次充填及冲头成型的过程, 以便填满例如由气泡或隔膜材料流不匀等引起的所有空穴。加入阳极糊充填电池至阴极顶部, 并将集电极组合件装在电池上。

用 κ 角叉莱胶隔膜材料成型九节电池。所有电池初电压为 1.51-1.64 伏特。用七节功能电池进行 71 °C 贮藏期限测试。两节电池在 71 °C 下存储 5 周空载电压(OCV)在 1.2 伏以上。

4 节电池用 κ -角叉莱胶 / 羟乙基纤维素混合物制造。两节电池初电压在 1.5 伏以上。另两节电池电压不到 1.2。

根据这些试验, 可以确定, 由 κ -角叉莱胶涂料组合物及 κ -角叉莱胶 / 羟乙基纤维素涂料组合物制作的蓄电池隔膜可用于碱性蓄电池。这些试验也说明成型该隔膜的冲头模制工艺是可操作的。

AA 蓄电池的制造

AA 碱性蓄电池制备如下。配制水中有 5 重量%的 κ -角叉莱胶溶液。将 κ -角叉莱胶的溶液保持于 90 °C 的热水浴中。将该 κ -角叉莱胶溶液灌注至带皮下注射器针头的大注射器中。将该 κ -角叉莱胶涂料组合物注入到内放有阴极的 AA 密封外壳的底部。用 κ -角叉莱胶涂料组合物充填到内放有阴极的密封外壳的顶部。这样可免去对 κ -角叉莱胶数量精确计量的必要。在该模制过程中, 允许过剩量溢出该密封外壳的顶部。紧接着在注入 κ -角叉莱胶之后, 将成型冲头下放进入阴极, 并使 κ -角叉莱胶涂料组合物流到冲头外表面与阴极内表面之间。在该涂料组合物固化后, 提起冲头, 并从冲头上取出阴极。除去阴极板以上区域过剩量的 κ -角叉莱胶材料。

将阳极糊注入其上具有直接成型的隔膜的阴极中，并将集电机组件安放在密封外壳上，用小的手动压机将其压到位。在制造之后并在此后很短时间之内测试这些电池的空载电压。对这些电池进行 71℃储存期限测试，和进行 71℃及 0.8 伏特下的局部后放电 (post-partial discharge) (PPD) 测试。将阳极糊加至衬有普通纸隔膜的阴极中，并通过按压集电机组件到位，作为对照。

用 κ-角叉菜胶隔膜制成 103 组操作电池。所有 κ-角叉菜胶隔膜都用这种冲头成型方法制造。试验证明，用对阴极表面涂敷一种涂料组合物并使之固化方法来制作隔膜，是能够用来制造操作蓄电池的。

具有 κ-角叉菜胶 / 羟乙基纤维素混合物隔膜的碱蓄电池的制造

制备两批母料，包括第一批为水中含 5% κ-角叉菜胶，和第二批为水中含 5% 羟乙基纤维素 (二者均按重量计)。添加固体氢氧化钾，提高羟乙基纤维素母料的 pH 到 12。按三份含 κ-角叉菜胶的组合物对一份含羟乙基纤维素的组合物的比例来混合母料。按照上述方法制备 AA 蓄电池。60 组操作电池是用 κ-角叉菜胶 / 羟乙基纤维素混合物隔膜制成，50 组对照蓄电池是用普通纸隔膜制成。对于含 κ-角叉菜胶 / 羟乙基纤维素隔膜的蓄电池，其空载电压与普通含纸隔膜的电池相差不大。三组含冲头模铸的 κ-角叉菜胶 / 羟乙基纤维素隔膜的电池持续运行 8 周，其最后平均空载电压读数为 1.236 伏。其余的蓄电池运行 2 至 3 周后均失灵。这些结果说明，用对阴极表面涂敷一种涂料组合物并使之固化的方法成型的隔膜，可以成功地制备碱性蓄电池。

离心浇铸的隔膜

κ-角叉菜胶 / 羟乙基纤维素的如上所述的一种混合物，可成功地用离心方法对圆筒形 AA 碱电池的阴极内表面进行浇铸。将此 AA 电池插入支撑夹具中，该支撑夹具被固定在直流电动机的输出轴上并沿与水平呈约 20 度轴旋转。该转轴与圆筒形电池的纵轴一致。用如前所述的注射器，将含 κ-角叉菜胶及羟乙基纤维素的涂料组合物注入阴极。然后迅速加快电池转动至 2500 转 / 分，并保持此速度约 2 分钟，使液体向上流至阴极的侧面，并使之固化或固定。为避免计量注入电池的液体量的困难，可使液体充过满电池。在旋

- 转操作中，过剩量液体会从容器顶部溢出。在隔膜固定后，从旋转夹具上取下阴极，并加入补加氢氧化钾。然后，将阳极糊与此补加的氢氧化钾同时加入，并安装集电极。用这种离心浇铸方法制成 11 组操作电池。此试验说明，离心浇铸能够有效地用于涂敷涂料组合物到阴极表面上，在其上直接成型隔膜。
- 5

聚醋酸乙烯酯隔膜

用聚醋酸乙烯酯含水分散体，重复上述离心铸造过程。用聚醋酸乙烯酯薄膜制成三组操作电池。

用含固体纤维素纤维的隔膜涂料组合物制造电池

- 10 一种在 90 °C 下配制的水中有 5 重量%的 κ -角叉菜胶的母料。配制在 1 重量%氢氧化钾中有 5%羟乙基纤维素重的母料。在 90 °C 下按 3:1 比例对 κ -角叉菜胶组合物与羟乙基纤维素组合物进行混合。向此混合物中加入 15 重量%的纤维素纤维。如上所述，采用冲头成型方法，制备由含 κ -角叉菜胶组合物/羟乙基纤维素/纤维素纤维的涂料组合物成型的隔膜的 AA 电池。用这种 κ -角叉菜胶/羟乙基纤维素/纤维素纤维混合物制成 77 组操作电池。十组经受 71°C 存放试验 8 周后的蓄电池中有 9 组是可操作的，而五组经受 0.8 伏特 PPD 试验中有 4 组是可操作的。
- 15

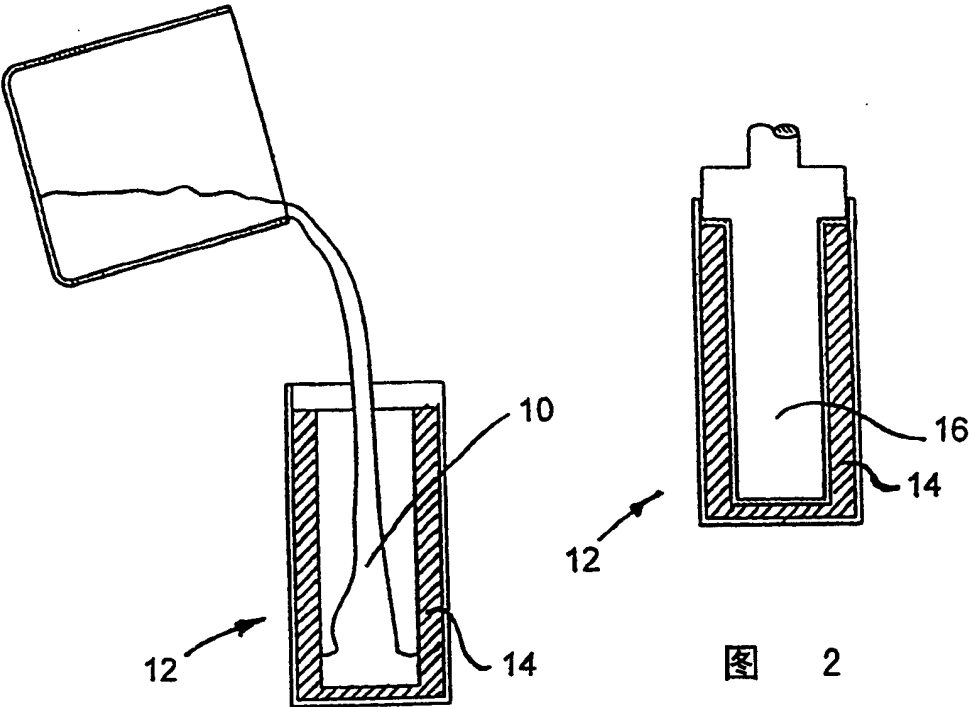


图 1

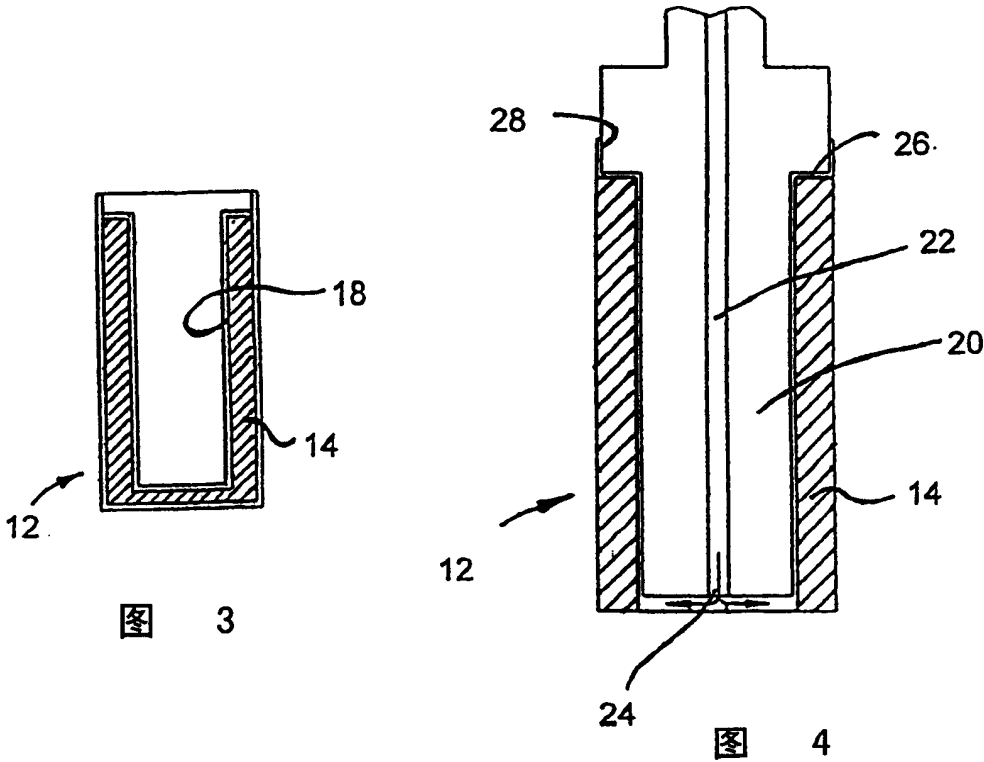


图 3

图 4