

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480016898.6

[43] 公开日 2006年7月19日

[11] 公开号 CN 1806354A

[22] 申请日 2004.6.16

[21] 申请号 200480016898.6

[30] 优先权

[32] 2003.6.17 [33] US [31] 60/479,540

[86] 国际申请 PCT/US2004/019112 2004.6.16

[87] 国际公布 WO2004/114442 英 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.16

[71] 申请人 吉列公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 詹姆斯·科斯坦佐 林立凡

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

电池的阳极

[57] 摘要

一种包含锌颗粒的阳极，其中至少约 30% 重量的锌颗粒为球形。

1. 一种包含锌颗粒的阳极，其中至少约 50%重量的锌颗粒为球形，每个球形锌颗粒的纵横比为约 1.0~2.0，其中该纵横比等于锌颗粒的最长轴与该最长轴的平均中垂线的比。
2. 根据权利要求 1 的阳极，其中至少约 60%重量的锌颗粒为球形。
3. 根据权利要求 2 的阳极，其中至少约 70%重量的锌颗粒为球形。
4. 根据权利要求 3 的阳极，其中至少约 80%重量的锌颗粒为球形。
5. 根据权利要求 4 的阳极，其中至少约 90%重量的锌颗粒为球形。
6. 根据权利要求 5 的阳极，其中至少约 95%重量的锌颗粒为球形。
7. 根据权利要求 1 的阳极，其中所述锌颗粒包括含有一种或多种选自下列组分的锌合金：铝，铋，钙，镓，铟，锂，镁，铅，及锡。
8. 一种电池，其包括：
外壳；
电解液；
外壳内的阴极；及
外壳内的阳极，其中该阳极包含锌颗粒，且至少约 50%重量的锌颗粒为球形，每个球形锌颗粒的纵横比为约 1.0~2.0，该纵横比等于锌颗粒的最长轴与该最长轴的平均中垂线的比。
9. 根据权利要求 8 的电池，其中至少约 60%重量的锌颗粒为球形。
10. 根据权利要求 9 的电池，其中至少约 80%重量的锌颗粒为球形。
11. 根据权利要求 10 的电池，其中至少约 95%重量的锌颗粒为球形。
12. 根据权利要求 8 的电池，其中该锌颗粒包括含有一种或多种选自下列组分的锌合金：铝，铋，钙，镓，铟，锂，镁，铅，及锡。
13. 根据权利要求 8 的电池，其中该阴极包含 MnO_2 。
14. 根据权利要求 8 的电池，其中该外壳为棱形的。
15. 根据权利要求 8 的电池，其中该电解液是碱性的。
16. 根据权利要求 15 的电池，其中该电池包括 AA 型电池。
17. 根据权利要求 15 的电池，其中该电池包括 AAA 型电池。
18. 根据权利要求 15 的电池，其中该电池包括 C 或 D 型电池。
19. 一种制备锌颗粒的方法，包括在氧小于约 1%的气氛中离心雾化熔

融的锌，得到锌颗粒，其中至少约 30%重量的锌颗粒为球形，每个球形锌颗粒的纵横比为约 1.0~2.0,该纵横比等于锌颗粒的最长轴与该最长轴的平均中垂线的比。

5 20. 根据权利要求 19 的方法，其中所述熔融锌在氧小于约 0.7%的气氛中进行离心雾化。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中所述熔融锌在氧小于约 0.5%的气氛中进行离心雾化。

22. 根据权利要求 21 的方法，其中所述熔融锌在氧小于约 0.3%的气氛中进行离心雾化。

10 23. 根据权利要求 22 的方法，其中所述熔融锌在氧小于约 0.1%的气氛中进行离心雾化。

24. 根据权利要求 19 的方法，还包括将锌颗粒加到阳极中。

25. 一种制备电池的方法，该方法包括：

15 (a)在氧小于约 1%的气氛中离心雾化熔融的锌，该离心雾化得到锌颗粒，其中至少约 30%重量的锌颗粒为球形，每个球形锌颗粒的纵横比为约 1.0~2.0，且该纵横比等于锌颗粒的最长轴与该最长轴的平均中垂线的比；

(b)将锌颗粒加到阳极中；及

(c)将该阳极和阴极装到电池外壳中。

电池的阳极

相关申请的交叉引用

本申请要求 2003 年 6 月 17 日提交的美国临时申请第 60/479540 号的优先权，该临时申请全部引入本文作为参考。

技术领域

本发明涉及电池。

背景技术

电池如碱性原电池常用作电源。一般地，电池包括负极(通常称为阳极)和正极(通常称为阴极)。阳极包含可被氧化的活性物质(例如锌颗粒); 阴极包含可被还原的活性物质(例如二氧化锰)。阳极活性物质能够还原阴极活性物质。为了防止阳极材料与阴极材料的直接反应，阳极和阴极通过隔板而彼此电绝缘。

当电池用作诸如移动电话等装置的电源时，令阳极和阴极电接触，使得电子流过装置，并允许氧化和还原反应各自发生，以提供电力。与阳极和阴极接触的电解液包含流经电极之间的隔板的离子，以维持放电期间整个电池的电荷平衡。

发明内容

总体上，本发明涉及其阳极包含球形锌颗粒的电池。

一方面，本发明的特征在于包含锌颗粒的阳极。至少约 50%重量的锌颗粒(例如，至少约 60%，至少约 70%，至少约 80%，至少约 90%，或者至少约 95%重量的锌颗粒)为球形。在一些实施方案中，锌颗粒是锌与铝、铋、钙、镓、铟、锂、镁、铅、锡或其组合的合金。

另一方面，本发明的特征在于具有外壳以及该外壳内的阴极和阳极的电池。阳极包含球形的锌颗粒。在一些实施方案中，该电池为碱性电池。在某些实施方案中，该电池为 AA 型电池，AAA 型电池，C 型电池，或者 D 型

电池。

另一方面，本发明的特征在于制备锌颗粒的方法。该方法包括在氧小于约 1%(例如氧小于约 0.7%，小于约 0.5%，小于约 0.3%，小于约 0.1%)的气氛中离心雾化熔融锌，制得锌颗粒。至少约 30%重量的锌颗粒(例如至少约 50%重量，至少约 70%重量的锌颗粒)为球形。该方法还可以包括将锌颗粒加到阳极中。电池可通过将阳极和阴极装入电池外壳中来制备。

通过说明书和附图以及权利要求书，更容易看出本发明的其它特征和优点。

附图说明

图 1 是电池的实施方案之一的侧视图。

图 2 是离心雾化装置的示意图。

图 3 和 3A 分别是电池的另一实施方案的透视图。

图 3B 是图 3 和 3A 的电池的截面图。

具体实施方式

参照图 1，电池 10 包括阴极 12，阳极 14，隔板 16，及圆筒形外壳 18。电池 10 还包括集电体 20，密封件 22，及充当电池负极端子的负极金属顶盖 24。阴极 12 与外壳 18 接触，电池 10 的正极端子位于电池与负极端子相对的一端。碱性电解液分散于整个电池 10 中。电池 10 可以是例如 AA、AAA、C 或 D 型电池。

阳极 14 包含锌金属颗粒。阳极中至少约 30%重量的锌颗粒(例如阳极中至少约 40%，至少约 50%，至少约 60%，至少约 70%，至少约 80%，至少约 90%，或者至少约 95%重量的锌颗粒)为球形。本文中所使用的“球形”是指锌颗粒具有约 1.0~2.0 或者约 1.0~1.5(例如约 1.0~1.25)的纵横比。锌颗粒的纵横比可根据两种方法测定。根据第一种方法，锌颗粒的纵横比等于其伸长比(elongation ratio)的倒数(即 $1/(\text{伸长比})$)，其中所述伸长比是所测量到的锌颗粒直径与其垂直直径的最小比例。根据第二种方法，锌颗粒的纵横比等于锌颗粒的最长轴与该最长轴的平均中垂线的比。该测量可以利用锌颗粒的二维图像来进行。

优选球形锌颗粒具有约 100~约 300 μm 的平均粒径(根据 Sympatec 低角

度激光分析法测定)和约 1.4~约 1.8 的 σ 。优选球形锌颗粒具有约 50~250 cm²/克, 例如, 约 100~约 150 cm²/克的平均表面积(根据 B.E.T.分析法测定)。

球形锌颗粒可以是锌与铝、铋、钙、镓、铟、锂、镁、铅、锡或其组合的合金。

举例来说, 阳极 14 可以是锌凝胶, 其包含锌金属颗粒、一种或多种胶凝剂及少量的添加剂如产气抑制剂。另外, 部分电解质溶液分散于整个阳极中。

胶凝剂的实例包括聚丙烯酸, 聚丙烯腈, 接枝的淀粉材料(例如淀粉接枝的聚丙烯酸、淀粉接枝的聚丙烯腈), 聚丙烯酸的盐, 聚丙烯酸酯, 羧甲基纤维素, 羧甲基纤维素钠, 或者它们的组合。这种聚丙烯酸的实例是 Carbopol 940 和 934(得自 B.F. Goodrich)和 Polygel 4P(得自 3V), 接枝的淀粉材料的实例是 Waterlock A221(得自 Grain Processing Corporation, Muscatine, IA)。聚丙烯酸盐的实例是 Alcosorb G1(得自 Ciba Specialties)。阳极可以包含例如约 0.1~2%重量的胶凝剂。

产气抑制剂可以是无机材料如铋、锡、铅和铟。作为选择, 产气抑制剂也可以是有有机化合物, 如磷酸酯、离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。离子型表面活性剂的实例公开于例如 US 4777100 中, 该专利文献引入本文作为参考。

阴极 12 包含二氧化锰、碳颗粒和粘结剂。电解质溶液也分散于整个阴极 12 中。所提供的重量百分数的高低是在电解质溶液已经分散之后测定的。

二氧化锰可以是电解合成的 MnO₂(EMD), 也可以是化学合成的 MnO₂(CMD), 也可以是 EMD 和 CMD 的混合物。二氧化锰的销售商包括 Kerr McGee, Co. (Trona D); Chem Metals, Co., Tosoh; Delta Manganese; Mitsui Chemicals; 及 JMC。

碳颗粒可以是阴极中常用的任何碳颗粒。例如, 碳颗粒可以是石墨颗粒。石墨可以是合成或非合成的石墨, 也可以是合成与非合成的石墨的混合物。适宜的石墨颗粒可以得自例如 Brazilian Nacional de Grafite (Itapeceira, MG Brazil (MP-0702X))或者日本的 Chuetsu Graphite Works, Ltd.(Chuetsu grades WH-20A 和 WH-20AF)。举例来说, 阴极可以包含约 3~7%, 如约 4~6.5%重量的碳颗粒。

粘结剂的实例包括聚乙烯粉末, 聚丙烯酰胺, Portland 水泥, 及碳氟树

脂如 PVDF 和 PTFE。聚乙烯粘结剂的实例以商品名 Coathylene HA-1681 出售(得自 Hoechst)。阴极可以包含例如约 0.1%~1%重量的粘结剂。

阴极 12 可以包含其它添加剂。这些添加剂的实例参见 US 5342712, 该专利文献引入本文作为参考。阴极 12 可以包含例如约 0.2~2%重量的 TiO_2 。

隔板 16 可以具有电池隔板的任何常规结构。在一些实施方案中, 隔板 16 可用两层无纺、非膜材料形成, 一层沿着另一层的表面布置。为了使隔板 16 的体积最小化同时又提供有效的电池, 无纺、非膜材料的每一层可以具有每平方米约 54 克的基重(basis weight), 约 5.4 mil 的干燥时的厚度, 及约 10 mil 的湿润时的厚度。在这些实施方案中, 优选隔板在无纺、非膜材料层之间不包括膜材料层或胶粘剂层。通常, 这些层基本上不含填料如无机物颗粒。

在其它实施方案中, 隔板 16 包括与无纺材料结合的玻璃纸层。隔板还包括另一层无纺材料。玻璃纸层可以邻近阴极 12 或阳极 14。无纺材料包含例如约 78~82%重量的 PVA 和约 18~22%重量的人造丝及痕量的表面活性剂。这种无纺材料得自 PDM, 商品名为 PA25。

在一些实施方案中, 隔板 16 为其上层合了玻璃纸层(例如 300P002, 得自 UCB)的无纺材料(例如 PA25, 得自 PDM)。

分散于整个电池 10 中的电解液可以是电池中常用的任何电解液。该电解液可以是 KOH 或 NaOH 的水溶液。电解液可以包含例如约 20~50%重量溶解于 H_2O 中的碱金属类氢氧化物。电解液可以包含约 0~4%重量的氧化锌。

外壳 18 可以是碱性原电池中常用的任何外壳。外壳通常包括内金属壁和外部的非导电材料如可热收缩的塑料。可任选地在内壁与阴极 12 之间布置导电材料层。该层可沿着壁的内表面布置, 沿着阴极 12 的外周面布置, 或者沿着二者布置。该导电材料层可以由例如碳材料构成。这种材料包括 LB 1000(得自 Timcal), Eccocoat 257(得自 W. R. Grace & Co.), Electrodag 109(得自 Acheson Industries, Inc.), Electrodag 112(得自 Acheson), 及 EB0005(得自 Acheson)。举例来说, 施用导电层的方法参见加拿大专利第 1263697 号, 该专利引入本文作为参考。

集电体 20 由合适的金属如黄铜制成。密封件 22 可以由例如尼龙制成。

参照图 2, 球形锌颗粒可通过离心雾化法制备。在图 2 中, 离心雾化装置 110 包括炉子 112 和雾化室 114。雾化室保持低氧气氛(例如约 0.001~1.0% 的氧, 更优选小于约 0.5% 的氧)。雾化室 114 中的余下气体为惰性气体(如氩、

氮、氩)。例如，该雾化室可以包含约 0.01~0.50%的氧，余下的气体为氮气。

杯 116 放置在雾化室 114 内。杯 116 可由例如石墨制成，并且可以具有约 5~50 cm，例如，约 10~20 cm 的直径。杯 116 可以具有约 0.1~10 cm，例如，约 2~3 cm 的深度。马达 122 (例如 7.5 hp 的马达)与轴 133 相连，轴 133 进一步与杯 116 相连。

槽 118 将炉子 112 与漏斗 120 相连，漏斗 120 位于雾化室 114 的上部。

尽管未示出，但是该离心雾化装置 110 还可以包括其它部件，如布置在马达 122 与杯 116 之间的皮带轮系统。

在操作中，马达 122 驱动杯 116，使杯旋转。杯可以约 500~50000 rpm (例如，约 6000~8500 rpm)的转速旋转。

将锌和合金化组分加料于炉子 112 中，然后使锌和合金化组分熔化。熔融的合金可以包含约 1~5000 ppm(基于熔融金属质量)的合金化组分(例如铝、铋、钙、镓、铟、锂、镁、铅、锡或其组合)。合金化组分可以是约 100~500 ppm 的铋、铟和铅。合金化组分可以是约 100~500 ppm 的铋和铟。

一旦炉子中收集到足够量的熔融合金，该熔融的合金就沿着槽 118 向下移动至漏斗 120 中。漏斗 120 具有喷孔 124。当熔融合金通过喷孔 124 时，其形成最终与杯 116 接触的液流 126。可以按需要的熔体流速(即液流 126 的流速)制作喷孔 124 的尺寸。熔融金属的熔体流速为每小时约 10~20000 磅锌(例如每小时约 4000~7000 磅锌；每小时约 2450 磅锌；每小时约 3100 磅锌)。

当液流 126 接触杯 116 时，离心力使熔融的合金沿杯 116 横向展开，然后以熔滴的形式摆脱杯 116，接着冷却和固化，形成锌颗粒 128。部分所得的锌颗粒可以是球形的。一旦锌颗粒 128 形成，其可以通过传递装置 130 传递至筛分工序(例如，包括 60 目的筛子)。

实施例

可以根据下列方法制备包含球形锌颗粒的阳极浆料的实例(尽管锌颗粒的制备可以生产规模来进行，但是电解液凝胶的制备以及阳极浆料的制备均可以实验室和/或试验性规模来进行，并且需要按比例放大才能进行生产)。例如，可以将阳极浆料加到图 1 的电池中。

锌颗粒的制备

可以根据离心雾化法制备具有下列特征的锌颗粒，如上面的参照图 2 的说明：

表 1 - 锌颗粒的特征

	锌颗粒
颗粒直径@ d10	86.2 μm
颗粒直径@ d50	154 μm
颗粒直径@ d90	305 μm
BET 表面积	128 $\text{cm}^2/\text{克}$

锌粉末可以通过离心雾化装置，利用分别为 0.35%和 7750 rpm 的较恒定的氧含量和转速来制备。可以采用约 3100 磅/小时或者约 2450 磅/小时的熔体流速。雾化杯可以具有大约 6 英寸的直径。

电解液凝胶的制备

可以制备含量如下的电解液凝胶：

表 2 - 电解液凝胶的含量

组分	百分比
电解质	97.9%
C940	1.60%
Waterlock A221	0.50%

电解液凝胶可以制备如下：

1. 将 34.8% KOH 和 2.0% ZnO 于水中的电解液放置在混合器中，并开启混合器。
2. 将 C940(得自 Noveon, Inc.)和 Waterlock A221(得自 Grain Processing Corp.)胶凝剂逐步加到混合器中。
3. 约 3 分钟后关闭混合器。
4. 使所得凝胶水合至少 8 小时(优选 24 小时)。

阳极浆料的制备

可以制备组成如下的阳极浆料。

表 3 - 阳极浆料的含量

组分	含量
电解液凝胶	39.9%
球形锌(-60 目)	60.0%
乙酸铟(大约 41%In)	0.0286%(196 ppm, 基于 Zn 质量)
表面活性剂(RM510)(大约 4.0%于 H ₂ O)	0.0750%(50 ppm, 基于 Zn 质量)

阳极浆料可根据下列方法制备:

1. 将凝胶电解液加到容量为 1.5 升的双行星型混合器中。
2. 加入乙酸铟和表面活性剂溶液。
3. 提升至 28"(Hg)真空(即约 50 mm 绝对压力), 开动搅拌器(20 rpm), 并混合 6 分钟。
4. 关闭搅拌器并解除真空。
5. 开动搅拌器并在 15~30 内加入锌粉末。
6. 提升至 28"(Hg)真空, 开启搅拌器(20 rpm), 并混合 24 分钟。

球形锌颗粒还可以用于棱形电池的阳极。适宜的棱形电池参见 US 10/336475 和 US 10/336261, 二者均是于 2003 年 1 月 3 日提交的, 其内容引入本文作为参考。

参照图 3 至图 3B, 棱形电池 310 具有至少两个平行于电池纵轴的扁平的相对侧。电池 310 可以是平行六面体, 并优选为矩形。电池 310 具有外壳 312, 其由一对相对的大的扁平壁 313 和 315、一对相对的小的扁平壁 314 和 316、密闭端 318 和向相对的敞开端 320 界定。该电池还包括具有负极端板 322 的端盖组件 321。电池内含阳极 324, 阴极 326, 及隔板 328。阳极 324 呈包含球形锌颗粒和含水电解液的锌浆料的形式。

其它实施方案也包括在下面的权利要求书的范围内。

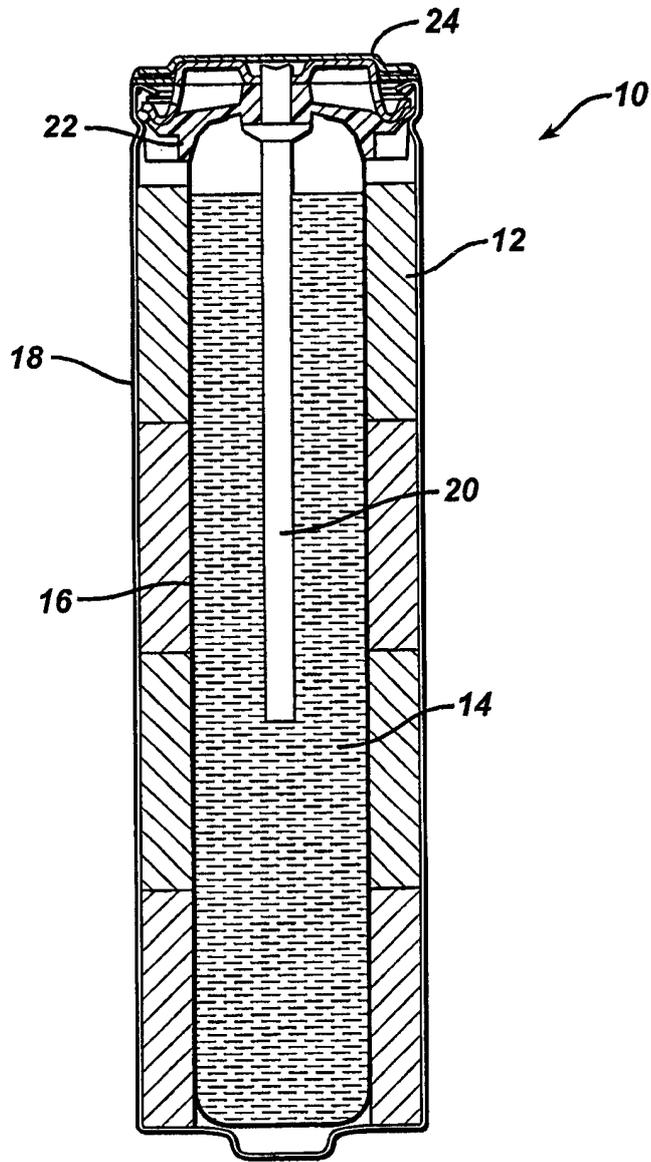


图 1

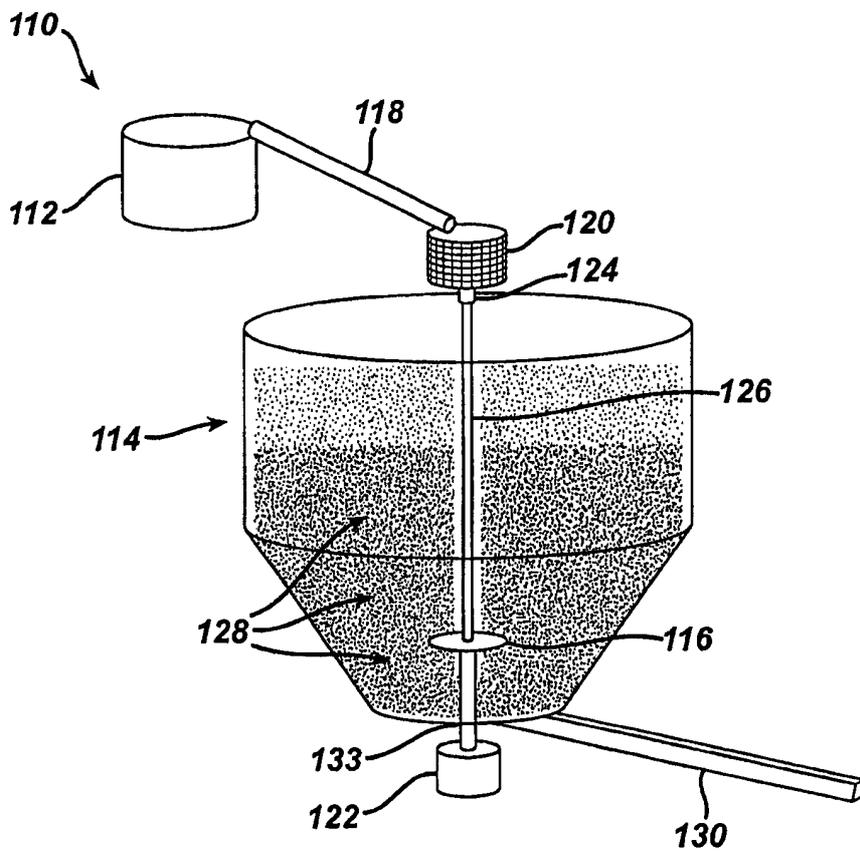


图 2

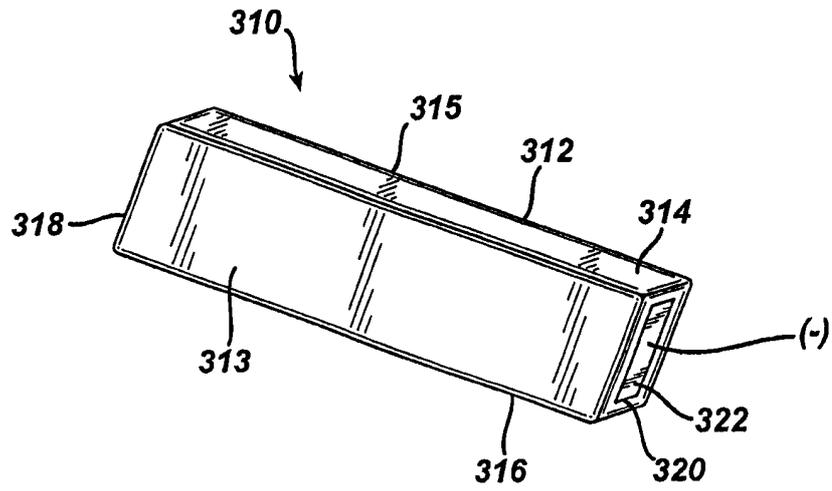


图 3

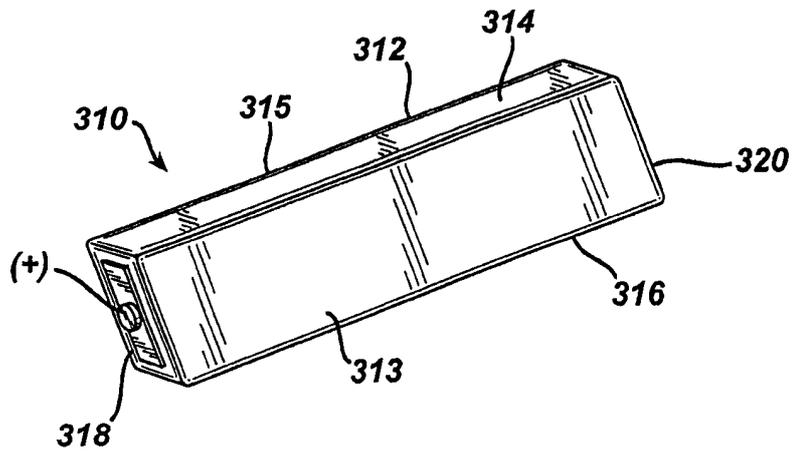


图 3A

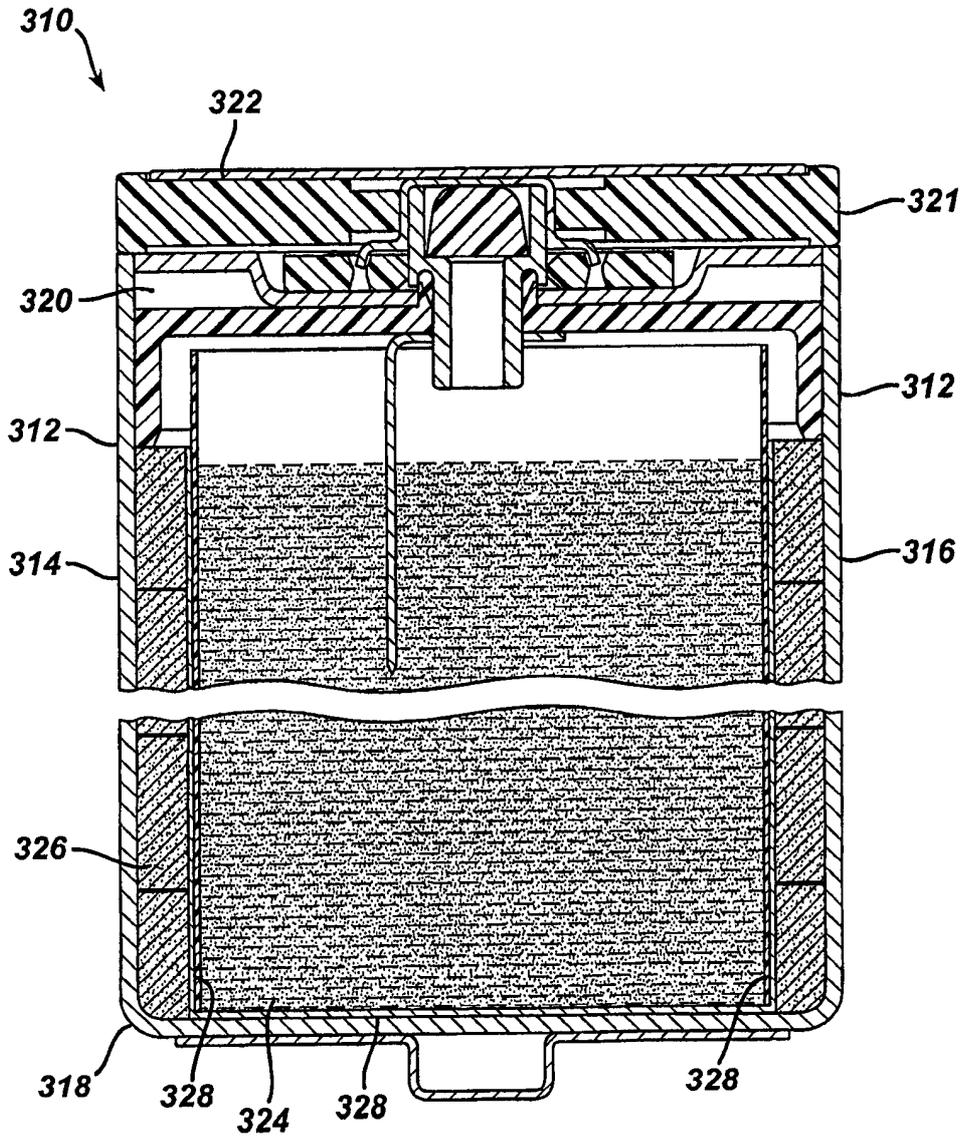


图 3B