

五、發明說明(1)

本發明係有關於一種使用鍍銻陽極杯之迷你鋅-空氣電池，其中陽極杯之銻層與電池之鋅電極接觸且其中鋅電極慣常所用的汞降至幾近零百分比(0%)。

使用鋅陽極之鹼性電化學電池，用作為相當高速率之電能源，在商業上之已變得很重要。鹼性電解質一通常是濃氫氧化鉀水溶液一是使這些電池有能力傳輸高速電能之主要因素；使用氯化鋅及／或氯化銨電解質之老式萊克蘭契(Leclanche)電池則無此能力。然而，誠如技術進展所常發生的事，電化學電池中有鹼之存在，好壞參半。例如。鹼會強烈地促進水與鋅反應而引起腐蝕。除非有方法控制此一反應，否則鹼性電池之可用壽命將短到不可接受。此外，由於鹼與鋅間之反應會釋出氫氣，因此還有電池會分解之危險。

在商用鹼性鋅電池中，鋅和鹼之間的反應已藉添加汞於電池中而被控制或降至可接受速度。不幸，最近已發現將汞放入環境中對人類健康以及其他型態之生命，都可能有害。雖然個別的電池只含有一點點的汞，但今日這麼大量的鋅鹼性電池在市面上出售，可能會在丟棄這些電池時，使相當大量之汞進入環境中。

美國專利第3,847,699號揭示一種鹼性鋅-二氧化錳電池；這種電池為達到可接受之貯存壽命所需之汞量，可藉由添加少量的環氧乙烷聚合物而降低。

美國專利第4,500,614號揭示一種鹼性電池；這種電池

五、發明說明(2)

之陽極是由鋅製成之合金粉與至少兩種選自包括鎳，銻及鉍之金屬汞齊化而製得。電池中加入這些金屬是為降低用以防止鋅在鹼性電解質中腐蝕所需之汞量，鋅腐蝕會產生氫氣進而使電解質漏出。

德國專利第1,086,309號揭示一種鹼性鋅電池；這種電池在電解質中加有銻化合物，及／或將銻金屬與精煉鋅作成合金，以保護鋅在酸性，中性或鹼性電解質中不被腐蝕。

日本公告案第1958-3204號(1958年4月26日公告)，詳述可將0.0001%至2.0%銻加至含有一種、二種或更多種金屬元素Fe, Cd, Cr, Pb, Ca, Hg, Bi, Sb, Al, Ag, Mg, Si, Ni, Mn等之純鋅基合金中，以形成具有高腐蝕抗性且適用於原電池之鋅合金。

日本未審查專利申請案第01-307161號係關於一種無汞鹼性電池，其中陰電極之集電極鍍有銻及／或鉛，這種鍍層可用任何方法(如電鍍)來提供。

從以上所見，鹼性電池製造商已投入相當大量的時間與金錢從事發展無汞電池。頭幾種採用無汞構造之電池是AA, C及D標準鹼性電池。這些電池有史以來每一個都使用最大量的汞，且係消費者所最常購買的大小及種類。因此，將這些電池中的汞除去，是大量降低目前舊電池丟掉時進入一般廢棄物流中之汞量之最好方法。

除了發展無汞標準鹼性電池外，電池製造商也在試圖發展不含汞的迷你鋅-空氣電池構造。雖然一般人會相信用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(3)

來製造無汞標準鹼性電池之技術也可用來製造無汞迷你鋅-空氣電池，但迷你鋅-空氣電池之製造商已發現必須另行發展技術才能商業規模地製造無汞迷你鋅-空氣電池。迷你鋅-空氣電池之構造與標準鹼性電池之構造迥然不同。這些構造上之差異已迫使電池製造商去發展只適於迷你鋅-空氣電池之方法和技術。

本發明之一目的在於提供一種具有低於6%，較佳低於3%低量汞之含鋅電極而最佳具有無汞含鋅電極之迷你鋅-空氣電池。

本發明之另一目的為提供一種具有幾乎不含或完全不含汞之含鋅電極之迷你鋅-空氣電池；而其中與含鋅電極接觸之電極杯表面有一銅底塗層和一鎳頂塗層。

本發明之又一目的為提供一種供盛裝迷你鋅-空氣電池之含鋅電極用之鍍鎳杯之製造方法。

本發明之這些及其他目的當可由下列說明而更加明白。

本發明係關於一種將含二氧化錳電極(陰極)和含鋅電極(陽極)裝在導電殼內之鋅空氣電池；此電池包含至少有一開口可讓空氣進入之陰極杯，且該陰極杯與含二氧化錳電極成電接觸；陽極杯與含鋅電極成電及實體接觸；該陰極杯固定於陽極杯並與之絕緣；以及該陽極杯由導電基質構成，其與含鋅電極接觸之內表面至少有一部份有銅底層及鎳頂層。

如本發明所用，銅底層可為純銅或銅合金，較佳為不含會被鎳置換之元素之合金，而鎳頂層可為鎳或鎳合金。鎳

五、發明說明(4)

頂層，在多數在室溫下使用之電池用途而言，可為連續之銱層。然而，在某些用途(如高溫環境)而言，銱頂層較佳或為不連續銱層，以使銅底層曝露而與含鋅電極接觸。在高溫用之電池中，銱層較佳可蓋住陽極杯與含鋅電極接觸之表面積不到95%。這樣便會使一部份之銅底層曝露而與含鋅電極接觸。因此，視鋅-空氣電池之用途而定，銱層可為連續或不連續。對大部份用途而言，銅層應至少1微吋厚，較佳100微吋以上厚，而最佳1000至2000微吋厚。銱層應自0.5至50微吋厚，較佳自1至5微吋厚，而最佳自1至3微吋厚。銱層如果超過30微吋厚，則銱之成本將非常高，且無額外益處。另一方面，銱層如果不及0.5微吋厚，則在大部份用途中，此量將無法充份有效地消除含鋅電極中之汞而影響電池特性。陽極杯之基材較佳為鋼；一面有鍍層，而另一面有銅層。鍍鍍層放在杯之外表面並用作為電池之一終端。鍍銅層則放在杯之內表面，其上沉積銱層。因此，銱鍍層形成杯之內層並與含鋅電極接觸。導電基材亦可用冷軋鋼，黃銅及任何其他適當金屬作成。

本發明亦有關於一種製造鋅-空氣電池用陽極杯之方法，此方法包含下列步驟：

a)在導電板之一面沉積銅層，然後在該銅層上電鍍一層銱；及

b)將塗覆板作成有空腔之杯狀型態；銱層作為界定空腔之內表面。

然後，可將含鋅電極填入陽極杯中，並和陰極杯組合，

五、發明說明(5)

陰極杯至少有一開口可讓空氣進入杯中，且裝有含二氧化錳電極；該陽極杯係固定於陰極杯，且使用絕緣墊圈與之電絕緣。

將鋅電鍍在用來形成迷你電池陽極杯之層壓條狀料之銅表面，與將鋅沉積在鹼性電池電流集電極之表面之其他方法比較，具有若干優點。第一，在條狀料上電鍍鋅，意指鍍鋅之均勻性可精確控制。這點特別重要，因為陽極杯之構型將有效地使鋅無法均勻地沉積於已成型陽極杯之表面上。第二，在條狀料上電鍍可使製造商精確地控制鍍鋅之位置。如果已成型杯係用管形電鍍作業電鍍，則鋅亦將電鍍在鍍表面以及銅表面上。選擇性地控制只將鋅鍍在銅表面上，對電池製造商而言，是很重要的，因為不能讓鋅污染陽極杯之鍍鍍表面。第三，較佳之鋅厚度一自1微吋至約5微吋一供用電鍍方法即可輕易地獲得。這些量之鋅一般都無法藉其他習用電鍍技術達成，例如依賴鋅離子在電解質中電鍍在陽極杯表面上。第四，在鋅層較佳不連續之特殊用途中，必須使部份銅表面直接與陽極材料接觸，俾電池之阻抗在電池貯存於高溫時不會過度增加，由於沉積在銅表面上之鋅量可精確控制，故可確保鋅層之不連續特性。第五，本發明之另一優點為在不能使用鋅離子化學置換之場合，可使用本發明之電鍍技術。化學置換方法完全依靠集電集中有鋅或某種其他還原組份之存在。迷你鋅-空氣電池陽極杯之銅表面不含可被鋅置換之鋅。因此，化學置換方法不能用在於其內層為銅之迷你陽極杯。

五、發明說明(6)

圖形之簡要說明

唯一之圖式顯示使用本發明陽極杯之迷你鋅-空氣電池之剖面圖。

圖形之詳細說明

如圖形所示，鋅-空氣電池之最大組件為開口金屬容器2，稱之為陰極杯。陰極杯2一般是由鍍鎳鋼製成，有一相當平坦的中央區域4，此區域延續至等高度之直立壁6並被此壁所圍繞。杯2之底4打有兩個小孔8作為空氣進入口。一層多孔材料10覆蓋在空氣孔之內部表面作為空氣分佈隔膜。一層聚四氟乙烯12蓋住陰極杯2之整個底部，包括空氣分佈隔膜10。第二個主要組件為空氣電極14，毗連聚四氟乙烯層12之內表面。此一電極14包含若干組件，包括：金屬網16；二氧化錳與碳之混合物，嵌於網16中；障壁膜18，阻擋陽極電解質進入陰極14中；及浸吸分隔片20。第三個組件為一般杯形金屬組件22，構成電池之頂部且一般稱之為陽極杯。圖中，陽極杯之邊緣24向後捲回形成雙壁。陽極杯22可自三層合材料製成；此三層合材料包含已層合於鍍鎳金屬條之裸露面之銅33。其他可製作陽極杯之層合材料包括：銅層合於不銹鋼基質上之二層合片，或由三層以上製成之層合片。然後自此層合金屬條沖壓出圓盤作成陽極杯。銅層形成陽極杯之內表面並直接與陽極混合物接觸。陽極杯之結構及化學組成是本發明之重要一面。第四個組件為陽極混合物26，此混合物可包含鋅粒，電解質與有機化合物（如黏結劑與腐蝕抑制劑）之混合物

五、發明說明(7)

，而構成電池之陽極。第五個組件為自彈性體材料製成之管狀環或墊圈28，供密封用。墊圈28之底邊作成向內之唇30，緊接陽極杯22之口緣。陰極杯2以及插入的空氣電極14和相連之隔膜倒置在已預組合之陽極杯／墊圈總成上並壓緊。倒置後，將陰極杯2之邊緣向內夾彎。然後，將陰極杯之口緣32壓在陰極杯2與陽極22間之彈性體墊圈28上，形成一密封以及陽極杯22與陰極杯2間的電障壁。開口8上可貼適當膠帶38，等電池要使用時才撕去。

根據本發明，銲層34(誇大顯示)係在陽極盤形成杯22之前先沉積在其一面。如圖所示，銲層34形成杯22之內表面，界定放入陽極混合物26之空腔。如上所述，銲層可為連續層或不連續層。由於杯22之內表面底層是銅33，因此不能使用本技藝所用之化學置換方法，因為此方法完全依靠鋅或某種其他還原組份之存在。

以下實例是為說明本發明之觀念而提供，無意用來限制隨附申請專利範圍所詳述之本發明之範圍。

實例1

裝配幾批迷你鋅-空氣電池以便評估於陽極杯內表面電鍍銲之影響。全部電池都約0.455吋直徑×0.210吋高。這些電池通稱為"675型"。在頭兩個試驗中，對照批一以批A表示一之陽極有6%汞(Hg/Zn比)，且陽極杯未電鍍銲。批B之陽極無汞，而陽極杯亦未鍍銲。批C至G之陽極無汞但陽極杯鍍有下列厚度之銲：批C，1微吋；批D，3微吋；批E，15微吋；批F，30微吋；及批G，50微吋。每一批都

五、發明說明(8)

分成四小批，每一小批各有3個電池。然後全部電池都經由625歐姆電阻器連續放電至0.9伏特。第一小批電池在裝配後數日內即進行試驗。第二小批則在71℃放置一週後再試驗。第三小批則在60℃放置20天後才試驗。第四批在60℃放置40天後再進行試驗。至指定切斷之使用毫安培小時顯示於表1。這些數據支持出人意外之結論；即，有鍍錫陽極杯而陽極無汞之小批1,2及3之全部電池使用之壽命較放置同業時間之批A(6%汞，無錫)或批B(無汞，無錫)為長。在60℃放置40天的電池(即，小批4)，則無法獲得清楚的結論，因為五個鍍錫批中，有兩批之使用壽命對照組為佳，而另外兩批之使用壽命則稍差，有一批之使用壽命明顯更差。這些不一致的結果，對在60℃之相當高溫下試驗之電池而言，並非不尋常，因為集電極／陽極界面以外之某種因素控制著在這些狀況下的電池行徑。

表 I

小批	電池壽命	A 60%Hg/Zn (未電鍍)	B 零 Hg (未電鍍)	C 1微吋	D 鍍 錫 3微吋	E 厚 度 15微吋	F 30微吋	G 50微吋
1	初始	494	477	533	533	520	516	516
2	1週/71C	494	461	532	533	511	517	504
3	20天/60C	496	443	500	491	511	502	510
4	40天/60C	491	461	504	487	480	504	423

五、發明說明(9)

每一批及小批各有5個電池在71℃貯存後加以測試阻抗。這些數據顯示於表II。這些數據支持出人意外的結論；即，含有電鍍錫陽極杯之無汞迷你鹼性鋅-空氣電池確會提供較放置同等時間之無汞無錫電池顯著為低之阻抗值，及與含6%汞而無錫之電池同等之阻抗。

表 II

電池壽命	A 60% Hg/Zn 、 (未電鍍)	B 零 Hg (未電鍍)	C 1微吋	D 鍍 錫 3微吋	E 厚 度 15微吋	F 30微吋	G 50微吋
初始	6.3	7.5	6.9	7.7	5.4	5.6	5.3
2週	8.0	20.2	6.6	7.4	8.1	8.4	8.8
4週	8.9	35.0	9.8	9.7	9.5	10.3	11.7
6週	8.4	73.0	10.4	10.0	10.3	11.7	13.1
8週	9.0	*	10.2	11.4	12.7	14.1	15.2

*電池洩漏停止試驗

五、發明說明(10)

實例 2

裝配若干批迷你鋅-空氣電池以便評估在陽極杯內表面電鍍銻之影響；此陽極杯係裝入陽極質團亦含有0.2mg 銻/每g鋅之電池中。銻是以氫氧化銻加入鋅中。如實例1,此一試驗之所有電池全都約0.455吋直徑, 0.210吋高。此一實例之對照批一以批A表示一與實例1之對照批完全相同。換言之, 該等電池含有6%汞, 陽極杯未電鍍銻, 且陽極未加入氫氧化銻。批H不含汞, 陽極杯未電鍍銻, 而陽極質團中有0.2mg銻/每g鋅。批I及J與批H相同, 所不同者為其陽極杯分別電鍍有約1微吋厚與3微吋厚之銻。每一批都分成四小批, 每一小批各有三個電池。然後經由625 歐姆電阻器將全部電池繼續放電至0.9 伏特。第一小批在電池裝配數天內進行測試。第二, 第三及第四小批則先放置; 71℃, 一週; 60℃, 20天及60℃, 40天, 再進行測試。至指定切斷之使用毫安培小時顯示於表Ⅲ。此等數據支持以下結論, 即: 有鍍銻陽極杯而陽極中無汞之小批1, 2及3之所有電池提供之使用壽命較批A或批B放置同等時間之電池為長。在60℃放置40天之電池卻無法獲得一清楚結論, 因為批I之電池較批A之電池使用壽命短, 而批J之電池則較批A之電池使用壽命長。如早先所解釋, 此種使用數據上之異例, 在電池在相當高溫(60℃)下貯存相當長時間(即, 40天)時, 並非不尋常。

五、發明說明 (11)

表 III

小批	電池壽命	A	I	J	H
		6%Hg/Zn (未電鍍)	鍍 鋅 厚 度 1 微 吋	3 微 吋	零 Hg (未電鍍)
1	初 始	494	514	544	507
2	1週 / 71°C	494	515	526	480
3	20天 / 60°C	496	510	510	483
4	40天 / 60°C	491	485	523	455

*0.2mg 鋅 / gm 鋅，以氫氧化鋅加入

此一實例之每一批及小批各有 5 個電池在 71°C 下貯存後測試阻抗。此等數據顯示於表 IV。這些數支持以下結論，即：含有電鍍鋅陽極杯且陽極中有氫氧化鋅之無汞迷你鋅-空氣電池，較之放置同業時間，不含汞，陽極杯未電鍍鋅，但陽極中有氫氧化鋅之電池，或含 6% 汞而根本不含鋅之電池，確會提供較低之阻抗。

五、發明說明 (12)

表 IV

電池壽命	A	I	J	H
	6%Hg/Zn	鍍 鋼 厚 度		零 Hg
	(未電鍍)	1微吋	3微吋	(未電鍍)
初 始	6.3	8.0	6.7	7.4
2週	8.0	7.1	7.3	10.6
4週	8.9	7.6	8.3	11.6
6週	8.4	7.4	8.5	16.5
8週	9.0	7.9	8.9	19.9

*0.2mg 鋼 / gm 鋅，以氫氧化鋼加入

將實例 1 與實例 2 之阻抗與使用壽命數據加以比較，可推論出以下結論。首先，含有電鍍鋼陽極杯之無汞迷你鹼性鋅 - 空氣電池中之陽極質團加入 0.2mg 鋼 / 每 g 鋅，並不會明顯改進或減損 625 歐姆連續試驗之使用性能。其次，含有電鍍鋼陽極杯之無汞迷你鹼性鋅 - 空氣電池中之陽極質團加入 0.2mg 鋼 / 每 g 鋅，確會改進在 71℃ 貯存之電池之阻抗。

五、發明說明 (13)

須了解的是，此處所說明之本發明較佳具體例，可在不偏離本發明之精神與範圍下作各種修正與改變。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

將含二氧化錳電極及含鋅電極裝在導電外殼內之鋅-空氣電池

一種使用陽極杯之迷你鋅-空氣電池；陽極杯有一內錫層沉積於導電基質上之銅層上，致錫層與電池之陽極混合物接觸，故陽極混合物幾乎可不用汞製成。本發明亦揭示陽極杯之製造方法。

英文發明摘要(發明之名稱：

"A ZINC-AIR CELL EMPLOYING A MANGANESE DIOXIDE-CONTAINING ELECTRODE AND A ZINC-CONTAINING ELECTRODE ASSEMBLED WITHIN A CONDUCTIVE HOUSING"

A miniature zinc-air cell employing an anode cup that has an inner indium layer deposited over a copper layer on a conductive substrate such that the indium layer contacts the anodic mixture of the cell so that the anodic mixture can be made with little or no mercury. A method for producing anode cups is also disclosed.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

美

1992.9.3.

07/848.497

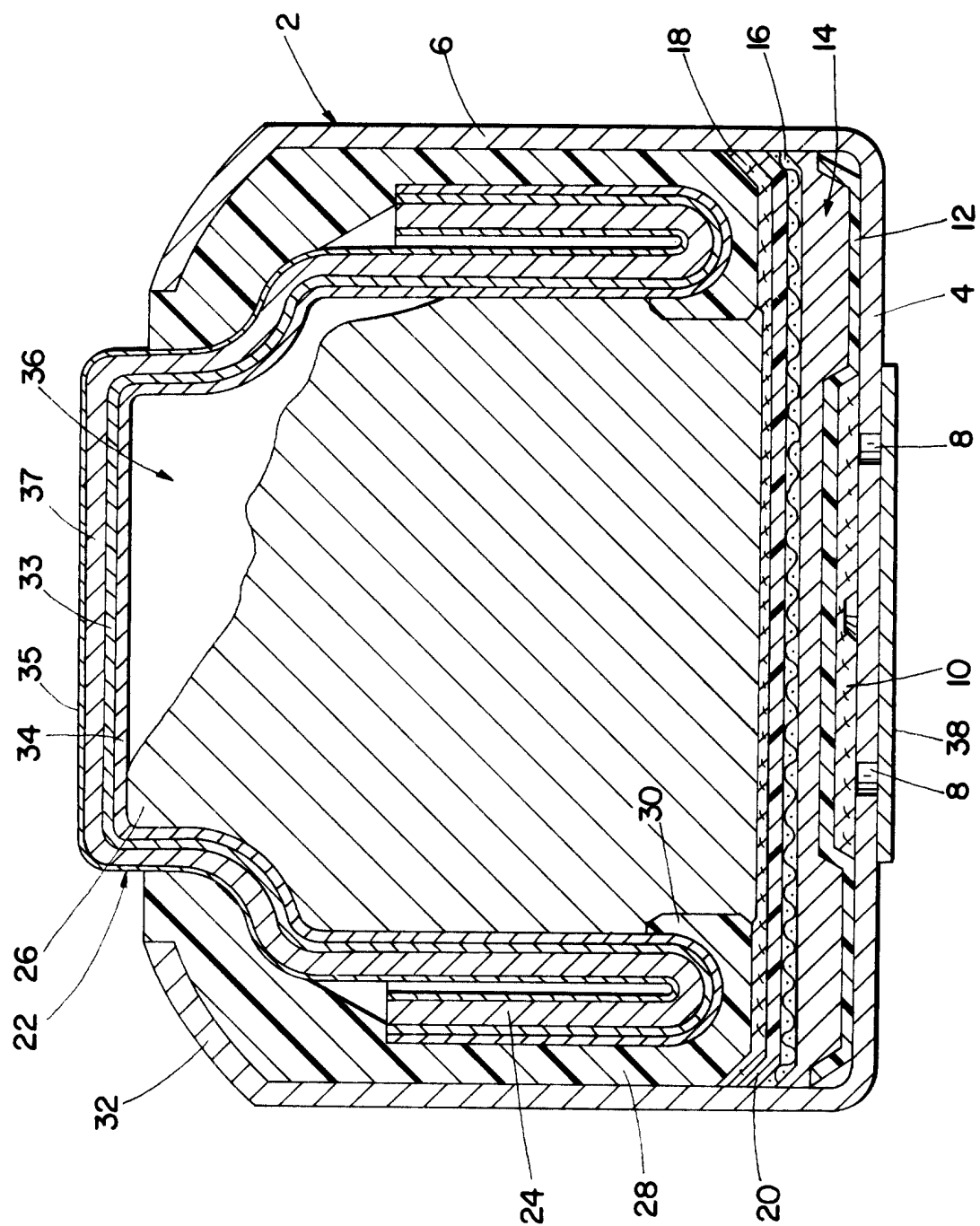
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

219411



219411

補充

82年10月5日

公 告 本

申請日期	82. 03. 31.
案 號	82102404
類 別	H01M

A4

C4

修正頁 8.10

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明 書
新型

一、發明 名稱	中 文	將含二氧化錳電極及含鋅電極裝在導電外殼內之鋅-空氣電池
	英 文	"A ZINC-AIR CELL EMPLOYING A MANGANESE DIOXIDE-CONTAINING ELECTRODE AND A ZINC-CONTAINING ELECTRODE ASSEMBLED WITHIN A CONDUCTIVE HOUSING"
二、發明 人	姓 名	1. 羅伯·厄爾·曼菲得二世 2. 羅伯·法蘭希斯·史卡爾
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州谷影市南帕崔脊路13535號 2. 美國俄亥俄州西湖市帕迪廣場1370號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商永備電池公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國密蘇里州聖路易市傑克坡廣場
	代 表 人 姓 名	亞弗斯·伊·弗斯門

六、申請專利範圍

- 1 一種將含二氧化錳電極及含鋅電極裝在導電外殼內之鋅-空氣電池，此電池包含至少有一開口可供空氣進入之陰極杯，且該陰極杯與含二氧化錳電極成電接觸；與含鋅電極成電及實體接觸之陽極杯；該陰極杯固定於陽極杯並與之絕緣；以及該陽極杯由導電基質所構成，其與含鋅電極接觸之內表面至少有一部份有銅底層及厚度介於約0.5微吋與50微吋之間之銅頂層。
- 2 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中銅層之厚度介於約1微米與5微米之間。
- 3 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中銅層至少1微吋。
- 4 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中導電基質係銅，其不含銅內層及銅外層之表面鍍有鍍層。
- 5 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中含鋅電極含有少於6%(以鋅之重量為準)之汞。
- 6 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中含鋅電極不含任何汞。
- 7 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中含鋅電極含有少量銅。
- 8 根據申請專利範圍第7項之鋅-空氣電池，其中含鋅電極之含任何汞。
- 9 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中銅層之厚度至少1微吋；銅層之厚度介於約1微吋與5微吋之間；以及含鋅電極含有少於6%(以鋅之重量為準)之汞。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第9項之鋅-空氣電池，其中含鋅電極不含任何汞。
11. 根據申請專利範圍第1項之鋅-空氣電池，其中銅層係不連續的。
12. 根據申請專利範圍第11項之鋅-空氣電池，其中銅層蓋住與含鋅電極接觸之陽極杯表面積不到95%。
13. 一種製造鋅-空氣電池用陽極杯之方法，此方法包含下列步驟：
- (a) 在導電板之一面上沉積銅層，然後在該銅層上電鍍至介於0.5微吋與50微吋之間之一銅層；及
 - (b) 將該塗覆板作成有空腔之杯狀型態，並使銅層形成界定該空腔之內表面。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中步驟(a)中之導電板為銅，且其中鍍層係沉積在導電板含有銅及銅層之相反表面。
15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中步驟(a)中之銅層係不連續的。
16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中銅層蓋住銅層不到95%。
17. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中另加以下步驟：
- (c) 將含鋅電極填入陽極杯中；製備陰極杯並將含二氧化錳電極填入陰極杯中；及然後將陽極杯與陰極杯組合；俾陽極杯固定於陰極杯並與之電絕緣，而形成組成之鋅空氣電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中含鋅電極不含任何汞。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線