

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/42 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480036830.4

[43] 公开日 2007 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1890825A

[22] 申请日 2004.12.9

[21] 申请号 200480036830.4

[30] 优先权

[32] 2003.12.12 [33] US [31] 10/734,518

[86] 国际申请 PCT/US2004/041391 2004.12.9

[87] 国际公布 WO2005/060020 英 2005.6.30

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.12

[71] 申请人 永备电池有限公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 A·T·芬索雷三世

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王庆海 张志醒

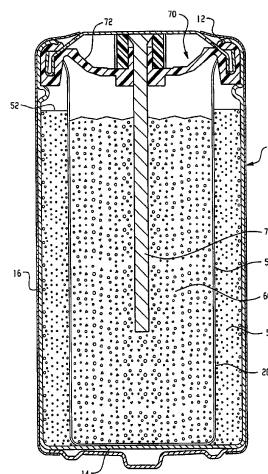
权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

电化学电池

[57] 摘要

公开一种具有凝胶阳极的碱性电化学电池，该阳极包括锌粉和流变学改性剂。该流变学改性剂降低了凝胶阳极的至少一种主要流变参数，由此使凝胶阳极可以在电池组生产设备中进行转运和分配。



- 1、一种电化学电池，包括：
 - a) 容纳第一电极的外壳；所述电极在其中限定出空腔；
 - b) 装衬所述空腔并且与所述第一电极紧靠的隔离物；以及
 - c) 设置在所述被隔离物装衬的空腔内的第二电极，所述第二电极包含锌粉、流变学改性剂、凝胶剂和由凝胶剂吸收的电解质，所述第二电极的预组装屈服应力低于 350 N/m^2 并且在 2 s^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $12 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ ，所述第二电极的预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 20%。
- 2、根据权利要求 1 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装屈服应力低于 300 N/m^2 并且大于 100 N/m^2 。
- 3、根据权利要求 1 的电化学电池，其中所述第二电极在 2 s^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $11 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ 。
- 4、根据权利要求 3 的电化学电池，其中所述第二电极在 2 s^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $10 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ 。
- 5、根据权利要求 4 的电化学电池，其中所述第二电极在 2 s^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $9 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ 。
- 6、根据权利要求 1 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装粘度比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装粘度至少低 15%。
- 7、根据权利要求 6 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装粘度比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装粘度至少低 30%。
- 8、根据权利要求 7 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装粘度比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装粘度至少低 40%。
- 9、根据权利要求 1 的电化学电池，其中所述预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 40%。
- 10、根据权利要求 9 的电化学电池，其中所述预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 60%。
- 11、根据权利要求 10 的电化学电池，其中所述预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 80%。

12、根据权利要求1的电化学电池，其中所述第二电极包含至少60 wt%的锌粉。

13、根据权利要求12的电化学电池，其中所述第二电极包含至少0.30 wt%的凝胶剂。

14、根据权利要求13的电化学电池，其中所述第二电解质包含碱性水溶液。

15、根据权利要求1的电化学电池，其中基于所述锌粉的重量，流变学改性剂的量少于400 ppm且大于10 ppm。

16、根据权利要求15的电化学电池，其中基于所述锌粉的重量，流变学改性剂的量少于100 ppm且大于10 ppm。

17、根据权利要求16的电化学电池，其中基于所述锌粉的重量，流变学改性剂的量少于40 ppm且大于10 ppm。

18、根据权利要求17的电化学电池，其中基于所述锌粉的重量，流变学改性剂的量少于20 ppm且大于10 ppm。

19、根据权利要求1的电化学电池，其中基于所述锌粉的总重量，所述锌粉包括至少1重量%的锌薄片。

20、根据权利要求19的电化学电池，其中基于所述锌粉的总重量，所述锌粉包括至少2重量%的锌薄片。

21、根据权利要求20的电化学电池，其中基于所述锌粉的总重量，所述锌粉包括至少5重量%的锌薄片。

22、根据权利要求1的电化学电池，其中所述锌粉中至少10 wt%的尺寸可以通过200网孔。

23、根据权利要求1的电化学电池，其中所述锌粉的粒度具有双峰分布。

24、一种电化学电池，包括：

a) 容纳第一电极的外壳；所述电极在其中限定出空腔；

b) 装衬所述空腔并且与所述第一电极紧靠的隔离物；以及

c) 设置在所述被隔离物装衬的空腔内的第二电极，所述第二电极包含锌粉、流变学改性剂、凝胶剂和由凝胶剂吸收的电解质，所述锌粉包含BET比表面积大于400 cm²/g、堆积密度大于2.8 g/cc且小于3.65g/cc以及D₅₀小于130微米的颗粒状锌，所述第二电极的预组装屈服应力低于350 N/m²并且在2秒¹

剪切速率下的预组装粘度低于 $12 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

25、根据权利要求 24 的电化学电池，其中所述锌粉的 KOH 吸收值大于 14%。

26、根据权利要求 25 的电化学电池，其中所述锌粉的 KOH 吸收值大于 15%。

27、根据权利要求 24 的电化学电池，其中包含流变学改性剂的所述第二电极的预组装屈服应力低于 $300 \text{ N}/\text{m}^2$ 。

28、根据权利要求 18 的电化学电池，其中包含流变学改性剂的所述第二电极的粘度在 2 秒^{-1} 剪切速率下低于 $11 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

29、根据权利要求 22 的电化学电池，其中包含流变学改性剂的所述第二电极的粘度在 2 秒^{-1} 剪切速率下低于 $10 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

30、根据权利要求 24 的电化学电池，其中基于所述锌分的重量，流变学改性剂的量少于 400 ppm 且大于 10 ppm。

31、根据权利要求 30 的电化学电池，其中基于锌分的重量，流变学改性剂的量少于 100 ppm 且大于 10 ppm。

32、根据权利要求 31 的电化学电池，其中基于锌分的重量，流变学改性剂的量少于 40 ppm 且大于 10 ppm。

33、根据权利要求 32 的电化学电池，其中基于锌分的重量，流变学改性剂的量少于 20 ppm 且大于 10 ppm。

34、一种用于制造电化学电池的方法，包括下述步骤：

a) 提供容纳第一电极的外壳，所述第一电极在其中限定出空腔；

b) 在所述空腔中插入隔离物，所述隔离物装衬所述空腔；

c) 将所述第二电极设置在被隔离物装衬的空腔中，所述第二电极包含锌粉、流变学改性剂、凝胶剂和由凝胶剂吸收的电解质，所述第二电极的预组装屈服应力低于 $350 \text{ N}/\text{m}^2$ 并且在 2 秒^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $12 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ，所述屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 20 %。

35、根据权利要求 34 的方法，还包括确保所述外壳是密封组件的步骤。

36、根据权利要求 34 的方法，其中所述预组装屈服应力低于 $300 \text{ N}/\text{m}^2$

37、根据权利要求 34 的方法，其中所述预组装的粘度在 2 秒^{-1} 剪切速率下

低于 $11 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

38、根据权利要求 34 的方法，其中所述预组装的粘度在 2 秒^{-1} 剪切速率下低于 $10 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

39、根据权利要求 34 的方法，其中所述预组装的粘度在 2 秒^{-1} 剪切速率下低于 $9 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

40、根据权利要求 34 的电化学电池，其中所述预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 40%。

41、根据权利要求 40 的电化学电池，其中所述预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 60%。

42、根据权利要求 41 的电化学电池，其中所述预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 80%。

43、根据权利要求 34 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装粘度比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装粘度至少低 15%。

44、根据权利要求 43 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装粘度比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装粘度至少低 30%。

45、根据权利要求 44 的电化学电池，其中所述第二电极的预组装粘度比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装粘度至少低 40%。

电化学电池

技术领域

本发明基本上涉及一种具有凝胶阳极的碱性电化学电池。更尤其地，本发明涉及包括锌粉的凝胶阳极。

发明背景

从市场上可以购买到各种型号的碱性电化学电池，如 LR03、LR6、LR14 和 LR20，这些也分别称作 AAA、AA、C 和 D 型电池。这些电池为圆柱形，必须遵从诸如国际电子技术委员会这种组织制定的尺寸标准。消费者使用这些电池作为诸如照相机、小型光盘播放机、时钟等这些产品范围的电源。典型的电池构造包括容纳阴极、阳极和电解质的圆柱形外壳。隔离物放置在阴极和阳极之间。

根据消费者需求，电池组制造商不断地尽力增大电池，此处也称作电池组为设备供电的时间长度。为了提供持续时间更长的电池组，必须改进作为电池组重要组件之一的阳极。从市场上购买的大多数圆柱形碱性电池组都使用包含锌粉、凝胶剂和碱性电解质的凝胶阳极混合物。近来对阳极作出的改进包括对包含掺入了锌薄片和/或“微粒”代替至少部分锌粉的锌粉作出的物理和化学改变。其他改进包括使锌粉和诸如铋、铟和铝这些元素形成合金，以及/或利用诸如在 WO00/48260 中所述的离心雾化这种生产工序，从而赋予锌粉独特的性质。另外的改变包括如 WO98/50969 中所公开的，改变锌颗粒的形状。不幸地，为改进电池组的使用性能而对锌粉进行修改会对凝胶电池的处理特性产生负作用。在一些实施方案中，阳极混合物会变粘，以致于在用于制造电池组的高速设备中不能对其进行处理。例如，如 USP6,022,639 中所述在碱性电池的凝胶阳极中掺入锌薄片或者如 USP6,472,103 中所述掺入锌微粒，则显著地增大了凝胶阳极的粘性，由此在加工设备中产生了问题。在将凝胶阳极混合物存储在底部附近具有开口的大外壳中以及进行传输时，在电池组组装过程中阳极必须流过该开口，会发生同样的加工问题。如果阳极的粘性太高，阳极经常会在外壳中的开口上形成拱形或空隙，也称作桥接，由此阻止阳极混合物流过开口。在电

池组生产设备中高粘性阳极混合物必须通过增压管道系统从阳极生产区域传输到电池组组装机构中时, 发生同样的问题。众所周知, 粘性阳极会堵住管道系统, 由此在生产过程中导致效率低下。

因此, 需要一种碱性电池阳极, 其提供改进了的使用性能并且可以通过重力供料分送器和/或增压的分配系统进行加工。

发明内容

本发明提供一种具有低粘性凝胶阳极的碱性电池组, 该凝胶阳极包含锌粉并且提高最佳使用性能。

本发明的一个实施方案为一种包括下述组件的电化学电池: 容纳第一电极的外壳, 并且第一电极在其中限定出空腔、设置在空腔中并且装衬空腔的隔离物、设置在被隔离物装衬的空腔内的第二电极。第二电极包含锌粉、流变学改性剂、凝胶剂和由凝胶剂吸收的电解质。第二电极的预组装屈服应力低于 350 N/m^2 并且在 2 秒^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $12 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ 。第二电极的预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 20%。

本发明的另一个实施方案为一种包括下述组件的电化学电池: 容纳第一电极的外壳, 并且第一电极在其中限定出空腔、设置在空腔中并且装衬空腔的隔离物、设置在被隔离物装衬的空腔内的第二电极。第二电极包含锌粉、流变学改性剂、凝胶剂和由凝胶剂吸收的电解质。锌粉包含具有 BET 比表面积大于 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、堆积密度大于 2.8 g/cc 且小于 3.65 g/cc 以及 D_{50} 小于 130 微米的锌微粒。第二电极的预组装屈服应力低于 350 N/m^2 并且在 2 秒^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $12 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ 。

本发明的另一个实施方案为用于制造电化学电池的方法。该方法包括下述步骤: 提供容纳第一电极的外壳、第一电极在其中限定出空腔、在空腔内设置隔离物、隔离物装衬空腔、将具有已知预组装屈服应力的第二电极设置在被隔离物装衬的空腔中。第二电极包含锌微粒、流变学改性剂、凝胶剂和由凝胶剂吸收的电解质。第二电极的预组装屈服应力低于 350 N/m^2 并且在 2 秒^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $12 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ 。第二电极的预组装屈服应力比不含流变学改性剂的相同第二电极的预组装屈服应力至少低 20%。

附图说明

图 1 为本发明的电化学电池的横截面视图;

图2为示出包含流变学改性剂和不包含流变学改性剂的阳极混合物的屈服应力的方框图；以及

图3为示出包含流变学改性剂和不包含流变学改性剂的阳极混合物的粘度的方框图。

具体实施方式

现在参考附图，并且尤其是参考图1，示出了组装后的电化学电池的横截面视图，其中电化学电池具有适用于本发明电池的内部构造。从电池的外部开始，电池组件为外壳10、紧邻外壳10的内部表面设置并且在其中限定出空腔的第一电极50、隔离物20，其位于由第一电极限定的空腔之内并且与第一电极50的内部表面56接触、设置在由隔离物20限定出的空腔之内的第二电极60、以及固定在外壳10上的密封组件70。外壳10具有开口端12、闭合端14和之间的侧壁16。闭合端14、侧壁16和密封组件70限定出容纳电池电极的封闭体积。

第一电极50，在此也称作阴极是二氧化锰、石墨和含氢氧化钾水溶液的混合物。是通过将一定量的该混合物放置到具有开口端的外壳中，然后使用活塞将混合物模压成限定出与外壳侧壁同心的空腔的固体管形，从而形成电极。第一电极50具有突出部分52和内部表面56。可替换地，可以使包含二氧化锰的混合物形成多个环，然后将环插在外壳中形成管形第一电极，从而形成阴极。图1中示出的电池典型地包括三个或四个环。

在常规电池中，第二电极60，也称作阳极是碱性电解质水溶液、锌粉和凝胶剂如交联聚丙烯酸的均质混合物。碱性电解质水溶液包括碱金属氢氧化物如氢氧化钾、氢氧化钠或其混合物。优选氢氧化钾。适合用于本发明电池的凝胶剂可以是交联聚丙烯酸，例如从Noveon, Inc., Cleveland, Ohio, USA购买的Carbopol 940®。适合用于碱性电解质溶液的其他凝胶剂的例子为羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠。锌粉可以是纯锌或合金。此外，锌粉可以包含具有不规则形状和粒度的颗粒状锌以及锌薄片。可以在上面列出的成分中添加有可选择的成分，如气体产生抑制剂（有机或无机防腐剂）、粘接剂和表面活性剂。气体产生抑制剂或防腐剂的例子可以包括铟盐（如氢氧化铟）、全氟烷基铵盐、碱金属硫化物等。表面活性剂的例子可以包括聚环氧乙烷、聚乙烯烷基醚、全氟烷基化合物等。可以通过在螺条搅拌器或鼓式混合机中组合上述成

分,然后将该混合物搅成湿浆料而制得第二电极。

除了在阳极制造过程中由凝胶剂吸收的碱性电解质水溶液之外,也可以在制造过程中将额外量的氢氧化钾水溶液,此处称作“自由电解质”添加到电池中。可以通过将自由电解质放置在由第一电极限定出的空腔中,使自由电解质混入到电池中。用于将自由电解质混入到电池中的方法不是关键的,只要将其与第一电极 50、第二电极 60 和隔离物 20 接触即可。可以用在图 1 中示出的电池中的自由电解质为包含按重量占 36.5%的 KOH 的水溶液。

在图 1 中示出的圆筒型锌/二氧化锰碱性电池中,隔离物 20 通常设置为将阴极(第一电极)和阳极(第二电极)隔开的可透过离子的非纺纤维织物层。在 WO03/043103 中描述了合适的隔离物。隔离物保持正电极物质(二氧化锰)和负电极物质(锌)之间的物理介电分离,并且允许电极物质之间的离子转移。此外,隔离物充当用于电解质的灯芯介质(wicking medium)并且充当避免阳极凝胶体与阴极顶部接触的垫圈。典型的隔离物通常包括两层或多层纸。常规隔离物通常是通过将隔离物材料形成为杯形篮状物,然后插入到由第一电极限定出的空腔中,或者在电池组装过程中通过将相对彼此有角度地旋转九十度的两片矩形隔离物材料插入到空腔中形成篮状物而形成的。常规形成的隔离物典型地由一片卷绕成与第一电极内壁相顺应的圆柱形并且具有闭合底端的非纺纤维构成。

密封组件 70 包括密封部件 72 和集电器 76。密封部件 72 模制成包含排气阀 82,如果电池的内部压力过大,则该排气阀 82 致使密封部件 72 破裂。密封部件 72 可以由尼龙 6,6 或其他材料制得,例如在集电器 76 与用作第一电极的集电器的外壳 10 电绝缘时,密封部件 72 可以由金属制得。集电器 76 是由黄铜构成的细长钉子形组件。集电器 76 通过位于密封部件 72 中央的孔插入。

表 1 中示出的是适合本发明电池使用的第二电极的组成。除了流变学改性剂以外,数值表示为在将第二电极分散到被隔离物装衬的空腔中之前,基于第二电极总重量的重量百分比。

表 1

组分	重量百分比
锌粉	68.00
32 wt% 的 KOH 溶液	31.12
氧化锌	0.32

硅酸钠	0.096
凝胶剂	0.464
流变学改性剂 (ppm)	20

用于制造阳极的方法包括下述步骤。将包含 ZnO 和硅酸钠的 32 重量%的 KOH 溶液与凝胶剂混合。溶液被凝胶剂吸收，由此形成凝胶电解质。在部分真空下将锌粉和流变学改性剂与凝胶电解质混合。锌粉、凝胶电解质和流变学改性剂形成均质混合物，其中锌颗粒均匀地分散在整个混合物中。

适合在具有碱性电解质的一次性（不可再充电的）电池中使用的阳极典型地是通过将颗粒状锌与凝胶剂、碱性溶液以及上述可选添加剂混合而制得的。阳极中锌的含量应当至少为 60 重量%。更优选地，至少为 65 重量%。凝胶剂的含量应当至少为基于阳极总重量的 0.30 重量%。可以在一定限度内调整任何一种组分与其他一种或多种组分的比例，以符合加工设备、电池设计标准如需要保持颗粒与颗粒接触以及成本约束带来的各种限制。对于在无汞电池中保持颗粒与颗粒接触来说，此处无汞电池定义为阳极中汞含量低于 50 ppm，为了在锌颗粒之间保持颗粒与颗粒接触，许多电池设计者已经把使用至少 28 体积%的锌粉列为条件。然而，通过在锌粉中包括锌薄片和/或锌“微粒”替代部分颗粒状锌，可以产生具有低于 28 体积%的锌的电池设计。

在适用本发明电池的锌粉可以包含至少 1 重量%的锌薄片。2 重量%和 5 重量%锌薄片是可行的。锌薄片可以代替相等重量百分比的颗粒状锌。锌粉包含 10 重量%或更多能够流过 200 网孔的锌颗粒。此外，锌粉可以包含粒径为双峰分布的锌颗粒。

适用于本发明电池的颗粒状锌可以从 Big River Zinc Corp. (Sauget, Illinois USA)、Noranda Inc. (Toronto, Ontario Canada)、Grillo-Werke (Duisburg, Germany) 或 N.V.UMICORE, S.A. (Brussels, Belgium) 购买到。优选的锌是可以从 UMICORE 购买到的标号 BIA 115。该锌是在如 2000 年 8 月 17 日公开的国际公开号为 WO00/48260 中概括描述的离心雾化方法中制得的。该出版物公开了锌合金的组成和用于制造该锌粉的制造方法。然而，锌颗粒的许多物理性能都没有公开。在优选实施方案中，本发明电池中的锌粉具有很多下述物理性质和化学性质。第一，锌粉的粒度特征在于其 D_{50} 平均值低于 130 微米，更优选在 100 到 130 微米之间，最优选在 110 到 120 微米之间。 D_{50} 平均值可以通

过使用美国材料试验协会 (ASTM) 标准 B214-92 中描述的题目为 **Standard Test Method for Sieve Analysis of Granular Metal Powders** (用于粒状金属粉末筛析的标准测试方法) 的筛析程序和 ASTM D 1366-86 (1991 年再次核准) 中描述的题目为 **Standard Practice for Reporting Particle Size Characteristics of Pigments** (用于呈报颜料的粒径特性标准) 的报告程序来测定。在此结合 ASTM 标准 B214-92 和 D1366-86 (1991 年再次核准) 作为参考。当用在本文献中时, 通过将累计的重量百分比与尺寸上限数据进行绘图, 如 ASTM D-1366-86 中所示, 然后找出与百分之 50 累计重量值相对应的直径 (即 D_{50}), 确定锌粉的 D_{50} 平均值。

第二, 锌粉的 BET 比表面积为至少 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。更优选地, 比表面积为至少 $450 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。在 150°C 下对锌样品脱气 1 小时之后, 根据粉粒学型号三星 3000 BET 比表面积分析器用多点校准测量 BET 比表面积。第三, 锌粉的堆积密度大于 2.80 g/cc 且小于 3.65 g/cc 。更优选地, 堆积密度大于 2.90 g/cc 而小于 3.55 g/cc 。最优选地, 锌粉的堆积密度大于 3.00 g/cc 且小于 3.45 g/cc 。使用下述方法测量堆积密度。将 50 克锌粉分散到 50cc 量筒中。将包含锌粉的量筒紧固在堆积密度分析器如由 Boynton Beach, Florida, U.S.A 的 Quanta Chrome Corp. 制造的 AT-2 型 “Auto Tap” 堆积密度分析器上。将堆积密度分析器设定为轻振 520 次。让堆积密度分析器运行, 由此通过使量筒在垂直方向快速移动 520 次来轻振量筒。读取锌粉在量筒中的最终体积。用锌粉的重量除以轻振之后锌粉占据的体积得到堆积密度。第四, 锌粉具有至少 14% 的 KOH 吸收值。更优选地, KOH 吸收值为 15% 或更高。利用下述方法测定锌的 KOH 吸收值。第一, 提供 5cc 注射器和一片已经在 32 wt% KOH 溶液浸透过的隔离物, 其中使该隔离物的尺寸大致为易于将其插入在注射器的较大开口端中并且推进通过注射器, 由此堵塞注射器中相对端的较小开口。第二, 称量注射器和包含吸收的电解质的隔离物重量。第三, 将 2 毫升 32 重量% 的 KOH 水溶液放入注射器的较大开口端, 同时阻塞电解质流过注射器中相对端的较小开口。第四, 仔细称量已知量如 5 克的颗粒状锌, 然后放入注射器的开口端中。必须使外壳的形状、溶液的体积和锌的体积相互配合以确保全部锌颗粒都被完全淹没在 KOH 水溶液的表面以下。第五, 将另外 1.5 cc 的 32 重量% 的 KOH 溶液导入外壳中以确保锌完全被溶液覆盖。第六, 使注射器在垂直方向上定位 120 分钟以使 KOH 溶液通过位于注射器一端上的较小开口排走, 然后移开阻塞较小开口的物体。为了确保在锌颗

粒之间没有捕集未吸收的溶液滴，在纸巾上略微轻敲注射器若干次，直到没有观察到额外的 KOH 落在纸巾上为止。第七，加和锌及其中吸收的溶液的重量，然后测定注射器和隔离物。用装有锌及吸收在其中的电解质的注射器和湿隔离物的总重量减去干燥锌颗粒、湿隔离物和注射器的重量，从而得到锌表面上吸收的电解质溶液的量。用吸收在锌中的 KOH 的重量除以锌颗粒在放入溶液之前的重量得到 KOH 吸收值。

现在对适用于本发明电池的阳极进行描述。除了锌粉、凝胶剂、电解质和上述确定的可选添加剂之外，本发明电池的阳极还包括流变学性质改性剂。特别选择该改性剂，因为相对于不包含改性剂的相同阳极混合物的同种性质来说，它能够改变阳极混合物的一种或多种临界流变学性质。适用于本发明电池的流变学改性剂可以降低阳极混合物的屈服应力和粘度这两种流变学性质。在制成阳极混合物之后且在阳极混合物从混合物外壳中传送出来之前，必须确定这些流变学性质的值。因此，如用在此处的，术语“预组装”用在短语如“预组装粘度”或“预组装屈服应力”中时，是指在制成阳极混合物并且使其在没有被分散的状态下保持最低 24 小时但不超过 36 小时之后，第二电极的各流变学参数的数值。在阳极分布到管道系统中，然后将其分配到可移动的外壳中或者另外在能够改变上述确定的流变学性质的环境条件下受到物理性压力或物理变化之前，必须确定阳极的流变学参数。

使用由 V40 叶片芯轴控制压力电流计的布氏 SST 测定阳极混合物的屈服应力。叶片芯轴具有特氟纶涂层。利用下面工序测定阳极混合物的屈服应力。首先，将 1 千克阳极混合物放入 600ml 直径为 110 毫米且高为 125 毫米的杯子中。在将阳极混合物放入杯子中之前，不能摇动、搅动或搅拌该阳极混合物。阳极混合物的顶部必须超出叶片芯轴顶部几毫米。第二，使阳极混合物以没有被分散开的状态在杯中保持十分钟。第三、将电流计扭到“开”，并且使电流计提供的压力在 5 分钟内稳定地从 0 N/m^2 增大到 1700 N/m^2 。通过绘制剪切速率或应力百分比相对于剪切应力的图，然后找出曲线斜率显著增大地方的剪切应力的值，确定阳极的屈服应力。阳极混合物的屈服应力与引起阳极混物流过电池制造设备中使用的阳极分配系统中的水平管道所需要的压力的数量有关。阳极混合物的屈服应力增大时，引起阳极混合物移动通过该管道所需的压力的数量也增大。如果阳极的屈服应力太高，传统设备就不可能将阳极混合物抽取通

过管道，优选地，适用于本发明电池的阳极混合物的屈服应力低于 350 N/m^2 。
更优选地，阳极混合物的屈服应力低于 300 N/m^2 并且大于 100 N/m^2 。

表 2 中示出的是用于制造组 A、B、C、D、E、F 和 G 八种阳极混合物的配方。数值表示基于第二电极总重量的重量百分比，组 A 表示在将第二电极分散到被隔离物装衬的空腔之前的状态。在组 B、C、D、E、F 和 G 中，每个混合物中流变学改性剂的量表示为基于锌重量的百万分之份数。A 组仅是不包含流变学改性剂的标签。完全像组 A 一样制作组 B 到 G，只是按照表 2 中规定的量向每个组中添加流变学改性剂。

表 2

	A	B	C	D	E	F	G	H
锌	68.00	68.00	68.00	68.00	68.00	68.00	68.00	68.00
电解质	31.12	31.12	31.12	31.12	31.12	31.12	31.12	31.12
氧化锌	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
硅酸钠	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096
凝胶剂	0.464	0.464	0.464	0.464	0.464	0.464	0.464	0.464
改性剂 (ppm)	0	1	10	20	40	60	80	100
屈服应力 (N/m^2)	1258	176	201	158	145	152	144	142

*从 UMICORE 购买，标号为 BIA 115

通过考查表 2 中列出的屈服应力数据以及图 2 中说明可以看到，相对于另外不含有流变学改性剂的相同阳极混合物，将流变学改性剂掺入到阳极混合物中降低了该阳极的屈服应力。使阳极混合物的屈服应力至少降低 20% 的改性剂是优选的。可以使阳极混合物的屈服应力降低至少 40%、60% 或 80% 的改性剂是更优选的。

阳极混合物的粘性是阳极混合物的另一个重要的流变学参数，并且通过使用布氏 SST 电流计和 V40 叶片芯轴来测量。在测量粘性之前，不能搅动、摇动或搅拌阳极混合物。可以通过对阳极混合物施加两分钟的 2 秒^{-1} 的剪切速率，然后记录粘度值来测量粘度。测量粘度时的剪切速率是测量粘度的临界参数。

阳极混合物的粘性是混合物在水平管道中流动阻力的标示。粘度越高,流动的阻力越大。如果粘度太高,在不对混合物施加过量压力的情况下,则不能将该阳极混合物分散在整个水平管道中。使用过量的压力会引起诸如把电解质从凝胶剂挤压出去而导致在管道中形成"结"这样的问题。结堵塞管道系统,由此使任何阳极混合物停止流过管道。

图3中示出的粘度数据显示出,在阳极配方中包括流变学改性剂使阳极混合物的粘度从在 2 s^{-1} 的剪切速率下大于 $14\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 降至在 2 s^{-1} 的剪切速率下小于 $12\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。优选地,适用于本发明电池的改性剂致使阳极混合物的粘度降低至少15%,更优选地降低30%,并且最优选降低40%。阳极混合物的粘度优选在在 2 s^{-1} 的剪切速率下小于 $11\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$,更优选地在 2 s^{-1} 的剪切速率下小于 $10\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$,最优选为在 2 s^{-1} 的剪切速率下小于 $9\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 且大于 $6.5\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

适用于本发明电池的流变学改性剂在一种碱性电解液如包括45重量%氢氧化钾的水溶液中必须是稳定的,并且不能在电池内部引起导致电池封口通风以及电解液泄漏的过量气体。

适用于本发明电池的流变性改性剂的例子包括可以从市场上购买到的由位于Northfield, Illinois, USA的Stepan Chemical提供的Stepfac 8173®,亦称为Polystep P33,以及Stepfac 8170®。这些改性剂是壬基苯酚乙氧磷酸酯。在表2中示出的阳极混合物中使用由大约60%单酯、30%的二酯和3%的磷酸组成的Stepfac 8173®。Stepfac 8170®由大约50%单酯、45%的二酯和3%的磷酸组成。其它合适的流变学改性剂是由位于德国的BYK Chemie制造的表面活性剂以及市场销售的Disperbyk 190®和Disperbyk 102®。另一种合适的流变学改性剂是可以从位于中部密歇根州的DOW Chemical中购买到的QS-44®。

用于制造本发明电化学电池的方法包括以下步骤。在一个步骤中,提供外壳。外壳容纳在其中限定出空腔的第一电极。合适的外壳是一端闭合另一端开口的镀镍钢筒。优选地,空腔位于外壳的中央。在另一个步骤中、将隔离物插入到由第一电极限定出的空腔中。该隔离物装衬空腔。该隔离物形成闭合端位于外壳的闭合端附近以及开口端位于外壳的开口端附近的细长篮状物。在另一个步骤中,将第二电极放置在被隔离物装衬的空腔中。在将第二电极放置到被隔离物装衬的空腔中之前,通过形成包含锌粉、流变学改性剂、凝胶剂和由该凝胶剂吸收的电解质的均质混合物来制造第二电极。在对该混合物施加压力或

放置到能够改变其主要流变学性质的环境中之前，使该混合物的预组装屈服应力小于 350N/m^2 并且在 2秒^{-1} 剪切速率下的预组装粘度低于 $12\text{N}\cdot\text{s/m}^2$ 。该屈服应力比不含流变学改性剂的相同阳极混合物的预组装屈服应力低至少 20%。在插入第二电极之后可以使密封组件固定在外壳上。

上述描述仅仅被看作是优选实施方案。对于本领域技术人员以及制造或使用本发明的人来说，可以对本发明进行改动。因此，应当理解附图中示出的以及上面描述的实施方案仅仅是出于解释说明的目的，并不是要限制本发明的范围，本发明的范围是由下述根据专利法法规，包括等价原则而提出的权利要求来限定的。

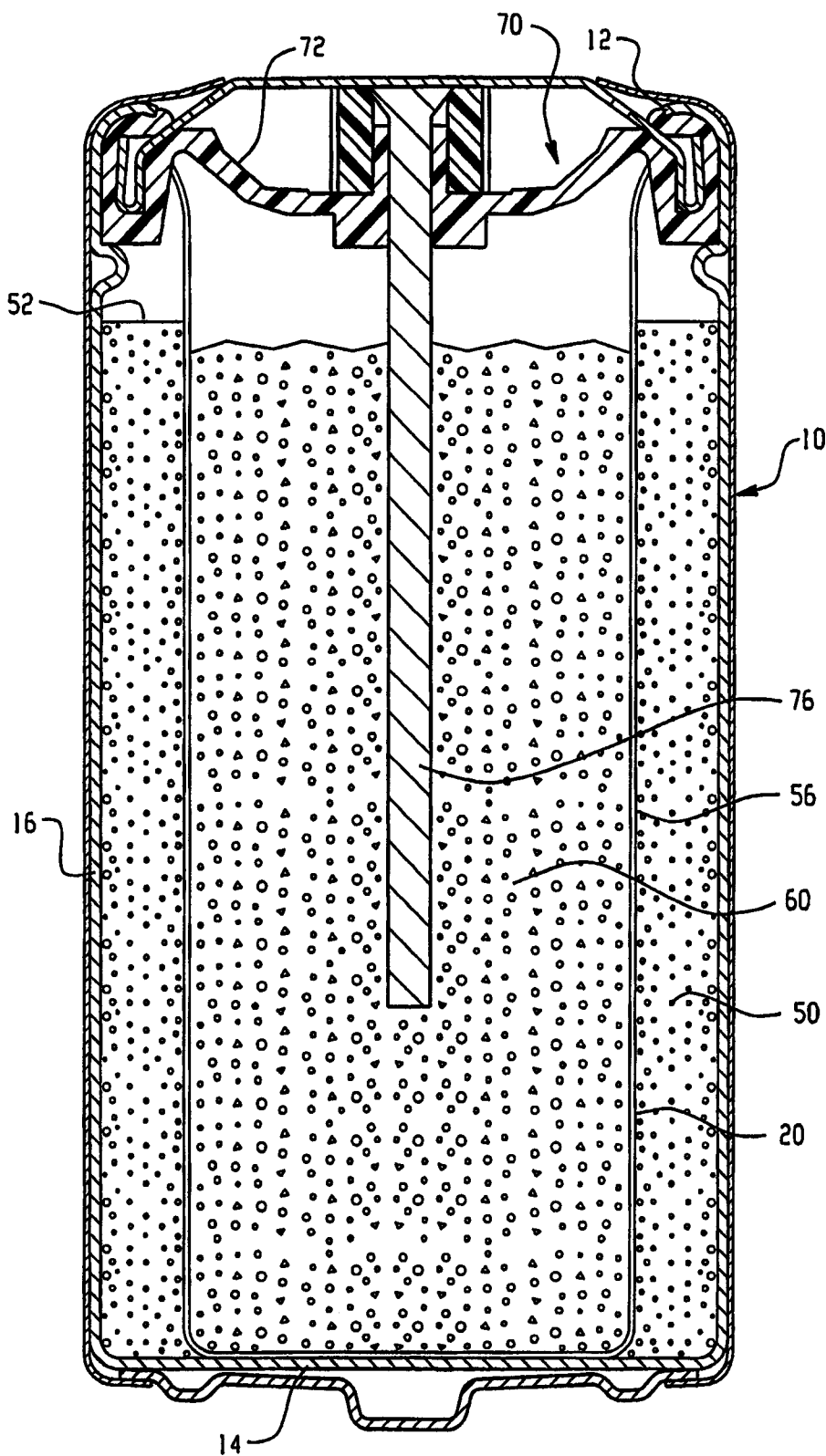


图 1

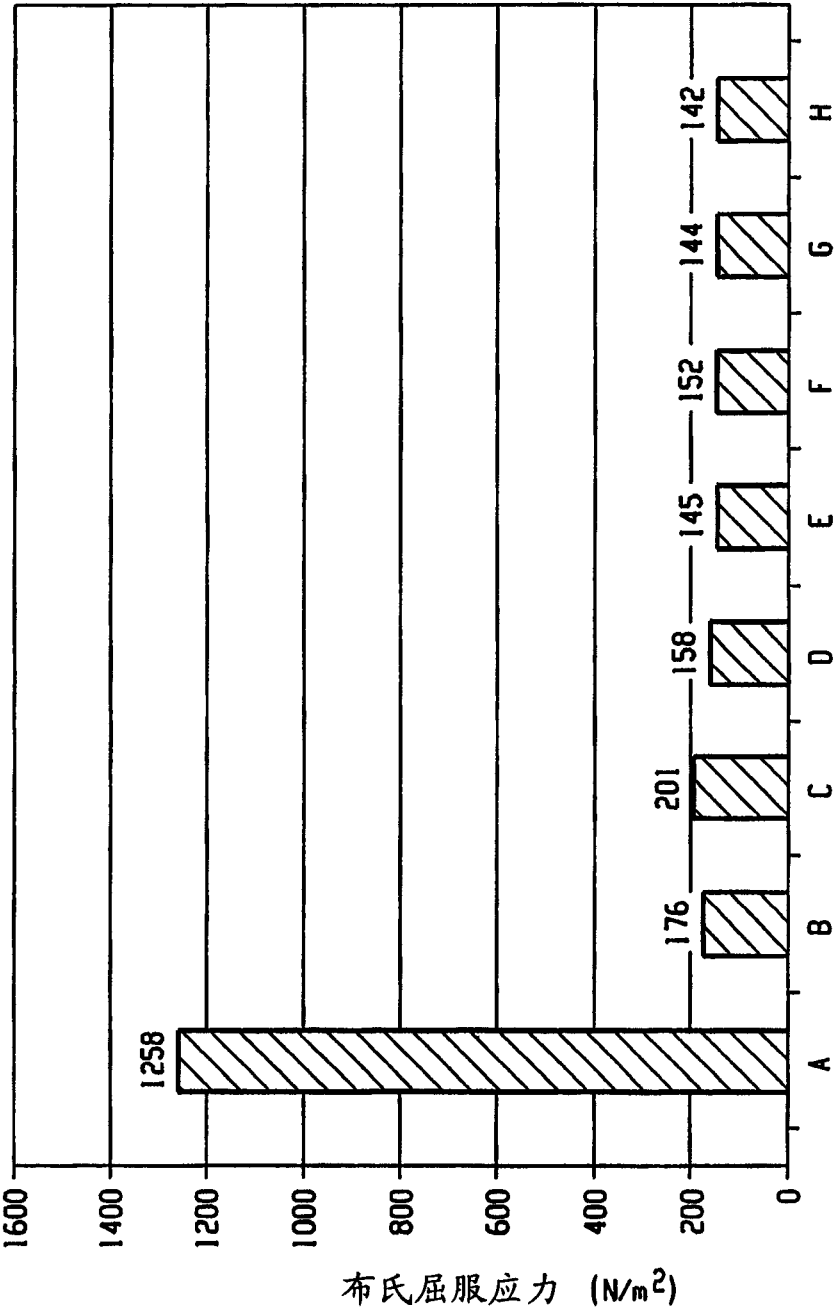


图 2

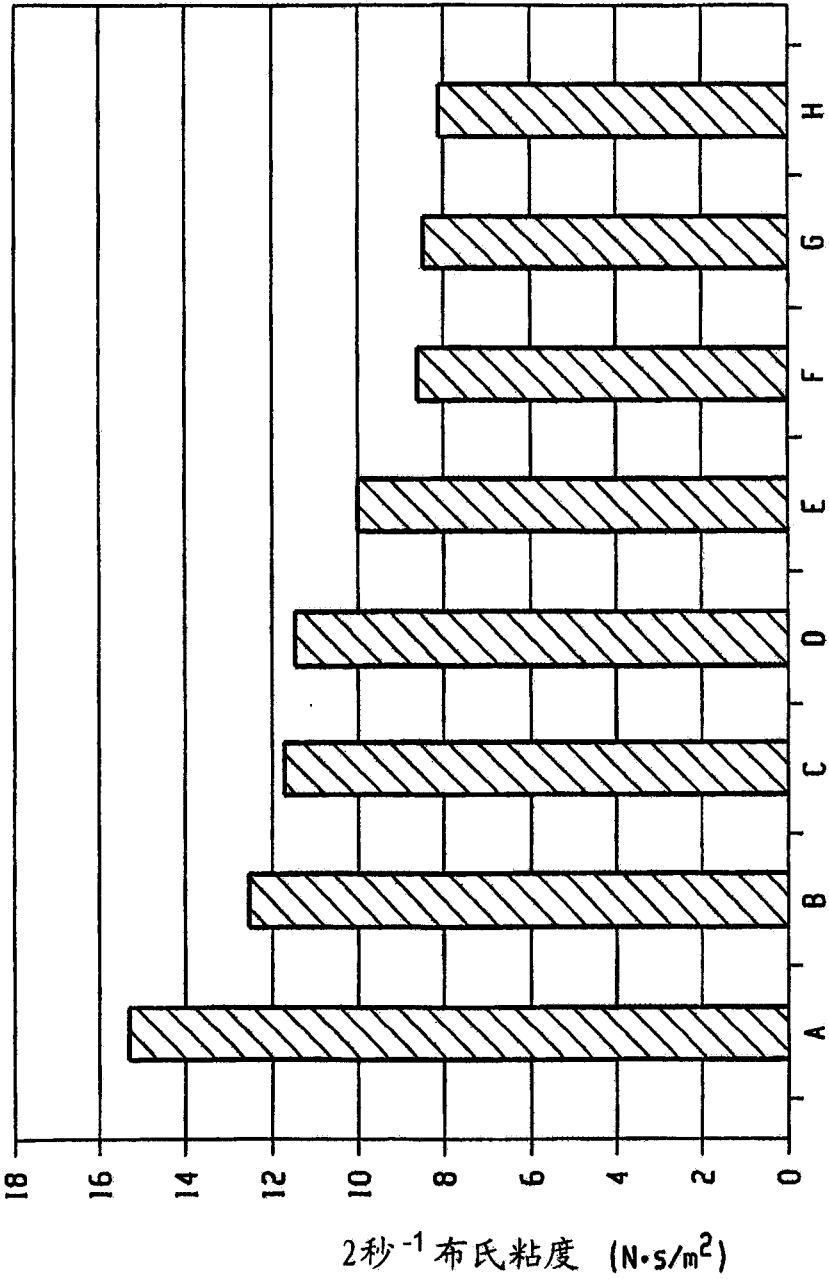


图 3