

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/38

H01M 4/42 H01M 6/08

H01M 4/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01812707. X

[43] 公开日 2003 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1441973A

[22] 申请日 2001.5.11 [21] 申请号 01812707. X

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 11 [33] US [31] 09/569,195

[86] 国际申请 PCT/US01/15224 2001. 5. 11

[87] 国际公布 WO01/86740 英 2001. 11. 15

[85] 进入国家阶段日期 2003. 1. 13

[71] 申请人 永备电池有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 N·C·汤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

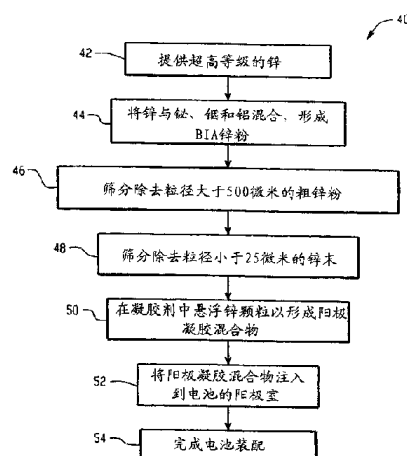
代理人 肖春京 黄力行

权利要求书 4 页 说明书 6 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于碱性电化学电池的锌基电极

[57] 摘要

本发明提供一种用于碱性电化学电池的锌基负极，即阳极。所述负极包括悬浮在凝胶剂中的锌粉。该锌粉具有基本上大于 25 微米的平均粒径，并优选具有 150 微米或更小的平均粒径。锌粉所含粒径小于 25 微米的锌末的量低于 1wt%。电池实现了在高速放电时提高电池放电性能，同时使冒气量最小。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于碱性电化学电池的负电极，所述负极包括平均粒径大于 25 微米的锌粉，其中所述锌粉具有低于 1wt% 的粒径小于 25 微米的锌末。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述锌粉具有 150 微米或更小的平均粒径。
3. 根据权利要求 2 所述的电极，其中所述锌粉具有 45 微米或更大的平均粒径。
4. 根据权利要求 2 所述的电极，其中所述锌粉具有 65 微米或更大的平均粒径。
- 10 5. 根据权利要求 2 所述的电极，其中所述锌粉具有 85 微米或更大的平均粒径。
6. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述锌粉具有在 100 微米和 120 微米之间的平均粒径。
- 15 7. 根据权利要求 2 所述的电极，其中所述锌粉具有大约 110 微米的平均粒径。
8. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述负极基本上不含表面活性剂。
9. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述锌粉悬浮在凝胶剂中。
- 20 10. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述负极还包括碱性电解质。
11. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述负极基本上不含粒径小于 25 微米的锌末。
12. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述锌粉具有低于 0.5wt% 的锌末。
- 25 13. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述锌粉具有低于 0.28wt% 的锌末。
14. 根据权利要求 1 所述的电极，其中所述锌粉具有低于 0.14wt% 的锌末。
- 30 15. 一种碱性电化学电池，包括：
 第一电极；
 碱性电解质；以及

第二电极，所述第二电极包括平均粒径基本上大于 25 微米的锌粉，其中所述锌粉含有低于 1wt%的粒径小于 25 微米的锌末。

16. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述锌粉具有 150 微米或更小的平均粒径。

5 17. 根据权利要求 16 所述的电极，其中所述锌粉具有 45 微米或更大的平均粒径。

18. 根据权利要求 16 所述的电极，其中所述锌粉具有 65 微米或更大的平均粒径。

10 19. 根据权利要求 16 所述的电极，其中所述锌粉具有 85 微米或更大的平均粒径。

20. 根据权利要求 16 所述的电极，其中所述锌粉具有在 100 微米和 120 微米之间的平均粒径。

21. 根据权利要求 16 所述的电化学电池，其中所述锌粉具有大约 110 微米的平均粒径。

15 22. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述负极基本上不含表面活性剂。

23. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述锌粉悬浮在凝胶剂中。

20 24. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述负极还包括碱性电解质。

25. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述负极基本上不含粒径小于 25 微米的锌末。

26. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述锌粉具有低于 0.5wt%的锌末。

25 27. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述锌粉具有低于 0.28wt%的锌末。

28. 根据权利要求 15 所述的电化学电池，其中所述锌粉具有低于 0.14wt%的锌末。

30 29. 一种形成用于电化学电池的负极的方法，所述方法包括下列步骤：

提供锌粉；

从所述锌粉中基本上除去锌末，使得锌粉中含有低于 1wt%的粒径

小于 25 微米的锌末；以及
用所锌粉形成负极。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，还包括将锌粉与凝胶剂混合以形成凝胶型负极的步骤。

5 31. 根据权利要求 29 所述的方法，还包括在容器中放置负极的步骤。

32. 根据权利要求 29 所述的方法，还包括从锌粉中除去粗锌粒的步骤。

10 33. 根据权利要求 29 所述的方法，还包括将碱性电解质加入负极中的步骤。

34. 根据权利要求 29 所述的方法，其中所述锌粉具有 150 微米或更小的平均粒径。

35. 根据权利要求 34 所述的电极，其中所述锌粉具有 45 微米或更大的平均粒径。

15 36. 根据权利要求 34 所述的电极，其中所述锌粉具有 65 微米或更大的平均粒径。

37. 根据权利要求 34 所述的电极，其中所述锌粉具有 85 微米或更大的平均粒径。

20 38. 根据权利要求 34 所述的电极，其中所述锌粉具有在 100 微米和 120 微米之间的平均粒径。

39. 根据权利要求 34 所述的方法，其中所述锌粉具有大约 110 微米的平均粒径。

40. 根据权利要求 34 所述的方法，其中所述基本上除去锌末的步骤包括基本上除去所有所述的锌末。

25 41. 根据权利要求 29 所述的方法，其中从所述锌粉中基本上除去锌末的所述步骤提供了锌末含量低于 0.5wt%的锌粉。

42. 根据权利要求 29 所述的方法，其中从所述锌粉中基本上除去锌末的所述步骤提供了锌末含量低于 0.28wt%的锌粉。

30 43. 根据权利要求 29 所述的方法，其中从所述锌粉中基本上除去锌末的所述步骤提供了锌末含量低于 0.14wt%的锌粉。

44. 根据权利要求 29 所述的方法，其中基本上除去锌末的所述步骤包括采用具有筛目尺寸为 500 的网筛筛分锌粉的步骤。

45. 一种制造电化学电池的方法，所述方法包括下列步骤：
提供具有开口端的容器；
在所述容器中设置第一电极；
在所述容器中插入隔板并与所述第一电极接触；
5 用锌粉形成第二电极，按照锌的总重量，此锌粉中含有低于 1wt% 的锌末，所述锌末具有低于 25 微米的粒径；
在所述容器中设置所述第二电极，此第二电极通过所述隔板与所述第一电极物理地隔开；
在所述容器中设置电解质，所述电解质与所述第一和第二电极接
10 触；以及
密封所述容器的开口端。
46. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述锌粉具有大于 25 微米并小于 150 微米的平均粒径。
47. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述
15 锌粉具有大于 45 微米并小于 150 微米的平均粒径。
48. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述锌粉具有大于 65 微米并小于 150 微米的平均粒径。
49. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述
20 锌粉具有大于 85 微米并小于 150 微米的平均粒径。
50. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述锌粉具有在 100 微米和 120 微米之间的平均粒径。
51. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述锌粉具有低于 0.5wt% 的粒径小于 25 微米的锌末。
52. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述
25 锌粉具有低于 0.28wt% 的粒径小于 25 微米的锌末。
53. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述锌粉所具有低于 0.14wt% 的粒径小于 25 微米的锌末。
54. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述电解质是碱性电解质。
- 30 55. 根据权利要求 45 所述的制造电化学电池的方法，其中所述第二电极不含表面活性剂。

用于碱性电化学电池的锌基电极

发明背景

5 本发明总的涉及碱性电化学电池，尤其涉及具有凝胶化负极的碱性电化学电池，所述凝胶化负极中含有锌粉。

碱性电化学电池（即，蓄电池）一般包括设置在容器中并由隔板分开的正极（通常称作阴极）和负极（通常称作阳极）。阳极、阴极和隔板同时与碱性电解液接触，此电解液通常包括氢氧化钾（KOH）。
10 在某些电池中，阴极包括作为电化学活性材料的二氧化锰（ MnO_2 ），还包括石墨和其它添加剂。阳极通常包括作为电化学活性材料的锌粉。锌粉通常悬浮在凝胶剂中以提供凝胶型阳极。

常规的锌基电池通常采用非汞齐化（unamalgamate）的粗锌粉，这些锌粉通常具有高达 700 微米的粒径。某些常规的锌电极采用平均
15 粒径约为 160 微米的锌粉。一般认为，为了提高在高速率放电下的使用性能，采用的锌颗粒的尺寸越小越好。电池生产者通常采用一般包括粒径小于 25 微米的锌末的锌粉。在应用到电池中前，通常将锌粉通过筛分方法过滤，以得到所需的平均锌粒径。但在过滤后的锌粉中一般仍存在着一定量的锌末。在某些电池中，电池生产者有意地增加锌
20 末的含量，例如在已公开的日本专利申请 JP 昭 57(1982) - 182972 和 PCT 国际申请 W099/07030 中所公开的那样。

锌粉一般根据特定的平均粒径进行分类，此尺寸也可以由筛过此锌粉的标准筛孔尺寸表示。通过使锌颗粒穿过特定尺寸的网筛中的开孔，可以将具有所需的平均粒径的锌粉与其它尺寸的颗粒分开，同时
25 防止其它颗粒穿过分选颗粒大小的网筛中的开孔。应理解，锌颗粒的尺寸一般受到筛分过程中所用网筛的限制。但是，在应用于电池的常规锌粉中，锌末（小于 25 微米的颗粒）通常留在锌粉中，因此，电池生产者还在电池中采用了锌末。

进行碱性电化学电池设计方面的目标是提高阳极放电性能，特别是在高速放电下的性能。在细锌颗粒可以提高高速放电过程中在电池
30 中可取得的使用性能的同时，过量的锌末可能引起其它问题，例如引起大量的阳极冒气，由此导致不希望的电池状况。因此，希望提供一

种在高速放电下具有增加的使用性能的改善的负极，同时使电池中的冒气量最小化。

发明概述

5 本发明提高了碱性电化学电池的放电使用性能，尤其是在高速率放电情况下的放电使用性能，并同时减小了电极冒气。为了取得这些和其它优点，本发明提供了碱性电化学电池的负极。负极包括具有基本上大于 25 微米的平均粒径的锌粉，优选地，锌粉还具有 150 微米或更小的平均粒径。按照锌的总重量，锌粉包含低于 1wt% 的锌末，锌末的粒径小于 25 微米。根据优选实施例，锌粉基本上不含锌末。

10 本发明还提供一种碱性电化学电池，此电池包括正极、碱性电解质以及负极，此负极包括具有基本上大于 25 微米的平均粒径的锌粉，优选地，锌粉还具有 150 微米或更小的平均粒径。按照锌的总重量，锌粉包含低于 1wt% 的锌末，锌末的粒径小于 25 微米。根据优选实施例，锌粉基本上不含锌末。

15 本发明还包括一种用于制造电化学电池的负极的方法，包括步骤：提供锌粉，从锌粉中除去锌末以使锌粉中所含粒径低于 25 微米的锌末的量低于 1wt%，然后形成具有细锌粉的负极。

20 在另一个实施例中，本发明包括一种制造电化学电池的方法，包括以下步骤。提供具有开口端的容器。在容器中设置阴极。在容器中插入隔板并接触第一电极。形成含有锌粉的阳极，按照锌的总重量，锌粉含有低于 1wt% 的锌末。锌末具有低于 25 微米的粒径。在容器中设置阳极，这样阳极通过隔板与阴极物理地隔开。在容器中设置电解质并接触阴极和阳极，然后密封容器的开口端。

25 参考下面的说明、权利要求和附图，本领域的普通技术人员会进一步理解和明白本发明的这些和其他特点和优点。

附图的简要说明

附图中：

图 1 是根据本发明采用锌基负极的碱性电化学电池的剖开透视图；

30 图 2 是描述根据本发明形成锌基负极的方法的流程图；

图 3 是将对具有不同量的锌末的锌粉进行测试的过程中得到的测定气体放出进行比较的图表。

图 4 是将对具有不同粒径的不同锌粉进行测试的过程中得到的测定气体放出进行比较的图表。

优选实施方式的详细说明

本发明的阳极优选采用平均粒径大于 25 微米并小于 150 微米的锌粉，其包含低于总锌量的 1wt% 的锌末。在此限定的锌末是粒径低于 25 微米的锌颗粒。更优选地，锌粉基本上没有锌末。本发明的其他实施方式采用平均粒径在低于 150 微米和大于 45 微米或大于 65 微米或大于 85 微米的锌粉。根据一个实施方式，锌粉的平均粒径在 100 微米至 120 微米之间，优选等于大约 110 微米。

10 这里，锌粉的平均粒径称作 D_{50} 中间值。 D_{50} 中间值利用下述方法测定：美国材料试验学会 (ASTM) 标准 B214-92、名称为 Standard Test Method for Sieve Analysis of Granular Metal Powder；在 ASTM D1366-86 (1991 重新批准) 中描述的报告方法，题为 Standard practice for Reporting Particle Size Characteristics of
15 Pigments。在此结合 ASTM 标准 B214-92 和 D1366-86 (1991 重新批准) 引作参考。正如在此文本中所采用的，通过绘出相对于上级尺寸限制数据的累积重量百分比来确定锌粉 D_{50} 中间值，如 ASTM D-1366-86 中所示，然后找出相应于 50% 累积重量值的直径 (即， D_{50})。

在现有技术所知的筛分过程中，通过控制锌粉形成过程并从所需要的锌粉中分出 (即，滤出) 粗锌粉，得到了平均粒径。另外，在筛分过程中基本上分出了锌末，这样锌末量低于总锌量的 1wt%。应理解，通过将在阳极中采用的锌末的量限制到低于总锌量的 1wt%，有力地控制了阳极冒气量，从而防止了过多冒气的发生。因此，本发明采用平均粒径约 110 微米的锌粉，同时限制了锌末的量，从而使电池中的冒
25 气量达到最小。

通过减少锌粉中锌末的量而使冒气量达到最小的一个优点在于，可以从阳极配方中除去通常由电池生产者用以减少冒气的表面活性剂。在美国专利 US5378559 中公开了通常的表面活性剂的例子。消除了对阳极中所采用表面活性剂的需要，因而制造本发明的电化学电池
30 无需表面活性剂，将更多的体积留给了电化学活性材料。虽然优选不再采用表面活性剂，但是本发明的一些实施例可以采用表面活性剂以进一步减少阳极冒气量。

参考图 1, 示出了柱形碱性电化学电池 10 的截面图, 在此电池 10 中采用根据本发明教导的电极中的锌粉。碱性电池 10 一般包括柱形钢壳 12, 此钢壳具有封闭的底端面和开口的顶端面。围绕钢壳 12 的外表面、除了钢壳 12 的端面之外, 形成金属化的塑料膜标签 14。在钢壳 5 12 的封闭端是优选由镀金属的钢形成的正极盖。在正极盖 16 的周边缘形成膜标签 14。电化学电池 10 包括正极、在此称作阴极 20 或第一电极, 其围绕钢壳 12 的内表面形成。阴极 20 优选由二氧化锰、石墨、氢氧化钾水溶液、及添加剂的混合物形成。隔板 22 围绕阴极 20 的内表面设置, 此隔板 22 优选由无纺织物形成, 防止在电池中任何固体颗粒的迁移。在阴极 20 中, 优选在隔板 22 的内部设置碱性电解质 24, 10 此电解质 24 优选由氢氧化钾溶液形成。

电化学电池 10 还包括负极, 在此称作阳极 18 或第二电极。在由隔板 22 与电解质 24 形成的阳极室中设置阳极 18 并与集流体 26 接触, 集流体 26 包括黄铜钉。阳极 18 是凝胶型阳极, 由悬浮在凝胶剂和碱性电解质中的锌粉 25 形成。根据本发明, 锌粉 25 优选具有相对小的粒径, 还有很少的、甚至没有锌末提供。阳极 18 由大约 67wt% 的锌粉、15 0.5wt% 凝胶剂/铜盐、32.5wt% 的水性电解质的构成, 水性电解质具有 40%KOH / 3%ZnO。

尼龙密封垫 30 用于紧密地密封钢壳 12 的开口端, 以防止钢壳 12 20 中所容纳的活性材料泄漏。尼龙密封垫 30 接触金属垫圈 28 和内电池盖 34, 内电池盖 34 优选由钢形成。设置优选由镀金属的钢形成的负极盖 36, 以通过焊接或压力接触与集流体 26 接触。负极盖 36 通过尼龙密封垫 30 与钢壳 12 电绝缘。

通过提供其中插入了阴极 20 的钢壳 12 (在此也称作开口端容器) 25 来组装图 1 的电化学电池 10。阴极围绕钢壳 12 的内表面形成。隔板 22 插入到容器中由阴极限定的中空区域。形成含有锌粉的阳极 18, 此锌粉中包含按照锌的总重低于 1wt% 的锌末。锌末的粒径小于 25 微米。阳极 18 设置在钢壳 12 中, 并使阳极 18 通过隔板 11 与阴极 20 物理地隔开。然后, 通过将集流体组件压向钢壳 12 的开口端而紧密密封钢壳。30 集流体组件包括尼龙密封垫 30、集流体 26、金属垫圈 28、内盖 34 和负极盖 36。

参照图 2, 在此描述在碱性电化学电池中制造用于组装的负极的方

法 40。方法 40 包括初始步骤 42：提供超高等级（SHG）的锌，其通常地采用锌锭的形式。应理解，超高等级锌优选是即便含有杂质也是含有低量杂质的高等级品质的锌。根据一个实施例，在步骤 44 中，锌与铋、镉和铝均匀地混合以形成锌合金，在此称作 BIA 锌。铋、镉和铝的各含量一般在 50ppm 至 250ppm 之间。在美国专利 US5312476 中公开了可适用合金的例子。步骤 44 可以包括在足够的温度下熔化锌锭，均匀地将熔化的锌与铋、镉和铝混合，通过喷嘴将熔融混合物吹向冷环境，得到 BIA 锌粉。在现有技术中已经熟知形成锌粉的方法，可商用于电化学电池的锌粉可以产自 Big River Zinc（美国）、Union Miniere（比利时）、Grillo（德国）、Noranda（加拿大）以及 Toho Zinc（日本）。应理解，可以采用其它形式的锌粉，无论此锌粉是单独采用，还是与其它添加剂一起采用。一经冷却，锌粉通常由不同尺寸的锌颗粒构成，例如，这些锌颗粒的尺寸通常可以在约 2 微米至 700 微米的范围内。应理解，可以最佳地控制形成锌粉的步骤 44，以获得所需要的平均锌粒径。

到了步骤 46，筛分锌粉，以分开并除去粒径例如大于 500 微米的粗锌粉。采用尺寸 35 的美国筛子（具有 500 微米的开孔尺寸），就可以实现粗粉末筛分。在步骤 48 中，进一步筛分锌粉，以分开并除去粒径小于 25 微米的锌末。采用 500 的美国筛子尺寸（具有 25 微米的开孔尺寸），就可以实现由筛分除去锌末。可以重复地进行筛分，直至剩余锌末的量低于总锌粉的 1wt%。可以采用其它锌末去除技术，例如浮选隔离（floatation separation），以获得低于 1wt% 的锌末。然后在步骤 50 中，在凝胶剂中悬浮筛分后的锌粉。据本领域所知的可适用的凝胶剂，例如为出自 B. F. Goodrich 的 Carbopol C940。然后在步骤 52 中，将阳极混合物注入到电化学电池阳极室中。此后在步骤 54 中，根据已知的电池装配技术完成电化学电池的组装。

参照图 3，示出了对占总锌量的 0-2wt% 的不同百分比的锌末进行测试时表示测得的气体放出的对照数据。以下述方式进行测试，将高达 5g 的平均粒径 D_{50} 为 110 微米的锌粉与 45% 的 KOH 溶液在倒置的试管中混合，并在 71℃ 的炉内加热试管。对于含有锌末的量分别为锌总量的 0、0.14、0.28、0.50、1.0、1.5、2.0wt% 的锌粉样品，测量以微升/克/天为单位的放出气体的量。在 1.5wt% 锌末的情况下所测得的

放出气体的量远低于在 2wt% 锌末情况下所放出气体的量。另外，对于锌末含量低于 1wt% 的锌粉，所测得的放出气体进一步大大减少。最优选地，基本上没有锌末的锌粉得到了最少量的测得的放出气体。

5 参见图 4，示出在另一试验中测得的对于不同的锌粒径所放出气体的量。当整个锌粉具有低于 25 微米的粒径时，产生了最大量的放出气体。当锌粉粒径增加到 25 微米以上时，气体放出量减少。因此，通常在电池中更大的锌粉粒径导致更少量的冒气。但是，减小的锌粉粒径通常会提高在高速率放电时的电池放电性能。

10 本发明有利地采用了小于或等于 150 微米、更优选等于大约 110 微米的平均锌粒径，同时将粒径低于 25 微米的锌末的量减少至低于总锌量的 1wt%。

可以预料，在各种类型的碱性电化学电池中可将其它阴极、隔板、电池壳、集流体以及密封组件与含有根据本发明的锌粉末的阳极一起使用。因此，本发明的锌粉末可以用于碱性电化学电池中的各种锌基
15 凝胶型阳极。

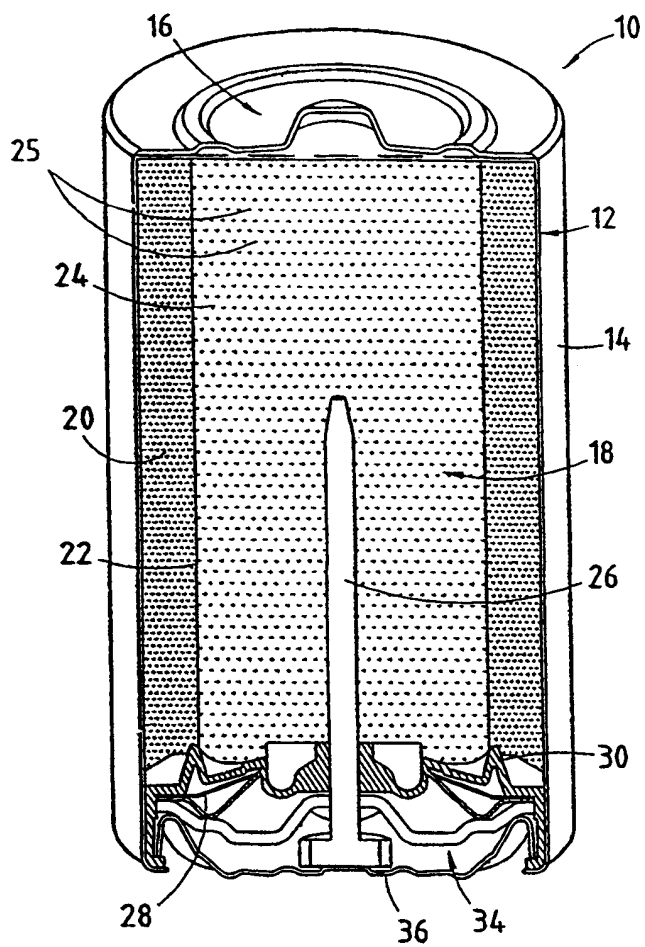


图 1

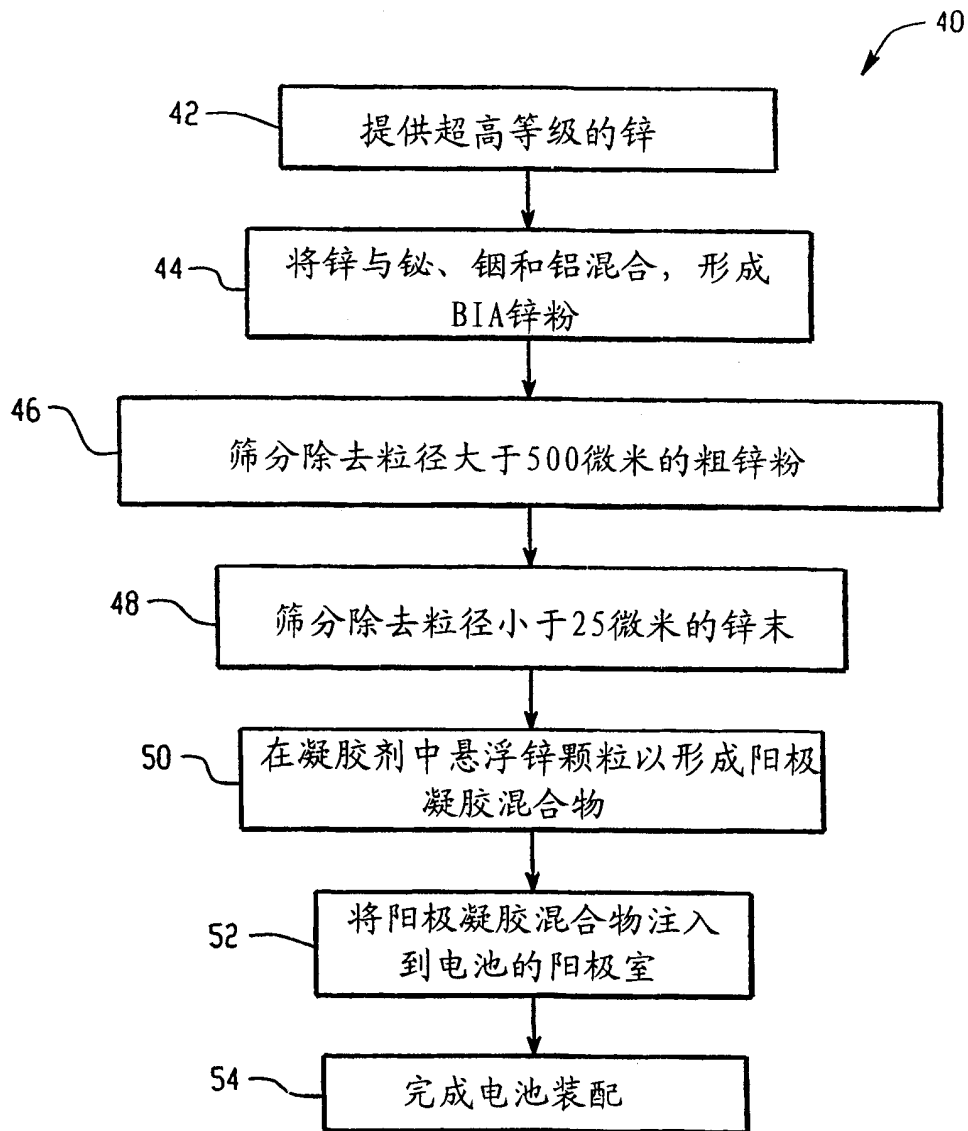
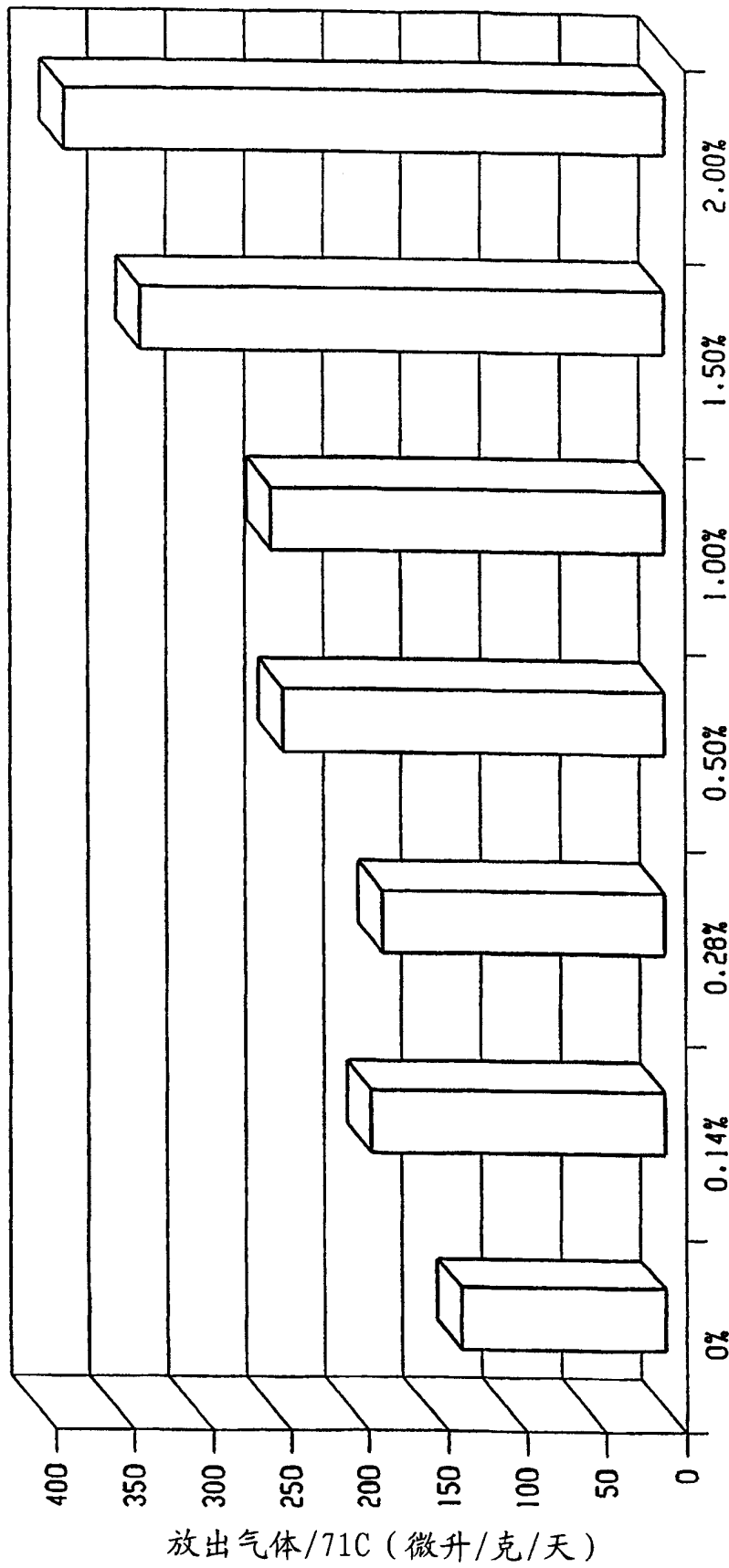


图 2



锌末<25微米 (wt%)

图 3

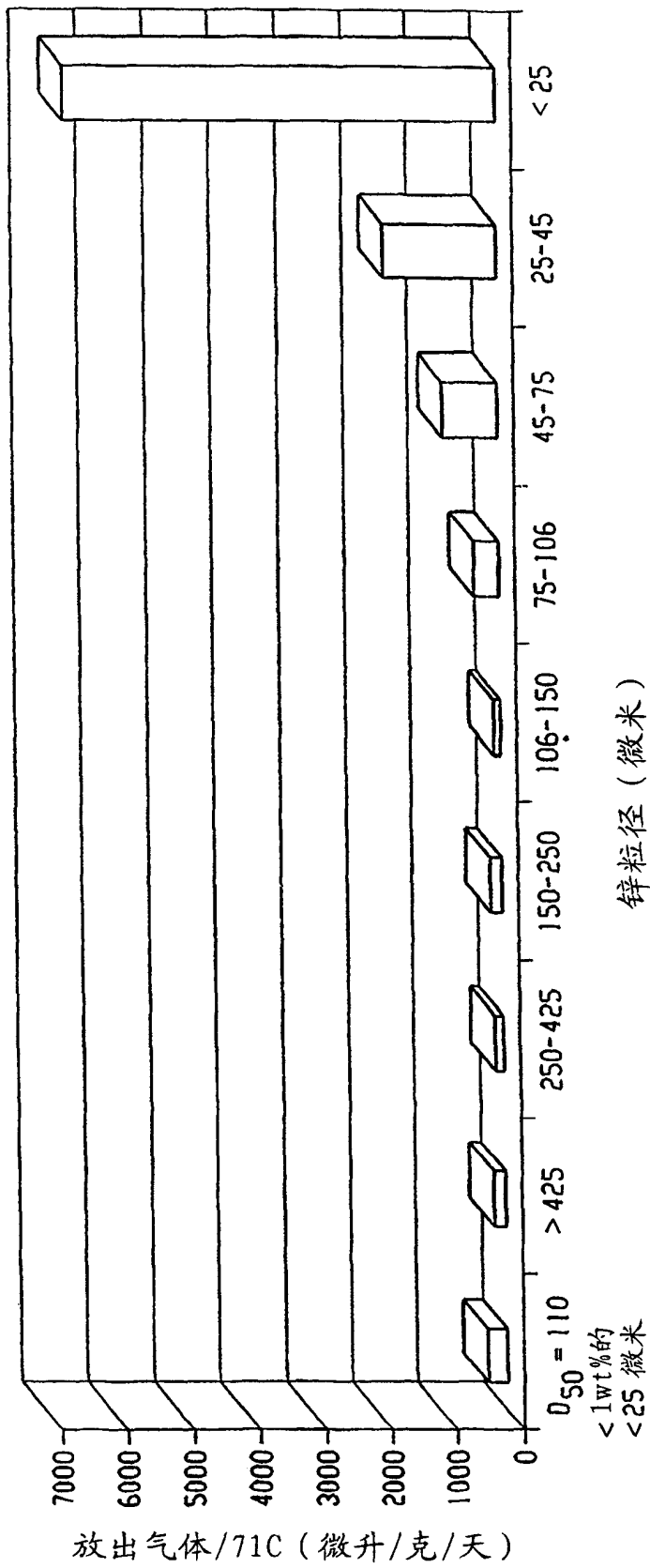


图 4