

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 2/02

H01M 12/06

H01M 4/76

H01M 4/66



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00817815.1

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1224116C

[22] 申请日 2000.12.12 [21] 申请号 00817815.1

[30] 优先权

[32] 1999.12.13 [33] US [31] 09/459,511

[86] 国际申请 PCT/US2000/042752 2000.12.12

[87] 国际公布 WO2001/043213 英 2001.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.26

[71] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 R·胡克 P·R·莫塞斯

D·帕派斯 G·魏

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

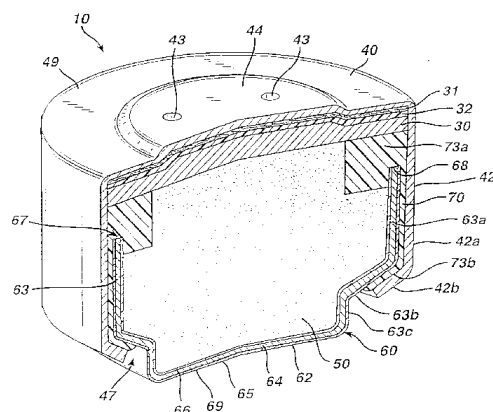
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称 锌/空气电池

[57] 摘要

一种在壳体形成之后但在含有锌的阳极材料(50)嵌入其中之前、对锌/空气去极化电池(10)的阳极壳(60)进行热处理的方法。阳极壳具有在其内表面的铜层。方法包括通过使在约 200℃ 至 700℃ 之间优选在约 300℃ 至 600℃ 之间的温度下的气体经过并接触壳体而热处理阳极壳以形成热处理后的阳极壳,然后冷却所述热处理后的阳极壳至室温。隔离大气储存热处理过的阳极壳直到阳极活性材料在装配过程中嵌入其中。热处理过程明显减少了在电池放电和储存期间的冒气现象,消除了向阳极材料中加入汞的需要。



ISSN 1008-4274

1. 一种热处理阳极壳体的方法, 所述阳极壳体具有形成其内表面的铜层, 所述方法包括:

(a) 通过使温度在 200℃至 700℃之间的惰性或还原气体经过并接触所述阳极壳体来加热所述阳极壳体, 以形成热处理后的阳极壳体;

(b) 冷却所述热处理后的阳极壳体。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤(b)中所述热处理后的阳极壳体的所述冷却是至环境温度。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 进一步包括隔离大气储存所述热处理过的阳极壳体直到在其中嵌入了阳极活性材料的步骤(c)。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中阳极壳体是包括具有在其外表面的镍层和在其内表面的铜层的不锈钢的三覆层材料。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气体是还原气体。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气体是含有氢气的还原气体。

7. 根据权利要求 1 的方法, 用于在壳体已形成之后但在包含锌的阳极材料插入其中之前热处理锌/空气去极化电池的阳极壳体, 所述阳极壳体具有形成其内表面的铜层。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中阳极壳体具有在 0.0254mm 和 0.38mm 之间的壁厚。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中铜层具有在 0.005mm 和 0.05mm 之间的厚度。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述热处理除去在所述铜层的表面上的氧化物。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述氧化物包括氧化铜。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述热处理是利用在 300℃至 600℃之间的温度范围内的气体与所述阳极壳体接触来实现。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述热处理是利用在 400℃至 600℃之间的温度范围内的气体来实现。

14. 根据权利要求 1 的方法，其中通过在炉子内使所述气体经过所述阳极壳体，进行步骤(a)中的热处理。

15. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤(a)中的所述热处理通过下述方式进行：(a.1) 最初加热阳极壳体，通过在气体接触阳极壳体的同时提高气体温度直到达到在 300°C 至 600°C 之间的均热温度；然后 (a.2) 保持所述阳极壳与在 300°C 至 600°C 之间的所述均热温度下的所述气体接触 5 至 25 分钟之间的时间。

16. 根据权利要求 15 的方法，其中最初利用与其接触的所述气体对阳极壳体进行步骤(a.1)中的热处理，其中所述气体的最初温度是在 20°C 至 30°C 之间的大约室温下的温度。

17. 一种锌/空气去极化电池，该电池包括阳极壳体和阴极壳体，在所述阳极壳体内的包括锌和碱性电解质的阳极材料，在所述阴极壳体内的催化阴极，其中所述阳极壳体包括与所述锌接触的在其内表面的铜层，其中在形成所述阳极壳之后但在其中加入所述阳极材料之前对所述阳极壳体进行如权利要求 1-16 任何一项中的热处理。

18. 根据权利要求 17 的电池，其中阳极壳体是包括具有在其外表面的镍层和在其内表面的铜层的不锈钢的三覆层材料，所述铜层与所述锌接触。

19. 根据权利要求 17 的电池，其中阳极壳体具有在 0.0254mm 和 0.38mm 之间的壁厚。

20. 根据权利要求 17 的电池，其中铜层具有在 0.005mm 和 0.05mm 之间的厚度。

21. 根据权利要求 17 的电池，其中阳极材料包括低于电池重量的百万分之五十的汞。

22. 根据权利要求 17 的电池，其中阳极材料包括低于电池重量的百万分之二十的汞。

锌/空气电池

本发明涉及具有含锌阳极和空气阴极的金属/空气电池。本发明涉及对形成电池阳极壳内表面的铜表面进行热处理的方法，例如通过使加热后的气体与其接触。

典型地，锌/空气电池是小型纽扣式电池的形式，这些电池的特别用途是用于电子助听器，包括可编程型助听器。这些小型电池典型具有圆盘状柱形结构，圆盘直径在约4至12mm之间，高度在约2至6mm之间。锌空气电池还可以以具有与常规AAAA、AAA、AA、C以及D尺寸Zn/MnO₂碱性电池相近、甚至更大的尺寸的圆柱形壳体的稍微更大的尺寸制成。

小型锌/空气纽扣电池典型包括阳极壳体（阳极杯），阴极壳体（阴极杯）。阳极壳体和阴极壳体每一个可以具有封闭端和打开端。在所需要的材料插入到阳极和阴极壳体之后，典型阳极壳的开端插入到阴极壳的开口端之中并通过卷边将电池密封。阳极壳可以用包括锌微粒的混合物填充。典型地，锌混合物包括汞和胶凝剂，当电解质添加到混合物中时变为凝胶状。电解质通常是氢氧化钾水溶液，但也可以采用其它碱性水溶液。阴极壳包括空气扩散层（空气过滤器），它衬于阴极壳封闭端的内表面。空气扩散层可以从包括纸和多孔聚合物材料的各种可渗透空气的材料中选择出。空气扩散层相邻阴极壳封闭端的表面中的空气孔放置。可以将典型包括二氧化锰微粒、碳和疏水性粘合剂混合物的催化材料插入到阴极壳体中，而不接触空气孔的空气扩散层侧的空气扩散层之上。典型的，在催化剂材料上施加可离子渗透的隔板以使其面对阴极壳的开口端。

典型地，阴极壳可以由镀镍不锈钢制成，例如，镍镀层形成在阴极壳的外表面，不锈钢形成在壳体的内表面。阳极壳还可以是镀镍不锈钢，典型地镍镀层形成在壳体的外表面。阳极壳可以是由具有镍外层和铜内层的不锈钢构成的三覆层材料。在此实施例，典型地，镍层形成阳极

壳外表面，铜层形成阳极壳内表面。铜内层是期望的，原因是在锌微粒和在阳极壳封闭端的电池负极端子之间提供高导电路径。可以将耐用、聚合物材料的绝缘环嵌入到阳极壳的外表面上。典型地，绝缘环是高密度聚乙烯、聚丙烯或当挤压时抗流动（冷流动）的尼龙。

在阳极壳体填充了锌混合物之后以及在空气扩散层、催化剂和可离子渗透的隔膜放置在阴极壳体中之后，可以将阳极壳的开口端插入到阴极壳的开口端。然后，可以将阴极壳的外边缘在阳极壳的外边缘之上咬口，以形成紧密密封的电池。在阳极壳周围的绝缘环防止在阳极和阴极杯之间的电接触。可除去的翼片（tab）放置在阴极壳表面上的空气孔上。在使用之前，将翼片除去，以便露出气孔，允许气体进入以激活电池。阳极壳封闭端部分可以用作电池负极端子，阴极壳封闭端部分可以用作电池正极端子。

典型地，在阳极混合物中至少添加占锌的 1wt% 的汞，例如，约 3wt %。汞添加到阳极混合物中是为了减少氢气冒气，这种冒气现象可能在放电期间以及当电池在放电之前或之后的储存过程中作为副反应发生。如果严重的话，冒气现象会减少电池容量、增加电解质泄漏的机会。这种泄漏会损伤或破坏助听器或其它被供电的电子元件。由于环境问题，在世界的许多区域正逐步限制汞在电化学电池中的采用。如果其它电压冒气抑制剂代替汞添加到阳极混合物中，它们或明显地减少了阳极导电性或具有在数量上的增加，从而明显地减少了电池容量（mAmp-hrs）。

US3897265 公开了一种具有插入到阴极壳中的阳极壳的有代表性的锌/空气纽扣电池结构。这里公开了在阳极和阴极壳之间的绝缘体。阳极包括汞齐化锌。电池包括含有空气扩散层、阴极催化剂、在阴极壳的封闭端朝向阴极壳表面中的空气孔的隔板的组合。

US5279905 公开了一种小型锌/空气电池，其中很少甚至没有汞添加到阳极混合物中。相反，阳极壳的内层已经涂覆了铜层。公开的阳极壳可以是由在其外表面镀镍、在其内表面镀铜的不锈钢构成的三覆层材料。铜层至少 1 微英寸（ 25.4×10^{-6} mm）厚。参考文献公开了在阳极壳内表面的铜层上涂覆一层铜。所公开的铜层在 1 微英寸至 5 微英寸

($25.4 \times 10^{-6} \text{mm}$ 至 $127 \times 10^{-6} \text{mm}$) 之间。

因此, 希望生产一种无需添加汞的锌/空气电池。

希望在没有增加电池中的冒气现象的同时还获得好的电池性能的条件下, 消除对在锌/空气电池中添加汞的需要。

本发明的一个方面在于, 热处理金属/空气去极化电池的阳极壳, 所希望的是, 锌/空气电池的阳极壳。本发明特别在于, 热处理用作助听器电源的小型锌/空气纽扣电池的阳极壳。本发明的方法在于, 热处理阳极壳, 优选在其压模成型之后但是在插入阳极活性材料之前。在形成阳极壳之后但在其中插入活性材料之前的这种热处理可以在此称作阳极壳的后热处理。这并不是说, 形成阳极壳的金属板可以在压模之前热处理。此阳极壳具有衬在其内表面的铜层。阳极壳优选为包括具有镍外层和铜内层的不锈钢三覆层材料。

本发明的主要方面包括: (a) 热处理所述阳极壳, 利用例如在约 200°C 至 700°C 的温度下, 优选在约 300°C 至 600°C 的温度下, 使气体流动与之接触, 以形成热处理过的阳极壳, 以及 (b) 将热处理过的阳极壳冷却至环境温度。然后, 优选隔离空气储存热处理过的阳极壳, 例如, 在真空密封容器中, 直到它准备要在电池装配期间填充阳极活性材料。优选地, 使处理气体经过与壳体接触, 在石英炉中热处理阳极壳。可以将阳极壳放置在此炉子的石英管中, 处理气体经过炉子以便它与阳极壳接触。优选处理气体是还原气体, 例如包括氢的气体。优选的还原气体包括约 5wt% 的氢气和 95wt% 的惰性或基本上惰性气体, 例如氩或氮。

所希望地, 阳极壳的热处理可以主要以两个步骤进行: a. 1) 最初加热阶段 (斜坡阶段), 其中炉子温度和最终经过与阳极壳接触的处理气体的温度从最初温度逐步增加到所希望的提高后 (均热) 温度; a. 2) 主要加热阶段, 其中与阳极壳接触的处理气体温度保持在所述提高后 (均热) 温度一段时间 (均热阶段)。与阳极壳接触的最初温度可以在约室温 (20°C) 或更低, 但是还可以更高, 例如在约 20°C 至 30°C 之间的温度。希望均热温度在约 300°C 至 700°C 之间, 优选温度在约 300°C 至 600°C 之间, 更优选温度在约 400°C 至 600°C 之间。均热温度优选

保持在上述均热温度范围之内的恒定温度，但是还可以是在上述均热温度范围内的可变化温度。整个主要加热和均热阶段保持处理气体流过与阳极壳接触。一旦达到均热温度，理想是将阳极壳在均热温度下暴露于流动处理气体中达到在约 5 至 25 分钟之间的相对短的时间，优选为 15 分钟。处理气体可以经过炉子并以层流或乱流的方式与阳极壳接触。因此，气流的速率不是关键，确定在约 8 立方厘米 / 分钟至 10 立方厘米 / 分钟之间的气流流速是令人满意的。在均热阶段之后，炉子关闭，同时热处理后的阳极壳仍在炉子中，对壳体进行冷却步骤，其中允许逐渐冷却至环境温度，例如，达到在约 20°C 至 30°C 之间的室温。在冷却至室温时，热处理后的阳极壳优选隔离大气，例如放在真空密封箱（包）中，直到它在电池组装期间填充阳极活性材料。

已经证明，施加于所述阳极壳的本发明的热处理步骤减少了在使用该热处理阳极壳的锌 / 空气电池中的冒气现象。冒气现象的显著减少完全消除了将汞添加到阳极混合物中的需要。

现在并不确切知道本发明的热处理过程使电池冒气现象明显减少的原因。理论上讲，铜的阳极壳内层改进了在储存阶段氧化铜（CuO）的表面沉积以及其它氧化物和杂质的沉积，储存阶段可以是从例如通过压模形成壳体的时间直到在电池装配中实际采用的几个星期或几个月的时间。例如氧化物能够充当催化剂，它加快了在锌和水之间的主要冒气反应生成氧化锌和氢气的速率。认为本发明的热处理过程减少了铜层表面的氧化铜和来自铜层表面的其它氧化物和杂质的数量，从而减少了氢气产生的速度。本发明的热处理过程还在阳极壳的内部上形成更光滑的铜层，它进而减少了发生冒气反应的活性区的数量。

参考附图更好的理解本发明，其中：

图 1 是本发明的锌 / 空气电池的实施例的等比例横截面图。

图 2 是图 1 中引用的催化阴极组合（assembly）和空气扩散层的分解透视图；

图 3 是阴极壳壁的实施例的横截面图。

本发明指的是气体去极化电化学电池。这种电池具有典型包括锌的金

属阳极和空气阴极。通常，这种电池用作金属/空气去极化电池，更典型为锌/空气电池。

本发明的锌/空气主要是无汞的，理想为小型纽扣电池的形式。特别用于电子助听器的电源。本发明的小型锌/空气电池典型为直径在约4至16mm、优选在约4至12mm，高度在约2至9mm、优选在2至6mm的盘状圆柱形状。小型锌/空气电池典型具有在约1.1伏特至0.2伏特之间的工作负载电压。电池典型具有在约1.1伏特至约0.9伏特之间的基本上平的放电电压曲线，然后电压可以相当陡峭的变为零。电池可以在约5至15毫安培之间放电。在此采用的术语“小型电池”或“小型纽扣电池”意思是包括这种小尺寸纽扣电池，但是并不意味着限制于此，因为对于小锌/空气电池而言其它形状和尺寸也是可以的。例如，还可以按照稍微大一些的尺寸生产锌/空气电池，此电池具有相当于常规AAAA、AAA、AA、C和D尺寸的Zn/MnO₂碱性电池的圆柱形壳体尺寸，甚至可以生产的更大一些。本发明还意味着应用于这种更大的电池尺寸和其它的电池形状，例如棱柱或椭圆形状。

本发明的电池不包含任何添加的汞（零添加汞电池），因此基本是无汞的。在这种零添加汞电池中，没有添加汞，仅存在着与锌自然出现的微量的汞。因此，本发明电池的总汞量低于电池总重量的约百万分之五十，优选低于电池总重量的百万分之二十，更优选低于电池总重量的百万分之十。（在此采用的术语“基本上是无汞的”表示电池具有低于电池总重量的百万分之五十的汞含量）。本发明的电池可以在阳极中具有非常少量的铅添加剂。如果铅添加到阳极中，电池中的铅含量典型可以占阳极中总金属含量的约100至600ppm之间。但是，本发明的电池理想地是不含有添加量的铅，因此是无铅的，也就是说，总铅量低于阳极总金属量的30ppm，理想地是低于15ppm。

本发明的锌/空气电池10具有阳极壳60、阴极壳40、在两者之间的电绝缘材料70。阳极壳60具有主体63、整体封闭端69、开口端67。阴极壳40具有主体42、整体封闭端49和开口端47。阳极壳60包含阳极混合物50，阳极混合物50含有锌和碱性电解质。阴极壳40具有多个在

其封闭端的表面中的空气孔 42 和放置在接近于空气孔的壳体中的催化复合材料 34。在电池放电过程中，当氧气通过空气孔 42 进入时，催化材料 34 与周围氧气发生电化学反应。

已经测定，如果本发明的锌/空气电池 10 的阳极壳 60 在其内表面用铜层 66 镀覆，在壳体形成之后但在阳极材料 50 加入之前，例如用热气体来热处理铜层，那么就可以实现在电池放电和储存期间冒气现象的明显减少。认为本发明的热处理过程消除了铜层表面的氧化铜、其它氧化物和杂质，由此降低了电池放电和储存期间氢气生成的速率。由于对铜层 66 的热处理实现的电池冒气现象的减少足以免除对阳极活性混合物 50 添加汞的需要。尤其是，已经确定在没有将其它冒气抑制剂添加到锌和阳极混合物的条件下，可以免除常规情况下汞以阳极混合物约 3% 的重量百分比的加入。同样，可以以代替汞的量提高在阳极混合物 50 的总锌量，从而使电池容量增加 (mAmp-hrs)。

图 1 中示出本发明的锌/空气电池的优选实施例。图 1 中示出的实施例是以小型纽扣电池的形式。电池 10 包括阴极壳 40 (阴极杯)、阳极壳 60 (阳极杯)、在两者之间的电绝缘材料 70。理想地，绝缘体 70 可以是环形物的形式，此环状物可以插入到阳极壳体 63 的外表面上，如图 1 所示。理想地，绝缘环 70 具有在阳极壳的外边缘 68 周围延伸的加大部分 73a (图 1)。具有加大部分 73a 的绝缘体 70 防止阳极活性物质在电池密封之后与阴极壳 40 接触。绝缘体 70 是耐用电绝缘材料，例如高密度聚乙烯、聚丙烯或尼龙，当挤压时这些材料抵制流动 (抵制冷流动)。

阳极壳 60 和阴极壳 40 最初是隔离片。阳极壳 60 和阴极壳 40 分别地用活性材料填充，于是阳极壳 60 的开口端 67 可以插入到阴极壳 40 的开口端 47。阳极壳 60 的特征在于，具有最大直径的第一直体部分 63a，此部分从外围边缘 68 竖直向下延伸到大于至少 50% 的阳极壳 60 的高度，在此处阳极壳向内倾斜形成倾斜中部 63b (图 1)。有从中部 63b 的终端垂直向下延伸的第二竖直部分 63c。第二竖直部分 63c 比竖直部分 63a 的直径小。部分 63c 以 90° 的弯曲终止，形成具有相对平的负极端面 65 的封闭端 69。阴极壳 40 的主体 42 具有从封闭端 49 垂直向下延伸的最大

直径的竖直部分 42a。主体 42 在外围边缘 42b 终止。阴极壳 40 的外围边缘 42b 和绝缘环 70 的下伏外围边缘 73b 首先垂直的延伸并可以在阳极壳 60 的倾斜中部 63b 上机械地卷边。这样将阴极壳 40 锁定在阳极壳 60 之上，形成紧密密封电池。

通过首先制备锌微粒和粉末状凝胶剂材料的混合物，阳极壳 60 可以单独地用阳极活性材料填充。锌的平均粒径理想地是在约 30 至 350 微米之间。锌可以是纯锌，或者也可以是与铟（100 至 1000ppm）合金化的锌微粒的形式。锌还可以是与铟（100 至 1000ppm）和铅（100 至 1000ppm）合金化的微粒锌的形式。也可以采用其它锌合金，例如与铟（100 至 1000ppm）和铋（100 至 1000ppm）合金化的锌微粒。这些锌合金微粒基本由纯锌构成并且基本具有纯锌的电化学容量。因此，术语“锌”应被理解成包括这种材料。凝胶剂材料可以是各种已知凝胶剂中选出的，这些材料基本上不溶液碱性电解质。例如，这些凝胶剂可以是交连羧甲基纤维素（CMC）；淀粉接枝共聚物，例如，以在商品名 Waterlock A211（Grain Processing Corp.）下购得的接枝到淀粉骨架上的水解聚丙烯腈；在商品名 Carbopol C940（B.F. Goodrich）下可购得的交连聚丙烯酸聚合物；在商品名 Waterlock A 400（Grain Processing Corp.）下可购得的碱皂化聚丙烯腈；以及在商品名 Waterlock J-500 或 J-550 下可购得的聚丙烯酸的钠盐、称作（termed）聚丙烯酸钠超强吸收（superabsorbent）聚合物。可以形成锌微粒和凝胶粉末的干混物，其中凝胶剂典型为干混物重量的约 0.1wt-1wt%。将包括约 30-40wt%KOH 和约 2wt%ZnO 的 KOH 电解质的溶液添加到干混物中，所形成的湿阳极混合物 50 可以插入到阳极壳 60 中。选择性地，锌微粒和凝胶剂的干粉混合物可以先放在阳极壳 60 中，然后再添加电解质以形成湿阳极混合物 50。

催化阴极组合 30 和空气扩散层 31 可以如下插入到壳体 40 中：空气扩散盘 31，（图 1 和 2），它可以是空气多孔过滤纸或多孔聚合材料的形式，可插入到阴极壳 40 中以便对着空气孔 42 放置。如聚四氟乙烯（Teflon）的隔离电解质阻挡层 32（图 1 和 2）可以选择性地嵌入在空气扩散层 31 之上。如果采用的话，阻挡层 32 应当是疏水性的，并用以

在没有明显延迟气体向电池流入的条件下防止电解质从电池泄漏。如图 2 中所示的催化阴极组合 30 可以制成包括以下层的叠层：电解质阻挡材料层 35，在阻挡层 35 下面的阴极催化复合材料层 34，在催化复合材料层 34 下面的离子可渗透隔膜材料层 38，如图 2 所示。这些层的每一层可以单独地制备，并通过加热和压制层叠在一起以形成催化组合 30。电解质阻挡层 35 理想地是聚四氟乙烯 (Teflon) 的。隔膜 38 可以从常规离子可渗透隔膜材料中选出，这些材料包括玻璃纸、聚氯乙烯、丙烯腈以及微孔聚丙烯。

催化阴极复合材料 34 理想地包括二氧化锰微粒、碳和疏水性粘合剂的疏水性催化阴极混合物 33，此疏水性粘合剂通过常规涂覆方法施加到导电筛网 37 之上，此导电筛网优选为镍筛网。可以包括或采用其他催化材料，例如金属，如银、铂、钯、钌，或者其它的金属或锰的氧化物 (MnO_x) 以及其它已知可催化氧气还原反应的组分。在施加过程中，催化剂混合物 33 基本上吸收在筛网 37 的多孔网中。在催化混合物 33 中采用的二氧化锰可以是常规电池级二氧化锰，例如电解二氧化锰 (EMD)。在催化混合物 33 中的二氧化锰还可以是由硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 热分解形成的二氧化锰。在混合物 33 制备中采用的碳可以是包括石墨、碳黑、乙炔黑的各种形式。由于碳黑的高表面积，因此它是优选的。适用的疏水性粘合剂可以是聚四氟乙烯 (Teflon)。典型地，催化混合物 33 可以包括 3-10wt% 的 MnO_2 、10-20wt% 的碳以及余量粘合剂。在电池放电过程中，催化混合物 33 主要充当催化剂促进进入空气的电化学反应。然而，额外的二氧化锰可以添加到催化剂，电池可以转化成空气辅助的锌 / 空气电池或空气辅助的碱性电池。在这种电池中，至少部分二氧化锰放电，也就是说，在电化学反应过程中一些锰与进入的空气一起被还原。

可以将称作阻挡层 35、催化复合材料 34、和隔膜 38 的各层层叠，通过施加热量和压力，形成图 2 中所示的催化组合 30。可以将组合 30 插入到阴极壳 40 中，这样它邻接空气扩散层 31，使得隔离层 38 面对壳体 40 开口端，如图 1 所示。在空气扩散层 31 和催化组合 30 插入到壳体 40 中之后，填充后的阳极壳 60 的开口端 67 可以插入到阴极壳 40 的开口端 47。

可以将阴极壳的外围边缘 42b 与其间的绝缘体 70 卷曲到阳极壳的倾斜中部 63b, 如上所述。

在优选实施例(图 1)中, 阳极壳 60 具有在其内表面的镀或覆铜层 66, 这样在组装好的电池中锌阳极混合物 50 接触铜层。铜镀层是理想的, 因为当锌放电时, 它为电子提供从阳极 50 到负极端子 65 的高导电路径。理想地, 阳极壳 60 由不锈钢形成, 在其内表面镀上铜层。优选地, 壳体 60 由铜层 66 在其内表面、镍层 62 在其外表面的不锈钢 64 构成的三覆层材料形成, 如图 3 所示。因此, 组装好的电池 10 中, 铜层 66 形成阳极壳的内表面, 与锌阳极混合物 50 接触, 镍层 62 形成阳极壳外表面。

理想地, 铜层 66 具有在约 0.0002 英寸(0.005mm)和 0.002 英寸(0.05mm)之间的厚度。典型地, 不锈钢具有在约 0.001 英寸(0.0254mm)和 0.01 英寸(0.254mm)之间的厚度, 镍层在约 0.0001 英寸(0.00254mm)和 0.001 英寸(0.0254mm)之间。理想地, 由三覆层材料构成的阳极壳 60 的总壁厚可以在约 0.001 英寸(0.0254mm)和 0.015 英寸(0.38mm)之间。

在本发明的工艺中, 首选, 阳极壳 60 可以压模成与图 1 所示相同或类似的形状。阳极壳可以由具有形成在壳体内表面的铜层 66 的上述三覆层结构形成。根据本发明, 在壳体 60 压模成所希望的形状之后, 对铜表面进行热处理(后热处理), 优选是把阳极壳 60 放入流动处理气体中, 优选为还原气体, 该还原气体已经被加热到在约 200 °C 至 700 °C 之间的温度, 优选在约 300 °C 至 600 °C 之间的温度。可以采用其它熟知的热处理和气体接触方法。优选的还原气体是氢气和氮气的混合物, 理想地为 5wt%的氢气和 95wt%的氮气。通过将阳极壳 60 放在上部开口的陶瓷外壳或船形器皿中, 可以很方便地完成热处理。可以将其中有壳体 60 的陶瓷外壳放入电加热石英炉中的石英容纳管中。当处理气体进入炉子时可以在周围温度下或低于周围的温度, 但是当它缓慢地经过炉子并接触阳极壳时, 它几乎被立即加热到炉子的温度。因此, 气体接触阳极壳的最初温度可以是室温(20 °C)。然而, 气体接触阳极壳的最初温度可以是更高的温度, 例如, 在大约 20 °C 至 30 °C 之间的室温。在壳体 60

在炉子中并且处理气体经过与阳极壳接触时，热处理可以以主要地两个步骤实现：a) 最初加热阶段（斜坡阶段），其中炉子温度和最终经过的还原气体的温度从所述最初温度逐步增加到所希望的提高后温度；a. 2) 主要（均热）加热阶段，其中气体温度保持在提高后（均热）温度一段设定时间（均热阶段）。

在最初（斜坡）加热阶段，炉子温度和所经过的处理气体温度以 $5-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升高。在最初（斜坡）加热阶段中，处理气体流速优选保持在约 $8-10$ 立方厘米/分钟的慢流速。但是，处理气体流速可以保持在更高的速率，例如湍流速度。典型地，最初（斜坡）加热可以保持约 $15-60$ 分钟甚至更长的周期，这取决于所选择的炉子温升的速率。进行最初（斜坡）加热直到升到所希望的均热温度。理想地均热温度可以是在约 $200^{\circ}\text{C}-700^{\circ}\text{C}$ 之间的温度，优选在约 $300^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ 之间的温度，更优选在约 $400^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ 之间的温度。为了便于操作和产品一致，均热温度优选保持在恒定的温度。但是，应懂得，只要主要（均热）加热阶段保持在 $200^{\circ}\text{C}-700^{\circ}\text{C}$ 范围内、优选在约 $300^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度，在此阶段内均热温度均热温度可以变化。一旦达到均热温度，阳极壳 60 在均热温度下暴露于流动还原气体中大约 $5-25$ 分钟之间、优选为约 15 分钟的相对较短的时间（主要加热阶段）。在均热阶段处理气体的流速可以在该时间内中变化并升到更高的速率。但是，在最初和主要加热阶段保持大约相同的流速是令人满意的，也就是，在约 $8-10$ 立方厘米/分钟的慢流速。

在主要（均热）加热阶段之后，切断炉子，而热处理后的壳体 60 仍放在炉子中，并将壳体 60 逐渐冷却到室温，例如达到在约 $20^{\circ}\text{C}-30^{\circ}\text{C}$ 之间的温度，优选同时保持与还原气体的流动接触。在冷却到室温时，将热处理后的阳极壳储存在真空密封箱中直到想要在电池制备过程中填充锌阳极混合物。

上述阳极壳 60 的热处理可以利用为惰性气体例如氩的处理气体来实现。但是，优选处理气体是还原气体，例如含有约 $5\text{wt}\%$ 的氢气和 $95\text{wt}\%$ 的氮气的气体。在整个处理阶段，使气体保持为相同的成分是有利的。

本发明的优点通过以下实施例可以表明。

实施例 1 (没有添加汞/阳极壳用还原气体热处理)

由板形材料制备具有镍 62 外层、不锈钢中间层 64、铜内层 66 的三覆层材料的阳极壳 60。阳极壳壁总厚度是约 0.0119 英寸 (0.302mm)。不锈钢层具有约 0.009 英寸 (0.229mm) 的厚度, 镍层具有约 0.000928 英寸 (0.0236mm) 的厚度。铜层具有约 0.00194 英寸 (0.049mm) 的厚度。三覆层板材料压模成形成图 1 中所示构造的空阳极壳 60 的形状。将如此形成的阳极壳利用由 5wt%氢气和 95wt%的氮气构成的还原气体进行上述热处理过程。

具体而言, 空阳极壳 60 放置在开口陶瓷船形容器中, 上述船形容器再放置在石英炉中。利用以约 8-10cc/min 的速率单程经过炉子流动的还原气体, 使阳极壳接受最初 (斜坡) 加热阶段。炉子的温度和最终经过并与阳极壳接触的还原气体的温度从室温 (20 °C) 以约 15 °C/min 的速率逐步升高, 直到达到约 215 °C 理想均热温度。然后, 炉子保持在大约均热温度。利用在此阶段以约 215 °C 的恒定均热温度经过阳极壳的还原气体, 在主要 (均热) 阶段加热阳极壳 60 约 5 分钟。在均热阶段通过炉子的还原气体流速为大约 8-10cc/min。然后切断炉子, 使阳极壳 60 逐步冷却到环境温度。冷却阶段需要约 5-12 小时, 这取决于最高均热温度。然后将壳体从炉子中取出, 优选隔离空气储存, 例如在真空箱中。

然后制备具有上述 (图 1) 构成的小型锌/空气电池。电池的总直径为约 0.608 英寸 (15.4mm), 高度 (正极到负极端子) 为约 0.314 英寸 (7.98mm)。对所采用的阳极壳 60 如上所述在 215 °C 下进行热处理。阴极壳 40 是镀镍的钢材料, 壁厚约为 0.01 英寸 (0.25mm)。阴极催化剂复合物 37 具有下述组成: MnO₂ 4.6wt%、碳黑 15.3wt%、聚四氟乙烯粘合剂 18.8wt%以及镍筛网 61.2wt%。总阴极催化剂复合物 37 是 0.140g。阳极 50 不含有添加的汞 (汞含量低于电池重量的 20ppm) 并具有以下成分: 锌 77.8wt% (锌是与各为 200-500ppm 的镉和铅的合金)、电解质 (40wt%KOH 和 2wt%的 ZnO) 21.9wt%、凝胶剂 (Waterlock J-550) 0.3wt%、铅 400ppm (0.04wt%)。整个阳极 50 是 2.43g, 锌是 1.9g。

电池被分成两组。一组在 220ohms 的恒定负载下放电到 0.2 伏特的舍点 (cut-off) 电压, 放电后的电池在密封的箔容器中环境温度下储存 7 天。第二组在没有使电池放电的情况下在密封的箔容器中在环境温度下储存 30 天。在每组电池中发生的冒气现象的量测定如下: 在 第一组 (放电电池) 中, 在电池放电和随后的储存期间发生的冒气现象被测定并列在表 1 中。在第二组 (未放电电池) 中, 在周围温度下在一个月的储存期内发生的冒气现象被测定并列在表 2 中。列表中的数据由在电池中存留的气体 (在电池中的) 和从电池中逃逸出来并储存在箔容器中的气体 (在容器中的) 构成。放电后的电池在放电完成之后放置在容器中。

通过比较在储存阶段前后总容器重量差, 测定在电池储存在密封箔容器中时发生冒气的量。电池中存留的冒起量 (剩余气体) 通过电池穿刺试验测定。试验包括用针刺穿电池。从电池中释放的气体进入腔室中并通过压力传感器测量。

除了均热温度为约 500 °C 之外, 另一个同样的三覆层阳极壳以同样方式进行加热处理。然后, 炉子保持在约均热温度。在主要 (均热) 阶段, 利用以大约 500 °C 的恒定均热温度经过阳极壳的还原气体, 在此阶段加热阳极壳 60 大约 15 分钟的周期。然后, 切断炉子, 使阳极壳冷却到周围温度。冷却阶段用去大约 8 小时。壳体从炉子中取出并储存在真空容器中。然后, 电池用在本例上面所述的同样的阳极和阴极催化成分装配。在电池装配中采用在 500 °C 热处理后的阳极壳。将电池分成两组。一组在 220ohms 的恒定负载下放电到 0.2 伏特的舍点电压, 放电后的电池在密封的箔容器中在周围温度下储存 7 天。第二组在没有使电池放电的情况下在密封的箔容器中在周围温度下储存 30 天。在每组电池中发生的冒气现象的量测定如下: 在 第一组 (放电电池) 中, 在电池放电和随后的储存期间发生的冒气现象被测定并列在表 1 中。在第二组 (未放电电池) 中, 在周围温度下在一个月的储存期内发生的冒气现象被测定并列在表 2 中。

例 2 (比较的): (没有添加汞 / 阳极壳在压模之后没有热处理)

除了阳极壳在压模成型之后没有热处理之外, 根据例 1 所述制备具有

相同尺寸和成分、相同阳极三覆层壳体和阴极催化剂复合物、相同（零添加汞）的阳极组成的同样的电池。

如 1 所示，将电池分成两组。一组在 220ohms 的恒定负载下放电到 0.2 伏特的舍点电压，放电后的电池在密封的箔容器中在周围温度下储存 7 天。第二组在没有使电池放电的情况下在密封的箔容器中在周围温度下储存 30 天。在每组电池中发生的冒气现象的量测定如下：在 第一组（放电电池）中，在电池放电和随后的储存期间发生的冒气现象被测定并列在表 1 中。在第二组（未放电电池）中，在周围温度下在一个月的储存期内发生的冒气现象被测定并列在表 2 中。

例 3（比较的）- 汞添加到阳极 / 阳极壳在压模之后没有热处理

除了汞添加到阳极并且阳极壳在压模成型之后没有热处理之外，根据例 1 所述制备具有相同尺寸和组件、相同阳极三覆层壳体和阴极催化剂复合物的同样的电池。阳极 50 具有与例 1 相同的锌量（1.9g）。阳极 50 具有下述组成：锌 76.0wt%、电解质（40wt%KOH 和 2wt%的 ZnO）21.3wt%、凝胶剂（Waterlock J-550）0.3wt%、铅 400ppm(0.04wt%)、汞 2.4wt%。阳极 50 总重为 2.48g。阴极催化剂复合物 37 具有以下组成：MnO₂ 4.6wt%、碳黑 15.3wt%、聚四氟乙烯粘合剂 18.8wt%以及镍筛网 61.2wt%，如例 1。阴极催化剂复合物 37 总量是 0.140g。

和例 1 中一样，将电池分成两个不同的组。一组在 220ohms 的恒定负载下放电到 0.2 伏特的舍点电压，放电后的电池在密封的箔容器中在周围温度下储存 7 天。第二组在没有使电池放电的情况下在密封的箔容器中在周围温度下储存 30 天。在每组电池中发生的冒气现象的量测定如下：在 第一组（放电电池）中，在电池放电（电池中）和随后的储存期间（后放电）发生的冒气现象被测定并列在表 1 中。在第二组（未放电电池）中，在周围温度下在一个月的储存期内发生的冒气现象被测定并列在表 2 中。

表 1
在放电后的 Zn / 空气电池中的冒气现象

<u>电池</u>	<u>在 220ohm 的负载下</u> <u>至 0.2V 的 Amp-HR</u>	<u>在容器中的</u> <u>冒气, ml</u>	<u>在电池中的</u> <u>冒气, ml</u>	<u>冒气总</u> <u>量, ml</u>
<u>例 1</u>				
在 215 °C 热处理 ¹	1.21	0.2	0.4	0.6
在 500 °C 热处理 ¹	1.21	0.0	0.3	0.3
对照 ² 例 2	1.19	4.6	0.7	5.3
对照 ² 例 2	1.32	0.0	0.5	0.5

注意: 1. 在形成壳体之后, 用还原气体 (5wt%的氢气和 95wt%的氮气) 后热处理阳极三覆层壳体。没有汞添加到阳极。

2. 没有汞添加到阳极。在阳极壳形成之后没有对其进行后热处理。

3. 汞添加到阳极。阳极壳在形成之后没有对其进行后热处理。

表 2
在未放电后的 Zn / 空气电池中的冒气现象

<u>电池</u>	<u>在容器中的冒气,</u> <u>ml</u>	<u>在电池中的冒气,</u> <u>ml</u>	<u>冒气总</u> <u>量, ml</u>
<u>例 1</u>			
在 250°C 热处理 ¹	0.1	0.1	0.2
对照 ² 例 2	1.9	0.2	2.1

注意: 1. 在形成壳体之后, 用还原气体 (5wt%的氢气和 95wt%的氮气) 后热处理阳极三覆层壳体。没有汞添加到阳极。

2. 没有汞添加到阳极。在阳极壳形成之后没有对其进行后热处理。

从表 1 中报告的结果来看, 与零添加汞并且没有阳极壳的后热处理的放电对照电池 (例 2) 所报告的冒气现象相比, 具有零添加汞但是阳极壳经过后热处理的本发明的放电电池 (例 1) 所发生的电池冒气现象明显地减少。另外, 在表 1 中报告结果显示, 与采用大约 3wt%的汞并且没有阳极壳的后热处理的对照电池 (例 3) 所得结果相比, 本发明的具有后热处理阳极壳 / 零添加汞的电池 (例 1) 具有相同的冒气标准和仅很少量的

电池放电容量的减少。因此，已经测定，通过对阳极壳进行后热处理而代替向阳极材料中添加汞，可以实现在冒气减少和整个性能方面的相同效果。同样，即使没有在阳极中添加汞，在具有根据本发明后热处理后的阳极壳的电池中也没有电解质的泄漏。

从表2中报告的结果来看，和具有零添加的汞而没有阳极壳的后处理的对照电池（例2）相比，具有零添加汞但是具有阳极壳后热处理的本发明（例1）的未放电电池出现的电池冒气现象明显减少。

在上述例子中阳极壳的后热处理利用由5wt%的氢气和95wt%的氮气构成的还原气体来完成。制备与实施例1中（零添加汞）相同的电池，但是利用氮气代替5wt%的还原气体以同样的方式后热处理阳极壳60。电池以与例1相同的方式进行放电（以220ohm恒定负载直到0.2V的舍点电压）。以与例1相同的方式测定所发生的（在放电过程中和在放电后的一个星期的贮存时间内）冒气的总量。与具有没有后热处理过的阳极壳的相同（零添加汞）电池相比，具有用氮气后热处理它们的阳极壳的电池显示出更少的冒气。但是，在热处理过程中，当采用还原气体例如5wt%氢气和95wt%氮气的混合物时，冒气的减少更为明显。例如，具有用还原气体（5wt%的氢气和95wt%的氮气）、在500°C后热处理过的阳极壳体的放电后电池（零添加汞）的气体放出总量为0.3ml。通过比较，具有用氮气在500°C后热处理过的阳极壳体的放电后电池（零添加汞）的气体放出总量为0.4ml；具有没有对阳极壳进行后热处理的放电后的相同电池（零添加汞）的气体放出总量为5.3ml。

虽然参考具体实施例对本发明进行了描述，但应当理解在没有脱离本发明的构思的条件下的其他实施例也是可行的。具有降低的氧化物、污染物浓度和其它表面异常的所希望的阳极壳体可能地利用选择性方法而获得，这些方法包括机械磨蚀、化学处理或在气体等离子中浸渍壳体。因此，本发明并不限于具体的实施例，其保护范围由权利要求及其等价内容来反映。

图1

