

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

# [12] 发明专利说明书

H01M 10/24

H01M 4/24

H01M 4/50 H01M 4/62

H01M 2/14

[21] ZL 专利号 94101682. X

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1073293C

[22] 申请日 1994. 1. 31

[21] 申请号 94101682. X

[30] 优先权

[32] 1993. 4. 20 [33] US [31] 08/049, 405

[73] 专利权人 蓄电池技术股份有限公司

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 克劳斯·托曼次切格

克里斯托弗·米哈沃夫斯基

[56] 参考文献

US4,091,178 1978. 5. 23 H01M10/24

WO91/12635 1991. 8. 22 H01M10/28

审查员 刘玉华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

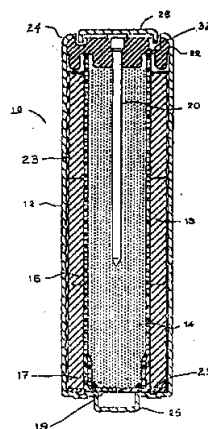
代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 用于再充电电池的二氧化锰正极和含该正极的电池

[57] 摘要

本发明揭示的可再充二氧化锰电池含碱性电解液，锌负极和二氧化锰正极。按本发明，正极基本上是非限制的一即，在电池中不使用笼来限制正极。在可再充碱性电池的放电过程中，正极会趋于溶胀，在充电循环过程中它会趋于收缩或减小其尺寸。然而，考虑到略微调整高度或纵向膨胀或在筒管电池中的生长，基本上填满电池内划定的全部空间，而使正极达所需的尺寸，正极可包含添加剂如碳或石墨以提高其导电性，和憎水剂如 PTFE，聚乙烯或聚丙烯以提高正极的氢渗透性，并由此提高氢的复合速率，而且负极的放电量为  $\text{NiO}_2$  正极在理论上一个电子放电量的 60% - 120%。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种可再充电化学电池(10)，它包含：
  - 具有内圆周面和底面的容器(12)；
  - 配置于所述容器内的可再充的锌负极(14)；
  - 配置于所述容器内的离子导电电解质水溶液；
  - 配置于所述容器内的二氧化锰正极(18)，所述正极具有至少一个外圆周面，底面和顶面；
  - 配置于所述容器内，在所述正极和所述负极间的分隔器(16)；
  - 在所述容器顶部上方配置了并密封住装在所述容器内各组件的封闭元件(22)；和
  - 与所述负极和所述  $\text{MnO}_2$  正极相接触的以使所述电池的负极和正极具有各自终端的终端装置(26, 28)；和
- 其中通过至少正极的外圆周与所述容器的所述内圆周相互作用，正极的底面与所述容器相互作用，并且进一步通过与至少一个所述分隔器和/或与所述封闭元件相互作用，来限制循环期间内所述正极的尺寸明显变化，其特征在于，
- 所述  $\text{MnO}_2$  正极的主要活性组份为能充电放电的二氧化锰，且在低放电速率下所述  $\text{MnO}_2$  电极的第一放电量基本上为所述  $\text{MnO}_2$  在理论上一个电子的放电量，即  $308 \text{ mAh/g MnO}_2$ ；
- 所述电解质水溶液的主要组份是选自碱金属氢氧化物溶液，选自  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  的盐溶液，及其混合物；和
- 电极平衡，即所述锌负极的理论放电量与所述  $\text{MnO}_2$  正极在理论上一个电子放电量之比为 70%—110%。

2. 如权利要求 1 所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述电解质为 1N-15N 的氢氧化钾。

3. 如权利要求 2 所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述电解质含少量溶于其中的氧化锌。

4. 如上述任一项权利要求所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述分隔器含第一层和第二层，其中所述第一层为离子渗透层，所述第二层为一层电解质吸收剂无纺材料和电解质吸收剂无纺纤维增强材料。

5. 如权利要求 1 所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述负极含与胶凝剂混合的锌粉，所述胶凝剂是选自异丁烯酸钾，聚异丁烯酸，羧甲基纤维素，淀粉，及其衍生物；

其中所述负极可进一步任选地含少量的选自铅，镉，铟，镓，铋和汞的金属缓蚀剂；和

其中所述负极可进一步任选地含有机缓蚀剂。

6. 如权利要求 1 所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述  $MnO_2$  正极进一步含至少一种添加剂，该添加剂为选自 5%—15 重量% 的石墨，0.1%—15 重量% 的炭黑，和 3%—25 重量% 的选自氧化钡，氢氧化钡和硫酸钡的钡化合物；

其中所述  $MnO_2$  电极可进一步任选地含 0.01% —5% 的选自银，氧化银和银盐的氢复合催化剂；和

其中所述  $MnO_2$  正极可进一步任选地含 0.1%—5% 的选自 PTFE，聚乙烯和聚丙烯的湿上胶剂。

7. 如权利要求 1 所述的可再充电化学电池，其特征在于，它还包含涂在所述容器内表面上的导电性碳基涂层(23)；

其中所述的涂层包含石墨和聚乙酸乙烯酯共聚物的水性分散

体。

8. 如权利要求 1 所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述锌负极为圆柱形且在所述电池中为中心配置；所述  $\text{MnO}_2$  正极为含内圆周表面的环形电极，且在所述容器中以至少一个预模压片的形式存在。

9. 如权利要求 1 所述的可再充电化学电池，其特征在于，所述分隔器为可渗透离子的，至少可渗透氢气和氧气的渗透气体的，但不可渗透锌的树枝状晶体的复合柔韧结构，和

其中所述分隔器为孔直径低于 0.2 微米的微孔分隔器。

# 说明书

## 用于再充电的二氧化锰正极 和含该正极的电池

本申请是申请号为 07/824,208 申请的部分延续,现在是申请号为 07/497,908 一案在 1993,4,20 申请的 U.S. Pat. 5,204,195 分案,现在是在 1992,4,28 申请的 U.S. Pat. 5,108,852。

本发明涉及具有二氧化锰正极的再充电电池,通常,这种电池为碱性二氧化锰-锌电池;然而,本发明也涉及电池体系,该体系含有碱或其它电解质水溶液和二氧化锰正极,但也含有可以是金属氢氧化物或氢或甚至可以是铁,镉或铅的负极。

本发明也涉及那些如上所述的再充电电池,但其中电池设计成负极的理论放电量约在  $MnO_2$  正极理论一个电子放电量的 60%—120% 的范围内。

本发明的一个特征是再充电电池的  $MnO_2$  正极是非限制的,所谓的“非限制”是指不加入金属丝网筛或“笼”,该网筛或“笼”是特别用其从机械上来约束正极,使其不会由于在放电循环中二氧化锰溶胀以及在充电循环中尺寸收缩的趋向,而改变正极尺寸。因此,本发明的电池通常显示出高放电速率能力(drain rate capabilities)和长的循环寿命。

必须始终清楚并牢记的是将含碱性电解质的电池,上面所讨论的负极,和再充二氧化锰正极组合成其完全充电状态。因此,任何这种电池在使用中的第一循环是放电循环,随后电池需要再充电以备以后的使用,这样,当然,与镍镉(Ni/Cd)或镍金属氢化物(NiMeH)电池截然不同,它必须在使用前先充电。尽管本发明特别

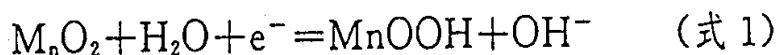
针对筒管电池，但也可扩展至钮扣电池。在任何情况下，本发明的所有电池在它第一次使用时要经放电；然后进入充电和放电循环。然而，由于在放电时，特别是在碱性电解质存在下，二氧化锰正极有溶胀的趋向，必须保证的是正极能保持其完整性和不裂解或基本上以不破坏电池内部结构的方式溶胀，另外，电池可提供进一步使用的无效性。

通常，本发明的电池具有二氧化锰正极（如后面所更详细地讨论的）连同负极，分隔器，以及某种碱性电解质，一起置于一个合适的容器中。该容器由合适的密封封住。通常，本发明的电池含有1N—15N的氢氧化钾电解质，还可进一步含有溶解于其中的氧化锌。

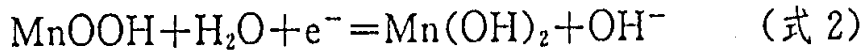
在正极和负极间使用了分隔器通常包含作为电解质“芯”的吸附层，和一阻挡层，该阻挡层的作用是防止由于可延伸至正极和负极间的锌的树枝状晶体的生长所引起的电池短路。这些性质最好是使用两层分隔器系统，或叠层分隔器来获得。

当负极为锌时，通常是将锌粉与胶凝剂混合。胶凝剂可为例如聚甲基丙烯酸钾或聚甲基丙烯酸，羧基甲基纤维素，淀粉，以及它们的衍生物。金属腐蚀抑制剂例如很少量的铅，镉，铟，镓，铋，甚至是汞，可包含于负极的配方中，以及有机腐蚀抑制剂，以减少在电池中所产生的氢气泡。任选地，也可将氧化锌粉末包含于负极电极配方中。

二氧化锰的放电反应是相当复杂的，且可以多步进行。对二氧化锰在碱溶液存在下的放电机理已由Kozawa提出过，并得到了普遍承认，对此在由K. Kordesch编辑的“电池”，卷1的第3章“二氧化锰”…中有描述。 $MnO_2$ 的放电曲线具有倾斜特征，表明是一个匀相反应。当产生的质子从电解质的水按下述方程式转移至二氧化锰的晶格中时， $MnO_2$ 的电位在不断地变化：



然而，当插入晶格中的质子的数目不断地增加时， $M_nO_2$  晶格就膨胀了，且在放电过程中的某一点，放电机理就发生了变化。在此之后，放电可按下述方程式在非均相反应中进行：



该第二反应步骤包括  $MnOOH$  以  $[Mn(OH)_4]^-$  的形式溶解，和在二氧化锰正极  $Mn(OH)_4^-$  的石墨添加物上的电化学还原，并从中沉淀出  $Mn(OH)_2$ 。

当将二氧化锰电极作为电化学电池中的再充正极时，已知只有当二氧化锰在不超过其名义上的  $M_nO_2$  态和其  $MnOOH$  全放一个电子状态的范围内充电和放电时才可再充。为目前的讨论起见，将  $M_nO_2$  电极在  $M_nO_2$  态和  $MnOOH$  态之间的理论放电电量称为或作为  $M_nO_2$  电极的理论上的一个电子放电电量。若  $M_nO_2$  正极的放电过程持续超出  $MnOOH$  的范围，曾报道过会发生不可逆的相变化，这使二氧化锰电极不再是完全可再充的。

特别地，如上述式 1 是放电反应的说明，放电反应是在电解质水溶液存在下，由于  $M_nO_2$  在向  $MnOOH$  一个电子放电范围内放电时，就会发生放电反应。通常认为如式 1 放电反应所示的  $M_nO_2$  的理论上一个电子放电量为  $M_nO_2$  的 300mAh/g。但不能忽视的是当放电时， $M_nO_2$  电极结构或晶格会膨胀或至少趋向于膨胀。

而且，在进一步放电过程中的某一点上，放电机理会改变；该点以后，在  $M_nO_2$  电极第二电子放电范围内的放电将在如上式 2 所述的发生随后的非均相反应。特别地关于碱性二氧化锰/锌电池，如上述式 2 所述的第二步骤在对电池的使用寿命有显著影响的足够低的电压，如低于 0.9 伏下发生。通常，发现对于实际的电池配方，上述的第二放电步骤是不可逆的，由此获得的  $M_nO_2$  电极是不可再充的，因此，必须防止发生这种第二放电步骤。

换句话说，原则上， $M_nO_2$  要放弃两倍于其一个电子的再充能

量，然而，超过其第一电子放电量的  $M_nO_2$  第二电子放电量在实际电池中，无论在任何意义上来说都是不可再充的，且第二电子放电在任何足够低的电压情况下进行是有利的。

至于已有文献中的  $M_nO_2/Zn$  电池，用许多步骤来保证可再充性；特别地，采取步骤来严格地限制负极的放电量，或提供能排除  $M_nO_2$  正极过度放电的电子装置，以便获得  $M_nO_2/Zn$  电池。当试图获得有效量的  $M_nO_2/Zn$  电池，使它们在商业上可行，特别是基于平常可商品的购得的电池极二氧化锰，这些是辍需要考虑的。

当然，通常注意的是，如此获得的  $M_nO_2$  电极是难以再充的；通常已知即使不是所有的电池循环周期，绝大部分的负极材料都是可再充的。

历史上，曾在 60 年代(1960—)末至 70 年代(—1970)初将可再充碱性  $M_nO_2/Zn$  电池引入市场，但由于它们有许多限制而未获得成功。这些限制如上所述，包括使用电子控制以决定结束放电一即，在某一点处切断放电—或甚至有必要使电池使用者保持记录投入使用的电池的数目，然后在适当的时候使电池用充电机进行充电—这些必须既不能太早也不能太晚，通常，这种电池仅仅是改进了的原始碱性  $M_nO_2/Zn$  电池，且通常它们在负极的活性材料和作为第一电池的正极之间有着相同的比率，但仅仅是使用了粘合剂，如水泥以排除对  $M_nO_2$  电极结构的破坏，及添加剂以防止气体产生，当然也改进了分隔器以排除负极和正极间短路的可能性。这类电池的能量密度也相当低：例如，D 电池额定只有 2Ah 作为再充电电池，且在电池完全耗尽且不进一步再充前它供给的总电量仅 6Ah。在这些电池中，锌负极的理论量通常高于  $M_nO_2$  理论的一个电子放电量，约为理论一个电子放电量的 125%—135%。上述更全面的讨论在下述文章中有披露，由 John Wiley & Sons, New York, 1969 年出版的由 FALK 和 SALKIND 著的碱性蓄电池，第 180—185 页，

及 367—370 页。

在 U. S. Pat. 2,962,540 中, Kordesch 描述了粘合水泥的阳极, 用作单个使用的干电池。正极可以为筒管结构, 或板强构, 且正极的结构使它们能整体上结合 5%—20% 的水泥添加剂。任选地, 进一步 2%—20% 的钢棉可用作阴极进一步地加强。本发明的目的是克服米粘合的正极的电阻, 该电阻会引起正极在放电过程中膨胀。

在 U. S. Pat. 3,113,050 中, Kordesch 描述了可将正极用作原电池和再充电电池。这些正极是水泥和水胶乳粘合的, 使得在放电和充电循环过程中能减少膨胀和收缩。水泥和胶乳粘合添加剂存在的量分别为 2.5% 至 20%。也可另外加入附加的 2% 至 20% 的水泥和/或胶乳粘合添加剂。

或者, 为了克服如上所述的限定, 通过在电池容量上对负极施加限定来限定电池的放电量而改进电池-通过使  $M_nO_2$  放电不可能高于负极可利用电量的预定值。通常, 这就意味着所允许的锌负极的放电量不大于  $M_nO_2$  正极理论上一个电子放电量的约 30%, 这样, 至少保持了电池的再充性能, 但也导致电池只具有相当低的可供能量和密度, 这些限定, 可以理解, 缓和了商业上的对这种电池的接受。

参考 1970, 9. 22 发表的由 Amano et al 著的 U. S. Pat. 3,530, 496。Amano et al 十分强烈的陈述了他们试图限定  $M_nO_2$  电极的放电程度, 这是通过提供一个负极, 将其放电量限定  $M_nO_2$  理论上一个电子放电量的 20%—30%。Amano et al 通过加入镍粉来防止正极的机械破坏, 同样这样也增加了正极的导电性, 并显著地增强了其机械强度。将镍粉加入正极后, Amano et al 发现正极溶胀, 剥离或脱层的趋势减少了。然而, 按 Anano et al, 不加入作为正极粘合剂的增强剂如镍粉, 在不发生正极的机械破坏的情况下, 该极的放电量只约为其理论上一个电子放电量的 20%。当正极只进行如此低程

度的放电时，循环过程中电极的膨胀或收缩是不足以扩展至发生机械破坏。Amano et al 报道了当加入的镍粘合剂和石墨的重量比为， $M_nO_2$ ：石墨：镍为 8：1：1 时可增加电池正极的循环寿命，该电池所含负极的放电量为  $M_nO_2$  正极在理论上一个电子放电量的 30%。Amano et al 也报道了镍添加剂降低了当预压型阴极片从压模中取出时的“回跳”作用。

Amano et al 是如何获得其锌负极的限定的呢，他们提供了尺寸基本上与那些碱性原电池相同的正极，然后将环形或中空圆柱形凝胶化锌负极紧邻  $M_nO_2$  正极并由适当的两组份分隔器将它们分隔从而减少负极锌的放电量。然后，负极的中心用凝胶化电解质填充，使无法向其中加入任何活性负极材料。Amano et al 在其负极中也含有经他们优选了铜汞齐颗粒以增强负极的导电性。而且，在负极中，Amano et al 也提供氧化锌储备块，它们使用 PTFE 作为粘合剂，且它们必须使用带钻孔的涂饰筛网集流 (current collector) 来代替单独的钉子，它在另外情况下可于  $M_nO_2/Zn$  碱性原电池。

在 1973, 2. 13 发表的 U. S. Pat. 3, 716, 411 中, Ogawa et al 披露了碱性锰再充电电池，其中将负极的放电量控制在正极可再充电的范围内；且其中负极和正极通过气体可渗透的而树枝状晶体不可渗透的分隔器而互相面对面排列。然而，Ogawa et al 电池为将负极严格地限定在其放电量保持在不大于二氧化锰理论上一个电子放电量的约 40%。Ogawa et al 讨论了这样一个事实，令锌—二氧化锰电池放电使其终端电压小于 0.9 伏并降到约 0.75 伏，锌负极的放电量约与二氧化锰正极相同或略低，然后二氧化锰上的放电效应至少是部分不可逆的。Ogawa et al 强调无论在什么情况下都不能许负极的放电深度超过二氧化锰正极在理论上一个电子放电量的 60%。Ogawa et al 提供了包含二个正极的另一种结构，一个在负极的旁边，而内正极则装在铅孔镍板钢袋或罐中。

应该注意的是，Ogawa et al 也描述了将羧基镍粘合剂用于第二电池的  $M_nO_2$  正极，研究是类似于由 Amano et al 所描述的。而且，Ogawa et al 利用了不常用的厚度为 0.5—4mm 的厚分隔器，并预期厚分隔器将提供制约以消除正极的溶胀，此方式类似于下面叙述的由 Kordesch et al. 在 U. S. Pat. 4,384,029 中所使用的金属笼。由 Ogawa et al 使用的负极是通过将含锌颗粒的浆料施于作为集流器的钢质网或筛网上。然而，负极是如此的粘筒，使在将它插入电池前必须将其进行捏合。还有，金属筛网也对正极提供制约，以便限制其在充电和放电循环过程中溶胀的趋向。

在 1992. 6. 4 申请的属 Tomantschger et al 的 U. S. Pat. 申请 No. 07/893,793 中提供了使用  $M_nO_2$  正极和锌负极的碱性锰锌可再充电池，其中限定锌负极的放电电量不大于  $M_nO_2$  在理论上一个电子放电量的 60%—100%。这就提供了比已有文献中采用的电池个有更高容量和更高能量密度的碱性锰可再充电池。

本发明提供的含二氧化锰电极的电池，其与已有文献的电池相比具有高容量和高放电率。提供了负极，在负极和  $M_nO_2$  电极间装有分隔器，并配备了与负极和  $M_nO_2$  电极接触的恰当的终端装置，以便分别获得电池的负极和正极终端。非限制性的  $M_nO_2$  电极的二氧化锰能在等于或低于在  $M_nO_2$  态和  $MnOOOH$  态之间的  $M_nO_2$  电极在理论上一个电子放电电量下进行充电和放电。

广义地讲，本发明考虑其负板中的主要活性组份可选自锌，氢和金属氢化物。其它元素如铁，铅或镉在某些特定用途下也可考虑使用。选择电解质水溶液的主要组份以适应特定的负极和  $M_nO_2$  正组对，且尤其可选自碱金属氢氧化物—即 KOH—，或某种酸如  $H_2SO_4$ ， $H_3BO_3$ ，或  $H_3PO_4$ ，或其混合物；或可为  $ZnCl_2$ ， $NH_4Cl$ ， $N_4Cl$  或 KCl 的盐溶液，或其混合物。当然，负极是可再充电的。

按本发明的规定，负极的理论放电量为  $M_nO_2$  电极在理论上一

个电子放电量的 60%—120%。换句话说，本发明的电池的电极平衡为 60%—120%。

在本发明的典型电池实例中，试图进行商业开发的电池，负极的活性材料为锌，电解质为 1N—15N 的氢氧化钾。

本发明的电池可含许多添加剂以用于提高  $M_nO_2$  正极的性能，或用于催化氧的析出或氢的复合，或便于  $M_nO_2$  电极的制造加工，等。 $M_nO_2$  电极至少可包含一种导电添加剂，该添加剂系选自 5%—15% (重量) 的石墨，和 0.1%—15% (重量) 的碳黑。该碳黑可作为  $M_nO_2$  电极的多孔添加剂。

也希望加入 3%—25% 的各种钡化合物如氧化钡，氢氧化钡，和硫酸钡。使用钡化合物可提高循环寿命并改善电池的蓄电容量。

为了促进正极中氢气的复合，电极组合物可含氢复合催化剂，如在 1992, 11, 10 发表的 U. S. Pat. 5, 162, 169 中所披露的。 $M_nO_2$  电极可含 0.01—5% 的氢复合催化剂如选自银，氧化银，银盐，铂以及各种银和铂化合物。

或者，加入湿上胶剂，如约 0.1%—3% 至 5% 的 PTFE，聚乙烯或聚丙烯，这将在单独使用或  $M_nO_2$  可充正极时提高气体迁移至如上所述的程度，甚至无催化  $M_nO_2$  电极下也能获得显著的氢复合速度。而且，加入多孔添加剂，如约 0.1%—15% 的乙炔 (碳) 黑，特别是这些添加剂若能提供憎水基，也可大大地提高正极的气体迁移能力。按此，部份憎水正极的结合，其中正极还可使用湿上胶剂多孔性添加剂，且也可包含氢复合催化剂，这将获得最大氢气复合速率。

或者，碳黑用 PTFE 处理后本身就可作为湿上胶剂，这种产品可购自 IBA Shipping Center, Torrance, California, 商标为 TAB-1。TAB-1 材料为乙炔碳黑，通过使用 PTFE 它可提供憎水基，并将它开发用作气体扩散电极。实际上，已经发现这种产品在  $M_nO_2$

原电极或第二电极中，很适于用来保持气体渗透性，并由此显著地提高了正极的氢气渗透性能。

再者，为获得过度充电性能，可使用如在 1990,9,18 发表的 Kordesch et al 的 U. S. Pat. 4,957,827 中指出的氧气析出催化剂。不管选择什么催化剂，应该是在对电池性能不发生任何明显破坏作用下，选择在广泛的电压范围内性能是稳定的催化剂-典型地为 0.75 伏(Zn)-2.0 伏(Zn)-也选择宽的温度范围-典型地-40°C—+70°C。这种催化剂可为镍，钴，铁，锰，铬，钒，钛和银的氧化物，尖晶石或钙钛矿，如 U. S. Pat. 4,957,827 所述的，氧气析出催化剂既可在正极的外表面，亦可分散于  $M_nO_2$  电极中。

在正极中加入润滑剂，可获得许多所希望的效果。特别地，可提高正极的可模塑性，并降低对用以加工制造正极的各种工具的损耗量。而且，众所周知，伴随着制造正极时的“回跳”现象，其中正极片在从片压制床移出后，但在插入电池前，其尺寸略有增加。“回跳”现象可通过在正极中加入润滑剂而显著地得到抑制。已经过试用的润滑剂为硬脂酸的金属盐，或聚乙烯，聚丙烯，PTFE，或其它加入正极配方时是良性的聚合材料，典型的这种润滑剂添加剂的使用浓度约为正极重量的 0.1%—3%并可高达 5%。应该注意的是，这种润滑剂添加剂在低汞或无汞锌  $M_nO_2$  电池中已变得越来越重要；这是因为任何进入电池的杂质通常会由于设备的损耗而造成电池负极的氢气产生气泡的增加。例如，已发现在电池电极中将铁引入正极使设备损耗是相当易变的，从而最终发现其对电池锌负极的影响。此外，铁的存在将消除锌上氢的过电势，结果在电池中它将增加氢的产生。

基于电池的性质，正极可模塑成片后插入罐中，然后再压制。另外，也可直接将正极挤压成罐，或辊压或铸造成用于绕制成螺旋形的电池或甚至用于钮扣或硬币型电池的平板电极。

在任何情况下，不管插入罐的正极的特定性质如何，已发现将导电碳基涂层施于罐的内表面至少在两个方面可取得明显的好处。首先，显著地降低了要将正极片插入或挤压成罐的需要性，而且，还改善了罐和正极间的接触，从而在电池的整个循环寿命内使电池的铭牌内电阻得以降低。再者，将使电池获得更大的短路电流，并使电池在经长期贮藏后的性能更佳。合适的罐涂层分散体为购自Sins的Lonza Ltd, Switzerland, 标记为LGV 1188的产品；且该公司提供43%的石墨和聚醋酸乙烯酯共聚物的分散体水溶液。

如下事实已经清楚，即二氧化锰正极在放电时膨胀，在充电时收缩。Kordesch et al 在1495—1504年，在*Electrochimica Acta* 25 (1981)中指出未加限制的无粘合剂二氧化锰正极由于其膨胀和机械分裂的缘故在只经过4次放电/充电循环后就会导致电极的破坏。对于完全限制电极，在使用各种以商品购得的电化级二氧化锰(EMD)的情况下，可承受30—40放/充电循环也已有报导，在此情况下正极放电深度只达到不超过其正极在理论上一个电子放电量的35%。Kordesch et al 断言破坏的类型并不是在于二氧化锰电极上产生了绝缘层的结果，而是由于随着电极电阻增加而产生的电极的机械分裂所致。

Kordesch et al 用一个半电池的实验也说明了若在压力下用钻孔盘对类似的电极进行限制，经受限制后的电极在经第4次循环后仍可很好地延续其循环寿命；而且，在充电和放电间电极的尺寸变化只约为发生在未经限制的电极上的一半。还指出所需要的安装压力约为 $250-750\text{N/cm}^2$ ，以将如上面所指出的由于不良导电性和机械分裂而导致的约小于5次循环的循环寿命至少提高到75次循环。已经发现在 $500\text{N/cm}^2$ 时，最高可达92次循环。然而，也发现了在更高的安装压力下，由于在二氧化锰电极中孔隙体积的损失而会使循环寿命减少，并由此产生了在电极中电解质渗透的问题。

当锰电极为套筒或盘的形式时，会产生另外的困难。电极的内电阻会增加，且电极的机械分裂会变得特别严重。Kordesch 在“电池”，第1卷，在201—219页上讨论了这些问题。一些已有文献指出了试图消除二氧化锰电极在放电时膨胀，其实，是试图防止其在充电时的收缩。这些已有文献所用的方法包括了加入粘合剂如水泥(U. S. Pat, 2,962,540)；加入石墨化的纺织品纤维(U. S. Pat. 2,977,401)；加入胶乳粘合剂(U. S. Pat. 3,113,050)；使用组合粘合剂如水泥和钢棉(U. S. Pat. 3,335,031)；以及使用辅助粘合剂(U. S. Pat. 3,945,847)，如上所述的各种方法。然而，这些专利中没有一个能够消除在经多次循环后二氧化锰电极的机械分裂，显然是由于所使用材料的粘结强度的限制。

Kordesch 和 Gsellman 在 1983,5,17 发表的 U. S. Pat. 4,384,029 中指出了圆柱形筒管电池，其中可使用机械附件如管，弹簧，机械楔，和钻了孔的圆柱体，以消除这些筒管电池的阴极在放电时的膨胀。该专利试图创制恒定体积的二氧化锰正极，这就意味着在所有时间内，电极必须总是处于某一安装压力之下。该专利认定通过提高安装压力，电池的可使用循环次数将会得到增加。通过提供基本上是刚性的金属笼，二氧化锰电极溶胀的趋势在其内部产生内压，此内压作用于金属笼以及笼与罐之间，由此抵消了溶胀趋势；且通过在压力下保存二氧化锰电极，电极在放电和充电时基本上能保持恒定的体积。

在另一个专利中，由 Kordesch Gsellman 和 Tomantschger，在 1990,9,18 发表的 U. S. Pat. 4,957,827 中披露了一个不同的方法，它是使用由多个机械护圈用组合粘合剂结合的机械护圈。

在此两个 Kordesch et al 专利在上面直接指出使用如笼的装置，而获得循环周期达几百次的可再充电池的同时，也必须考虑到在该两个 Kordesch et al 专利的方法中也有一些缺点。特别是，当使

用水泥或其它不导电性粘合剂时，其用量范围典型地为二氧化锰电极体积的5%—10%，或甚至高达20%，因而也就降低了电极中活性组份的含量。当然，这就降低了电池中可利用的放电量，并且还会降低了二氧化锰电极的导电性。另一方面，若使用不充足粘合剂的量，那么典型地会使二氧化锰具有粉碎和/或断裂的趋向，无法达到有凝聚力的电极结构，并使其完整性受到严重影响。

若使用机械结构，如笼或筛网，则会显著地增加电池的材料成体，亦显著地增加了电池组合件的成本。的确，这对使用高速生产设备会有显著的影响和困难。不仅如此，使用机械组份如钻了孔的铁或铜笼或板会显著地提高电池中电池产生气泡的概率。

再者，在高放电运行状态下，将机械筛网笼邻近电池分隔器，会显著地影响电池的容量。任何限制正极和负极间电极界向的机械装置都将对电池中可达到的电流密度起着限制作用。

与已有文献中依靠使用机械结构如笼或筛网，或使用粘合剂如水泥和钢棉相比，在1992.4.28发表的U.S. Pat. 5,108,852中，Tomantschger和Michalowski描述了在可再充电原电池中使用一种非限制的二氧化锰电极。其中没有笼或筛网，该专利指出的方法，它是通过基本上填满电池内所划定的全部空间并同时略微调节在筒管电池中高度上或纵向上的膨胀或生长，或调节在钮扣电池中的在横向上的膨胀或生长的方法来限制正极尺寸发生明显变化。考虑了在二氧化锰电极混合中使用一些添加剂，包括导电纤维或石墨，并任选各种金属基添加剂。

本发明的发明者意外地发现在无需对二氧化锰电极进行任何机械限制，或无需使用大量粘合剂的条件下，在循环过程中，就可保持二氧化锰正极的机械完整性。特别令人信服的是，若电池使用的二氧化锰电极为“阳极限制”，其负极放电量，即设计电池使其负极理论放电量约为 $MnO_2$ 电极理论上一个电子放电量的60%—120%。

因而，这就意味着本发明提供了含非限制二氧化锰电极的电池。

然而，本发明通过各种方法获得非限制正极而达到了本发明的目的。为达此目的，通过基本上填充电池中指定为正极的全部容积，从而在电极顶端和电池外壳间的正极上方基本不存在空隙，而限制正极在放电时发生明显的尺寸变化。各种实施例将在下面讨论，并说明上述研究的一种或几种方法。

事实上，本发明指出了，尽管在循环过程中正极的尺寸会发生如上所述的变化-放电时膨胀，充电时收缩-且当电池的再充电循环次数增加时，正极的整个尺寸会慢慢地增大，本发明还是提供了用于电池的正极，本发明的正极显示出具有至少与上述任何已有文献中使用粘合剂材料或机械组份的电池相同的运行性能，或比其更好的运行性能。

必须确定的是，对于在圆柱形的，螺旋绕制的或简管电池中的非限制圆柱形或套筒型正极，和硬币或钮扣电池中的盘状正极，当电池处于循环状态时，正极结构会受到各种的力。特别是在放电过程中，正极的溶胀趋势会受到装于电池中的金属罐或容器的抑制。显而易见的是，简管电池的正极向内朝负极方向膨胀的趋势显著地变小了，其中部分是由于套筒的几何形状和其中存在分隔器和圆柱形负极。下述这种情况也是显而易见的，二氧化锰正极的溶胀趋势基本上在所有方向上都是线性的；由于电极的长度明显地比其厚度或其环的宽度更长更高，电极在放电时的膨胀绝大部分是纵向的-这就是正极高度的增加将明显地大于环的宽度或厚度的增加，且该增加的量总是与正极的原来高宽比有关，尽管也可以是高于正极起始的高度和宽度比。

然而，按本发明，在电池中的空隙空间基本上很少，通常，空隙空间约为电池容积的2%—15%。所有目的在于，通过用罐(可为有涂层的罐)影响其外缘，并用电池罐或用任何装在罐底部的分隔

器或绝缘盘来影响其底部，而限制正极在放电时其尺寸的明显变化。正极的影响可进一步地到达电池分隔器的内圆周；也可影响带有闭封元件的正极的顶部。所有目的在于，通过正极的外表面与罐（可以是有涂层的罐），和正极的底部与电池罐或与任何分隔器或装在罐底的绝缘板的相干作用，来限制正极，使其在放电时由于这些相干作用其尺寸不会发生显著地变化。进一步，正极还可受到其内表面与电池分隔器的相干作用；且也受到正极顶部与电池密封件的相干作用。当然，电池中在正极顶端和罩壳间仍会留有一些空隙或气体体积。

任意地，另外本发明的电池也可含少量加入到电极混合物中的纤维，通常不一定需要，是导电纤维。下面将说明各个实施例的循环周期，至今为止该电池只可能使用机械结构组件如笼，或使用粘合剂如水泥，当然，本发明电池的优点特别是在于具有更高的电池容量和在高效电速率情况下电池的运行能力-以及更低的生产成本。

附有下列讨论的前二张图是本发明典型电池的代表。在该实例中：

图 1 为本发明典型的 AA 尺寸的二氧化锰-锌电池；

图 2 为本发明硬币或钮扣电池的典型结构；

图 3—8 为相对于参比电池的容量，试验电池容量的曲线图，其中图与图之间所有的电池都使用非限制  $MnO_2$  正极，且具有不同比例的正极和负极的活性材料，且其中试验电池和参考电池按不同的试验方法充放电；和

图 9 为使用深度放电循环的循环试验结果，该试验是针对使用非限制  $MnO_2$  正极，且具有不同负极容量与正极容量比的电池。

首先，参考图 1 和 2，它表明了筒管式电池 10 和钱币或钮扣电池的典型结构。为了便于讨论，电池的相似部分用同样的编号表示。每种电池包括一个容器或罐 12，它可以是镀镍钢或其它任何一般用

于制造一级(primary)或二级(secondary)电池的合适的罐。在罐 12 中有负极 14, 分隔层 16, 和正极 18。典型地, 分隔层可以是单层的, 亦可是双层的, 一个吸收层和离子可渗透的阻隔层, 或者可将吸收层和离子可渗透层层压在一起。通常, 电解质吸收层是一种无纺材料, 或可将其用纤维增强。为了便于制造, 较好地是采用吸收层与阻隔层结合在一起的层压的分隔层或如 Hoechst Celanese 生产的小孔尺寸一般小于  $0.2 \mu$  的 CELGARD™ 微孔分隔层。

对于如图 1 所示的筒管式电池, 分隔层的结构一般既可以是预制的管, 也可以是用预先切好的分隔材料条围绕一心包裹而成; 两种情况都是将基本上圆筒形的分隔层插入电池中。为了预防负极的底部与电池容器发生短路, 将绝缘材料如聚乙烯制成的底盘或底杯置于电池的底部, 如图中的绝缘杯 17。也可选用热熔或其它热塑性的密封剂如沥青形成一个焊珠 19, 以防分隔层 16 的底部和绝缘杯 17 的接缝处发生短路的可能性。如果分隔层是管状结构, 在底部可简单地采用足够量的热塑性密封剂密封以防止负极 14 与电池容器或罐 12 间的电接触。

如上所指出的, 分隔层可包括两层, 第一层是电解质吸收层, 第二层是阻隔层, 能防止锌形成树枝晶, 但仍保持离子的可渗透特性。第一层的材料可以是有吸收能力的纤维素或聚合材料; 第二层可以是离子可渗透的材料, 如芬兰 Oy Visco 制造的 CELLOPHANE™ 或 DELFEI55/50™。单层结构如前术的 GELGARD™ 也具有防止锌形成树枝晶和吸收电解质的功能。

在筒管式电池 10 中, 一根钉状物或电流收集器 20 向下伸入负极 14 中。钉状物 20 穿透并伸过电池隔板 22。电池通过在 24 的地方卷曲来密封。典型地, 钉状物或电流收集器 20 是曲黄铜或青铜制成的。在有些情况下, 特别在大号的 C 和 D 尺寸的电池中, 电流收集器是管状或分段的管或半管状的。

每个电池都有一个与负极 14 连接或电连接的负极盖 26，它可以是直接连接，也可以是例如在筒管式电池 10 中可通过钉或电流收集器 20 来连接。在筒管式电池的通常情况下，如图 1 所示，正极是一个在罐 12 上形成的点子；绝缘杯 17 位于负极 14 下，在所示的例子中，分隔层 16 向下伸入绝缘杯 17 中，以防止负电极与罐 12 或正极 18 接触。在罐 12 的内面，在罐与负极 14 之间可有一层罐涂层 23；在某些筒管式电池中，可以至少在负极 14 与罐之间的负极的底部有一个聚合物绝缘片 29。当采用绝缘片 29 并且它延伸过负极 14 的底部时，绝缘杯 17 可省略，但必须小心要象前面所述的保证在负极与罐之间或正负极之间没有短路的可能。或者绝缘片 29 可延伸到罐 12 的整个底部，这样绝缘杯 17 也可省略。通常在分隔层的底部与绝缘片接触的地方采用热熔密封。

在图 1 的实施例中提到分隔层 16 向上延伸碰到并抵触密封板 22 的底面。密封板 22 中铸有一层安全膜 32，当电池内的气体压力大大增加时，它会在预定的压力下破裂。

硬币或钮扣电池 40 采用罐 12 作为正极端；它卷曲在垫圈 34 上，这样可使正负极相互绝缘。

因此，本发明所提供的是一种可充电的电化学电池，具有容器 12，负极 14，分隔层 16 和二氧化锰正极 18。在电池中存在离子导电的水性电解质。提供了正负电极间电流的离子转移介质，以及密封板 22 或也是密封板的垫圈 34。正如已经指出的，所有的内部部件都密封在容器内。

为保持本发明的一个规定，将筒管式电池的正极限制于在放电时其尺寸不发生显著改变，这是通过在正极的外周和其底部与容器 12 的内面相抵触，在正极的内周与分隔层 16 相抵触，以及有时是在其顶部与密封板 22 的下面相抵触。对硬币或钮扣电池的正极通过容器 12 和分隔层 16 有类似的限定。前述内容为总括性的，电池中

也可存在其它部件如罐内表面上的罐涂层或正极底部的垫片等。

通常，如前面指出的，负极可以是锌；在某些情况下是选自锌、氢、铁、钙、铅和金属氢化物。同样，如前所指出的，当负极基本上由锌组成时，它通常是锌粉与胶凝剂的混合物。胶凝剂可以是如聚甲基丙烯酸钾盐或聚甲基丙烯酸、羧甲基纤维素、淀粉、及它们的衍生物。负极配方中也可包括很少量的金属缓蚀剂，如铅、钙、铟、镓、铋和甚至汞，也可含有有机缓蚀剂以减少电池内的氢气泡。如前所指出的，在负极配方中还可包括氧化锌粉末。

通常，本发明的筒管式电池是圆柱形的，正极的形式可以是单一的环状物或一系列环或片，圆筒状负极按轴向地装于电池中。硬币或钮扣式电池的正负极均为圆盘或圆片的形式。

通常，在正极的配方中可混合入某些添加剂，后面的实施例中将表明。一般，正极重量的约 1—20% 是碱性电解质，一般是 1—15N 的 KOH。

而且，正极通常还含有少量的石墨以增加其导电性，通常占电极重量的约 2—20%。

而且，正极可含有少量的导电碳如炭黑或其它相当的导电碳材料，一般占电极重量的约 0.1—20%。

如前面所指出的，本发明的正极配方可进一步包括将少量的纤维加入到正极中。一般，选些纤维是导电的，它们可选自碳纤维、石墨纤维、镀镍碳纤维、镀银碳纤维、镀镍石墨纤维、镀银石墨纤维、镀镍铜纤维、以及镀银铜纤维。纤维（经磨过的碳纤维和/或经切断的碳纤维）一般长度为约 100  $\mu$ —5cm；一种典型的纤维是 Ashland, Ky 的 Ashland Carbon Fibers 提供的 CARDOFLEX™。在正极中这些纤维，特别是导电纤维的量典型地为约 0.1—3% 或甚至高达 5.0% (重量)。

如前所指出的，本发明实施例电池的非控制性正极还可混合入

少量的钡化合物。通常，钡添加剂含量为正极重量的约 3.0—25%。业已发现钡基添加剂对电池的循环寿命有利。

本发明也提供了制备用于可充电碱性电池等电池的正极混合物的方法，该电池基本上如上所述。如已指出的，该电池包括内部部件，包括正极、负极、分隔层、和碱性电解质；这些内部部件用密封元件密封在容器内部。

并且，如所指出的，正极混合物一般包括二氧化锰，与约为其重量的 1—20% 的碱性电解质，通常是 1—15N 的 KOH；和可选择地包括为其重量的约 2—20% 的石墨；和可选择地包括为其重量的约 0.1—20.0% 的导电碳；和可选择地包括为其重量的约 0.1—3.0% 或高达 5.0% 的导电纤维，该纤维选自碳纤维、石墨纤维、镀镍或镀银的碳纤维、镀镍或镀银的石墨纤维、或镀镍或镀银的铜纤维；和可选择地包括为正极重量的约 3—25% 的钡基添加剂，它们可以是选自  $BaSO_4$ 、 $BaO$  和  $Ba(OH)_2$ 。另外，为了增加正极的氢可渗透性，它也可含有疏水添加剂如 PTFE、聚乙烯、聚丙烯及其混合物。这些添加剂的量可在约 0.1—3.0% 或高达 5.0%。而且，当将正极装在或置于电池的容器中时，其它的或同样的添加剂可作为润滑剂存在，以降低工具损耗。

本发明的正极制备方法一般包括以下步骤：

(a) 将二氧化锰与所有所选用的组份混合以形成均匀的干混合物；

(b) 向均匀的干混合物中加入一定量的用于正极组合物的碱性电解质，并连续混合该混合物；

(c) 如果必要，将混合物过筛；并在任何情况下均要形成湿的均匀混合后的混合物；

(d) 压实该混合的混合物；

(e) 将压实的混合后的混合物造粒；

(f)将混合物颗粒过筛；

(g)将(极)片放入适当的电池容器作为将要制造的电极的正极。

典型地，形成正极片或环形套筒的步骤(g)是在压力范围 $1000\text{N}/\text{cm}^2$ — $2000\text{N}/\text{cm}^2$ 下进行的。

上述方法可选择地包括进一步在放入电池容器中后将正极片再压实的步骤。再压实一般在与上述相同的压力或压力范围内进行。筒管式电池的正极可用一片或几片；图1所示的电池中有三片。

后面是几个根据本发明制造的不同电池的实施例，从中提供并测试了不受限制的正极的不同配方，并在每个例子中给出了结果。

#### 实施例 1

在这个例子中，采用标准负极，配方如下：

预汞齐化的锌	54.4%
ZnO	10.0%
胶凝剂	1.0%
阳极电解液	34.6%(溶解有5%ZnO 的9N KOH)

正极组合物如下：

MnO <sub>2</sub>	84.11%
石墨及碳导电性添加剂	9.35%
电解液	6.54(9N KOH)电池的 总空体积为约2%。

试验电池制成AA规格(也称LR6规格)。试验结果表明上述配方的电池在420mAh/天放电情况下平均循环375次。将电池对24Ω负载放电，最终负极损坏。

#### 实施例 2

以下是用于一系列测试以评估按照本发明的具有非限定性正极

的电池的正负电极材料的数量间平衡或比率的影响的正负电极配方。这些试验电池的总空体积为 0.52ml，或为总电池体积的约 10%。试验结果详述如下。

Zn	56.95
CARBOPOL <sup>1</sup>	0.52
ZnO	9.00
9N KOH, 5% ZnO	33.53

正极组合物如下：

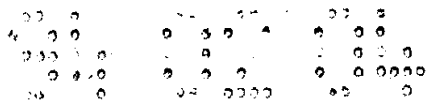
MnO <sub>2</sub>	79.01
石墨，碳，Ag <sub>2</sub> O	13.49
9N KOH	6.50
PTFE	1.00

如前所述，本发明的主要特征是负极的理论放电容量是 MnO<sub>2</sub> 电极一个电子理论放电容量的 60—120%。换言之，电极平衡范围在 60—120%；通常在 70—100%。

为了确定范围，进行了一系列试验，描述如下并用图 3—8 来表示。在每张图中，放电容量为纵轴，以 mAh 计。横轴表示对照和试验的电池所经受的循环次数，每种只表示出 6 个循环数据。

图 3 中所示这些试验和对照的电池平衡均为 80%。类似地，图 4 中所有试验和对照的电池的电极平衡为 90%；图 5 中试验的电池的电极平衡为 100%；图 6 中试验的电池的电极平衡为 110%；图 7 中试验的电池的电极平衡为 120%；图 8 中试验的电池的电极平衡为 130%。所有的试验均是针对圆筒形 AA (LR6) 碱性 MnO<sub>2</sub>/Zn 电池，表明电极平衡对可充电电池的性能的影响的一般特征。

试验按如下进行：



制造多个圆柱形 AA 碱性  $MnO_2/Zn$  电池并测试。电池是电极平衡的，如前所述，通过控制锌电极理论放电容量为各个相应电池上的  $MnO_2$  电极的一个理论电容量的 80%、90%、100%、110%、120% 或 130%。

然后，一组每种上述电极平衡值的电池通过  $10\Omega$  负载电阻放电至电压降到 0.9V。这些放电试验的结果分别是图 3—8 中的第一栏 31C、41C……71C、81C。

第二组上述每种电极平衡的电池四个一组装在电池盒中。电池盒接上  $39\Omega$  负载电阻放一星期，其间每个电池盒的电压实际降到 0。该试验模拟用户忘记将充电电池盒关闭的情况。该试验证明在这种滥用之后仍能再充电及之后再多次放电、充电的必然性。

在一周长的放电试验之后，将每组电池盒拆开，将每个电池充电，然后在  $10\Omega$  负载放电至 0.9V，以测定在一周长的滥用试验之后的恢复程度。在每一栏中用 T 表示，如图 3 中的 32T、33T……35T 和 36T，图 4 中的 42T……46T 等等，对每种情况示出了在一周滥用试验之后循环 2—6 次的结果。这些栏代表四个测试电池的平均值。

这样，图 3—8 的结果用表格表示如下：

图 3 结果： 电极平衡 ( $Zn:MnO_2 1e^-$ ) = 80%

	<u>对照电池</u>	<u>四个试验电池平均值</u>
循环 1	1353	—
2	998	862
3	917	793
4	879	783
5	845	728
6	805	663

图 4 结果: 电极平衡( $\text{Zn}:\text{MnO}_2 \text{le}^-$ )=80%

	<u>对照电池</u>	<u>四个试验电池平均值</u>
循环 1	1473	—
2	1079	1048
3	983	820
4	948	839
5	879	753
6	828	676

图 5 结果: 电极平衡( $\text{Zn}:\text{MnO}_2 \text{le}^-$ )=100%

	<u>对照电池</u>	<u>四个试验电池平均值</u>
循环 1	1547	—
2	1135	1310
3	1013	989
4	972	847
5	873	750
6	792	696

图 6 结果: 电极平衡( $\text{Zn}:\text{MnO}_2 \text{le}^-$ )=110%

	<u>对照电池</u>	<u>四个试验电池平均值</u>
循环 1	1571	—
2	1139	800
3	1029	665
4	987	620
5	903	588
6	847	524

图 7 结果: 电极平衡( $\text{Zn}:\text{MnO}_2 \text{le}^-$ )=120%

	<u>对照电池</u>	<u>四个试验电池平均值</u>
循环 1	1583	—
2	1113	262
3	1004	257
4	961	251
5	860	247
6	787	244

图 8 结果： 电极平衡 ( $Zn:MnO_2 le^-$ ) = 130%

	<u>对照电池</u>	<u>四个试验电池平均值</u>
循环 1	1614	—
2	1143	165
3	998	180
4	933	183
5	843	167
6	775	169

回顾上表，以及图 3—8 中的图表，证据表明当电极平衡略低于 120% 时，被在电池组中放电至 0 伏的电池中的  $MnO_2$  电极能完全恢复。在约 120% 及 120% 以上时，仅能部分恢复。

因此，很明显基本上电极平衡至少 110% 至将近 120%，按照负极的理论放电容量与  $MnO_2$  电极的理论一电子放电容量，此时本发明的电池将能提供充分的电容量，并可再充电。

### 实施例 3

最后，制造本发明的具有下述正极和负极组合物的电池。所有的电池具有不受约束的  $MnO_2$  正电极。但是一组 AA 电池制成电极平衡为约 42%；另一组 AA 电池制成电极平衡—即负极对一电子  $MnO_2$  放电容量的比—为约 100%。两类电池的空体积约为总电池体积的 5%。然后将这些电池在  $3.9 \Omega$  下进行深度放电循环，降至 0.75V。这些试验结果列于图 9。

正负极组合物如下：

#### 负电极

Zn, ZnO	65.00
CARBOPOL <sup>1</sup>	0.50
9N KOH, 5%ZnO	34.50

#### 正电极

$MnO_2$	83.03
---------	-------

石墨, 碳, $\text{Ag}_2\text{O}$	10.47
9N KOH	6.50
PTFE	1.00

从图 9 可看出, 电极平衡为 42% 的电池用曲线 50 表示; 向负极对一个电子  $\text{MnO}_2$  放电容量比为 100% 的电池用曲线 52 表示。曲线 50 所示的平衡电池寿命仅为 300mAh 容量循环 8 次。也可看出曲线 52 的电池前 25 个循环积累容量为约 15.2Ah; 而曲线 50 的电池前 25 个循环的积累容量仅为 8.8Ah。因此, 经过前 25 个循环, 负极对一个电子  $\text{MnO}_2$  放电容量比为 100% 比负极对一电子  $\text{MnO}_2$  放电容量为 42% 的本发明的电池的积累容量超出 70% 以上。可观察到所有的电池均因锌电极而损坏, 观察不到不受约束的  $\text{MnO}_2$  电极的损坏。

一般, 特别是对置于圆筒中的电池, 容器或罐 12 是镀镍的深拔 (deep drawn) 钢罐, 尽管也能采用其它合适的材料。为了提高正极 18 与罐 12 的接触和导电性, 并由此来降低电池的内阻, 容器 12 的内表面可涂上导电涂层如 LONZA LGV1188。而且, 通过在容器 12 内表面采用导电性涂层, 可降低铁从罐漏入电池中的危险, 否则它会导致氢气的增加。

当电池为典型的圆柱形电池时, 正极 18 可通过普通的电池制造技术而置于容器 12 中, 如利用将其模压成单个的片然后装入容器 12 之后再压紧, 或用挤压法挤入容器中。

而且, 密封板 22 通常由热塑性材料制成, 且包括可简单地由可破裂的膜制成的安全出口 32, 或可再封的出口。塑料密封板可由热塑性材料如聚丙烯、滑石填充的聚丙烯、聚乙烯、聚砜和尼龙模铸而成。

上述展示的不同实施例已经描述了本发明。应当注意到其最

广泛的概念，本发明提供了一种不受约束的  $\text{MnO}_2$  正电极用于可充电电池中，它最广泛地应用在具有水性碱性电解质的可充电电池中。更进一步地讲，本发明尤其应用于负极理论放电容量为正极理论上一个电子放电容量的约 60% 至近 120%，至少范围为 70—100%。本发明适用于圆筒形电池和硬币或钮扣式电池，不论是否螺线包裹；本发明的正极也可有选择地在其配方中混合加入诸如纤维（通常是导电纤维）、石墨、导电碳、钡基添加剂、疏水材料以及润滑剂等。

所附的权利要求确定本发明的范围。

# 说明书附图

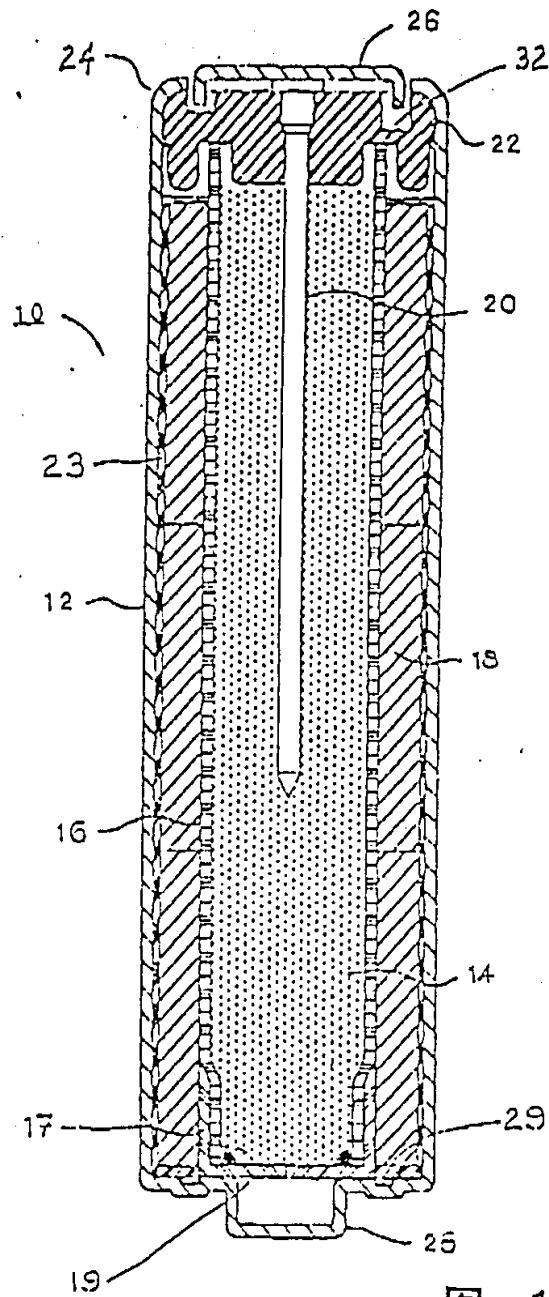


图 1

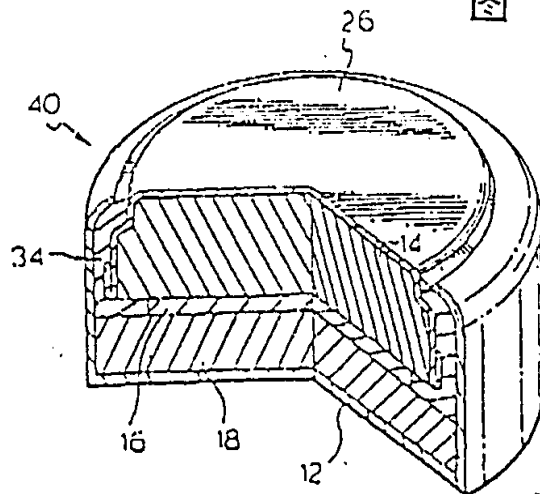


图 2

80% Zn/1e'MnO<sub>2</sub> 平衡

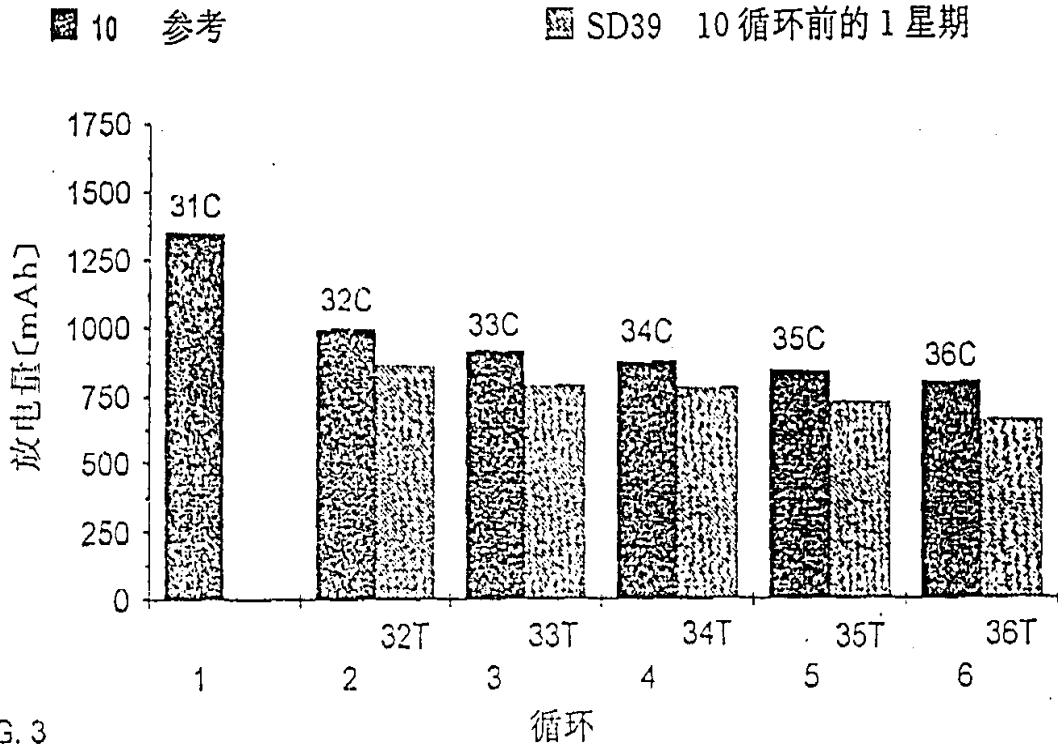


图 3

90% Zn/1e'MnO<sub>2</sub> 平衡

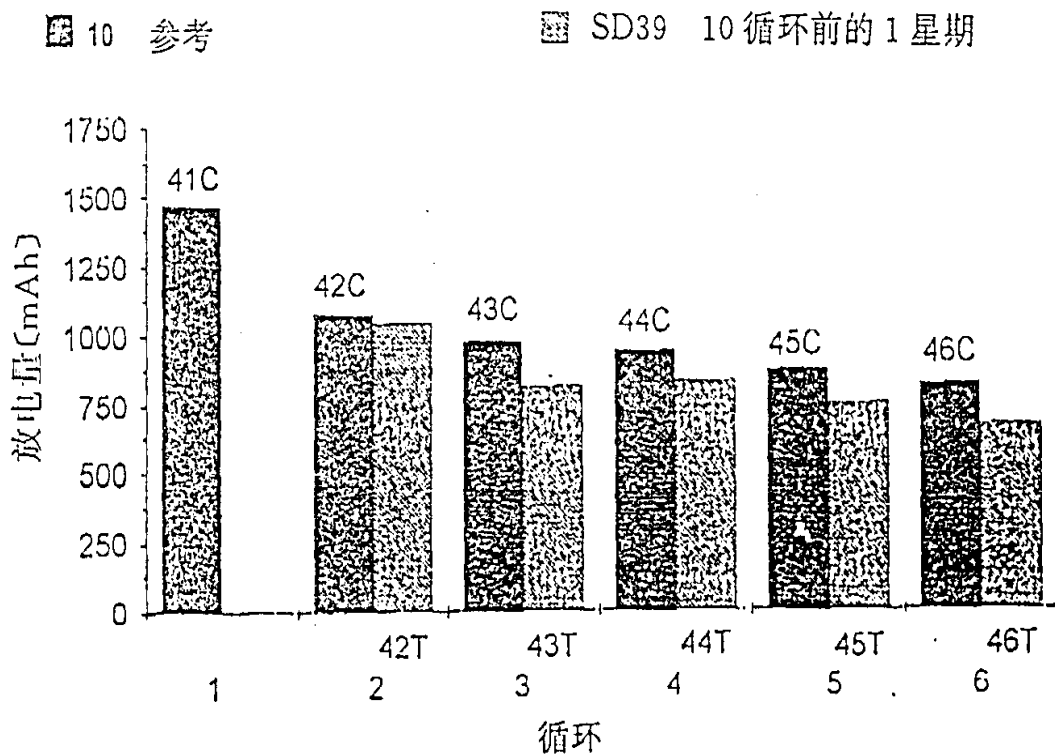


图 4

100% Zn/1e'MnO<sub>2</sub> 平衡

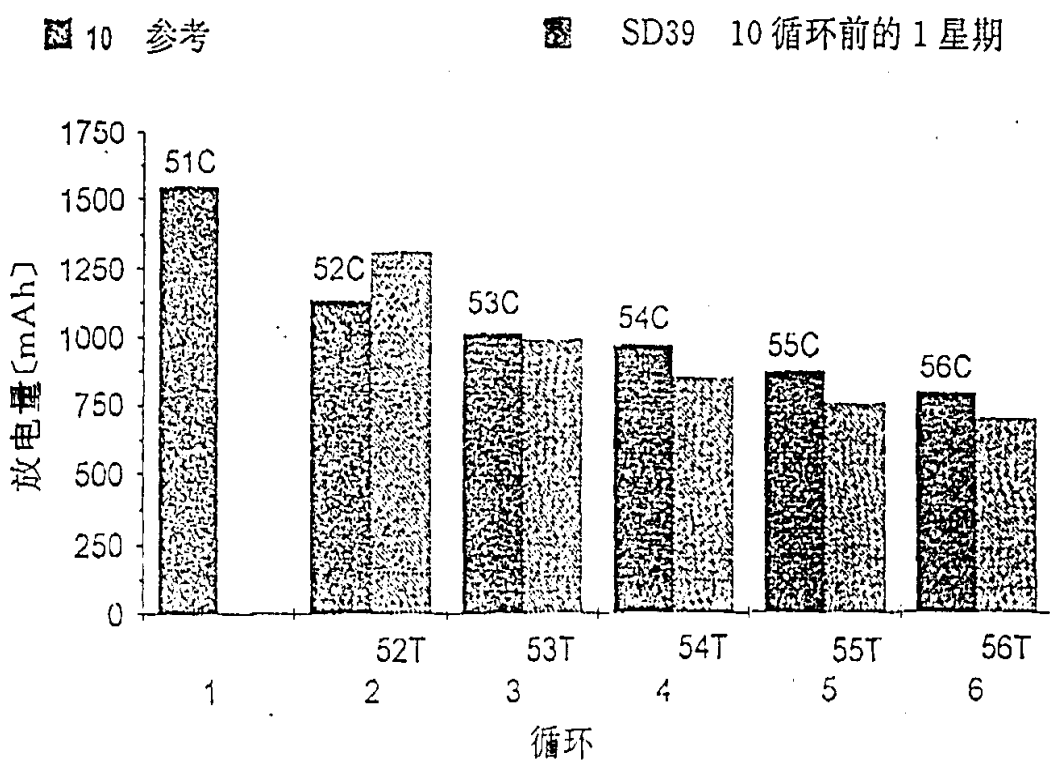


图 5

110% Zn/1e'MnO<sub>2</sub> 平衡

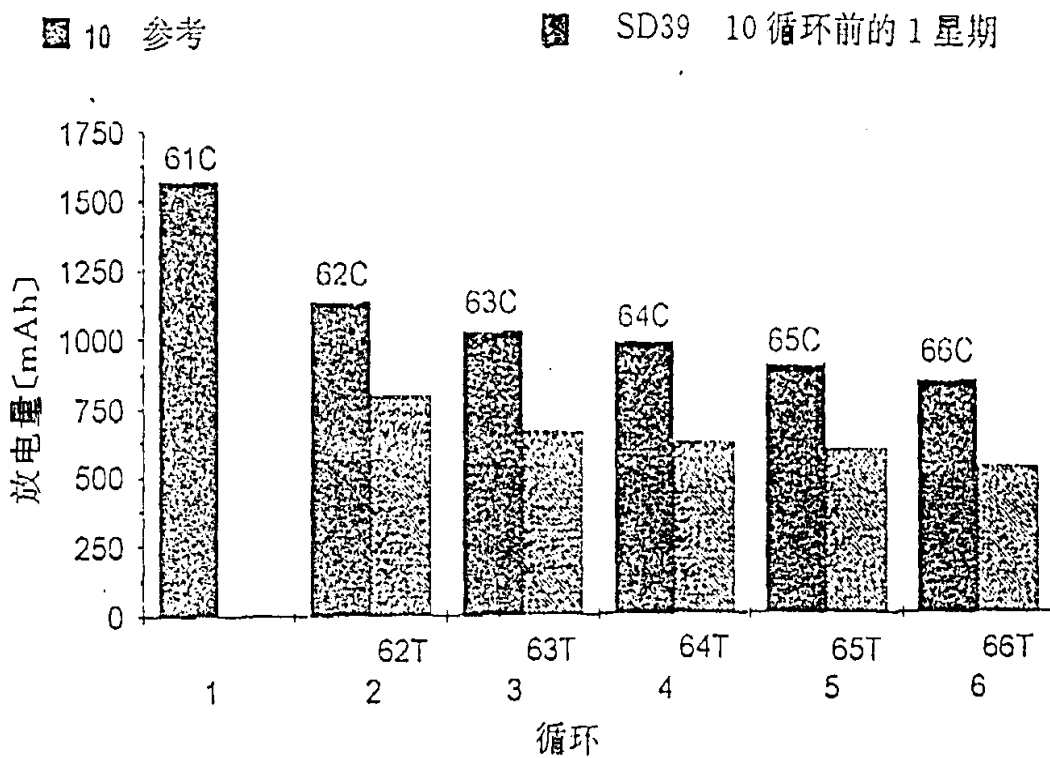


图 6

120% Zn/1e'MnO<sub>2</sub> 平衡

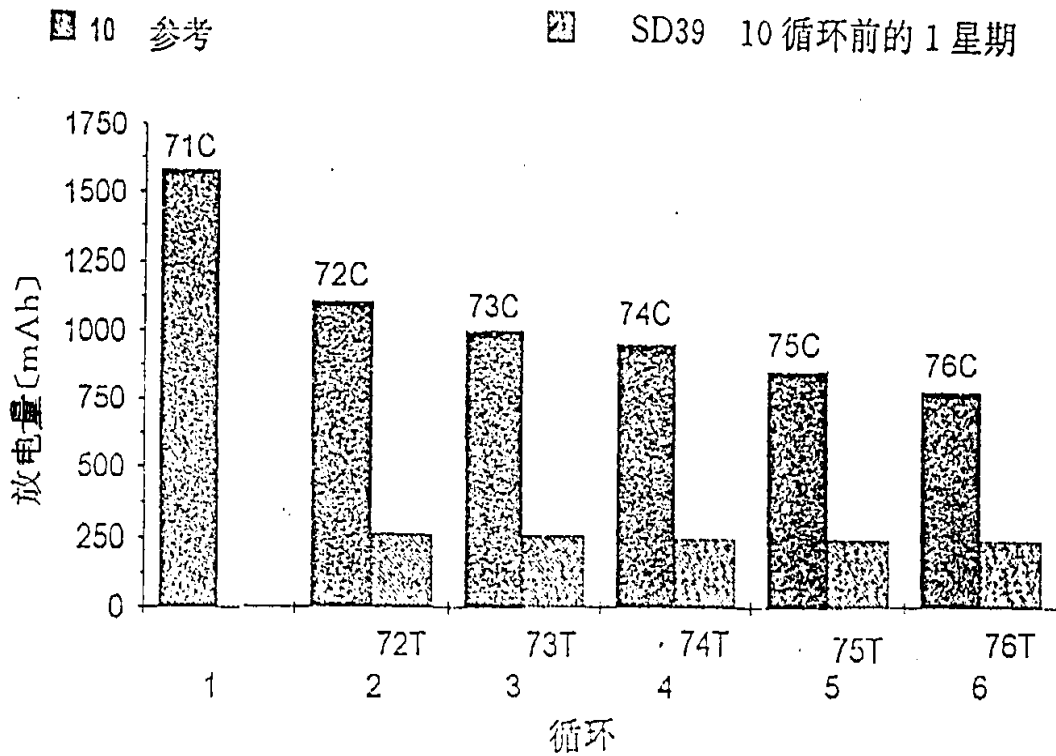


图 7

130% Zn/1e'MnO<sub>2</sub> 平衡

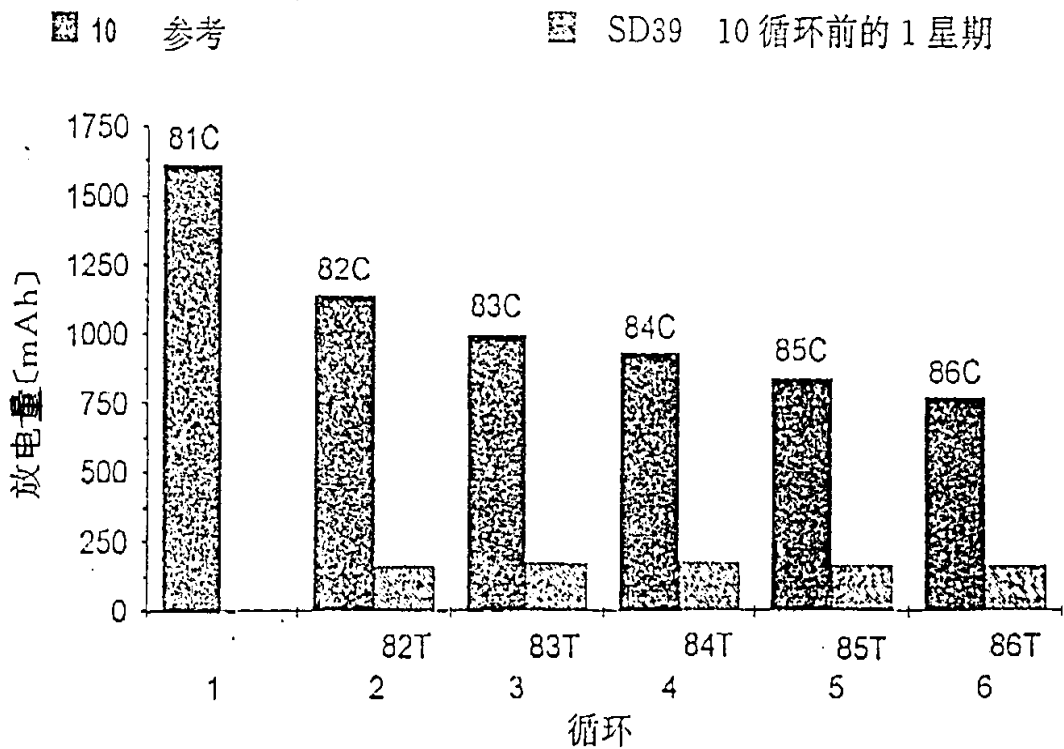


图 8

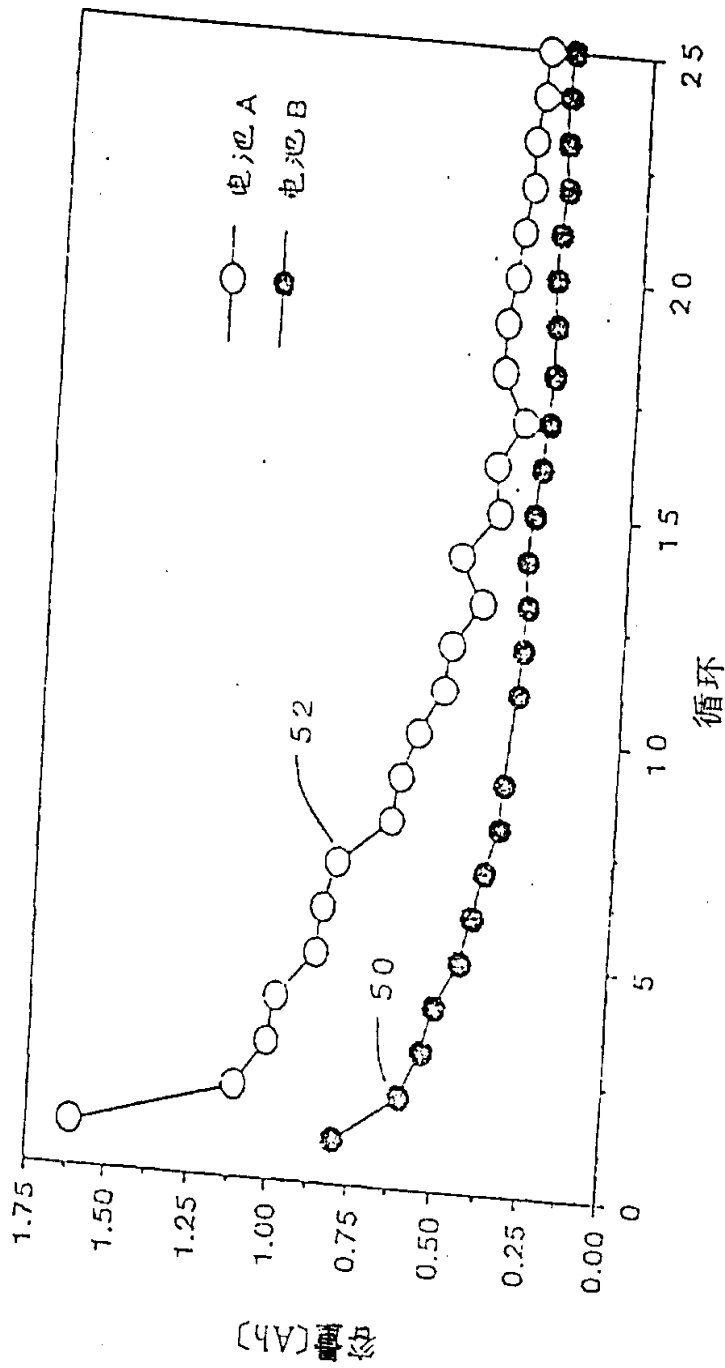


图 9