(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101573815 B
(45)授权公告日 2013.06.12

(21)申请号 200780048493.4
(22)申请日 2007.12.26
(30)优先权数据
60/877,251 2006.12.27 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.06.26
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/026332 2007.12.26
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/085479 EN 2008.07.17
(73)专利权人 永备电池有限公司
地址 美国密苏里州
(72)发明人 R·B·多普 G·A·莱西
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 李进 韦欣华
(51)Int.Cl.
H01M 4/86(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
H01M 12/06(2006.01)
(56)对比文件
CN 2365765 Y,2000.02.23, 全文.
US 20030146414 A1,2003.08.07, 全文.
US 20040247988 A1,2004.12.09, 全文.
审查员 赵中琴

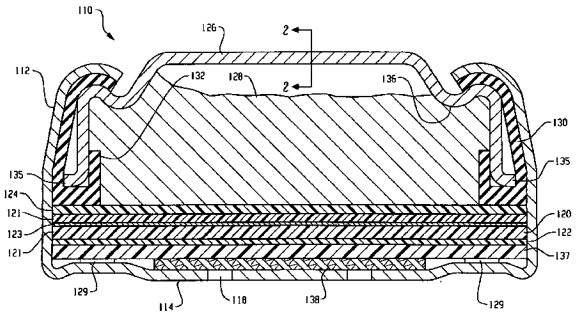
权利要求书1页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

制备催化电极的方法和采用该电极的电化学电池

(57)摘要

一种制备催化电极的方法,一种制备具有催化电极的电化学电池的方法,及一种根据该方法制备的电化学电池。该催化电极具有包含催化材料、导电性材料和粘合剂的活性层,及气体扩散层,该气体扩散层包括从该电池进入或逃逸的气体可渗透但电解质基本上不可渗透的材料。该气体扩散层通过有图案的压力粘合法与活性层粘合,提供其中整个气体扩散区域与活性层粘合的催化电极,具有相对高和相对低粘合的区域。该电极具有高的总粘合强度,且气体扩散层的渗透性仍然高,它已与活性层粘合以提供优良的高功率能力。



CN 101573815 B

1. 一种制备用于电化学电池的催化电极的方法，所述方法包括以下的步骤：

(a) 将用于氧化或还原活性材料的催化材料与导电性材料和粘合剂混合；

(b) 将步骤 (a) 的混合物形成活性层片；

(c) 将气体扩散层片的第一表面对着所述活性层片的第一表面放置；

(d) 将压力施加到所述活性层片的第二表面和所述气体扩散层片的第二表面上，使所述气体扩散层片与所述活性层片粘合，以产生使气体通过其扩散到所述活性层片的气体扩散区域，以便使整个气体扩散区域粘合至所述活性层片，在所述气体扩散层片和活性层片之间具有相对高的粘合区域和相对低的粘合区域，

其中 (i) 所述压力通过两个板或辊的组合施加，其中所述两个板的至少一个或所述辊的至少一个具有有纹理的表面以产生相对高的粘合区域和相对低的粘合区域，或

(ii) 将有纹理的夹层片的第一表面对着所述气体扩散层片的第二表面放置，并将压力施加到所述夹层片的第二表面和所述气体扩散层片的第二表面，以产生相对高的粘合区域和相对低的粘合区域；和

(e) 将所述整个气体扩散区域和所述活性层片形成的粘合层形成电极，该电极在所述粘合层的整个相邻的所述活性层片的第一表面和所述气体扩散层片的第一表面之间具有粘合力。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述板是压板。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述有纹理的夹层片包含细丝。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述有纹理的夹层片包含编织线、纤维、毛发或金属丝。

5. 权利要求 3 的方法，其中所述夹层片包含织造丝织物。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述气体扩散区域与所述活性层片的粘合的特征在于总粘合强度为 65 克 /25.4mm-250 克 /25.4mm。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述气体扩散层片包含疏水性材料。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述疏水性材料包含氟化聚合物。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述气体扩散层片包含聚四氟乙烯片。

10. 权利要求 9 的方法，其中在将所述气体扩散层片与所述活性层片粘合之前，所述聚四氟乙烯片的透气率值为 1-300 秒，且表观密度为 1.5-1.7g/cm^3。

11. 权利要求 1 的方法，所述方法还包括加入导电性集流器的步骤。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述集流器由包含镍的膨胀金属制备，并具有包含石墨的涂层。

13. 权利要求 11 的方法，其中将所述集流器埋入所述活性层片的第二表面中。

制备催化电极的方法和采用该电极的电化学电池

[0001] 背景

[0002] 本发明涉及催化电极特别是具有纳米催化材料的电极，含有该催化电极的电化学电池，及制备该催化电极和该电化学电池的方法。

[0003] 有各种具有催化电极的电化学电池。实例包括但不限于燃料电池、金属－空气电池组电池、产生气体（例如氢气）的电池和电化学传感电池。此类电池的实例可在下列美国专利号：5,242,565、5,308,711、5,378,562、5,567,538、5,707,499、6,060,196、6,461,761、6,602,629、6,911,278、7,001,689 和 7,001,865；及国际专利公布号 WO00/36677 中找到。

[0004] 具有催化电极的电池的一个优势是，它们可以使用一种或多种在电池或蓄电池外壳内不含的活性材料，因此以最小体积的电池提供长的使用时间（例如放电容量）。有不断改善此类电化学电池的性能，例如通过改善电特性（例如操作电压、功率输出、能量密度、放电容量、充电效率、电池寿命和衰弱）、存储特性、泄漏抵抗、成本、废料处理的环境影响和制备安全性的要求。

[0005] 改善电特性的一种方法是通过使用具有更大催化活性的催化材料。一种这样做的途径曾经采用纳米催化剂（比一微米（μm）更小的颗粒的催化材料，因为其大的表面积提供更多的反应部位。为了提供良好的导电性和催化电极内低的内部抵抗性及提供大的该电极的反应表面积，经常将该催化材料与具有优良导电性的多孔材料混合。此类尝试的实例可在美国专利号 7,087,341、美国专利公布号 2006/0226564、美国专利公布号 2006/0269823、美国专利公布号 2007/0092784、2006 年 7 月 7 日递交的美国专利申请号 11/482,290 及未审查的日本专利公布号 2006-252,797 中找到。

[0006] 因为纳米催化剂材料的高反应性，可能必需在惰性环境中处理纳米催化剂材料，例如在氩气氛中。这增加了限制并且增加了制备过程的成本，这可能是不期望的，尤其是对大规模、高速制备而言。先前对控制纳米微粒催化剂组合物的反应性的努力包括一些方法，在这些方法中将基体颗粒（例如活性炭）与纳米催化剂颗粒（例如纳米金属）在液体介质（例如低级醇如甲醇）中处理，及通过除去该液体介质和将纳米颗粒与氧化剂接触使纳米颗粒氧化。

[0007] 在制备催化电极和采用催化电极的电化学电池上，先前的努力未完全成功，所述催化电极具有改善的性能特性，且制备容易、经济及安全。

[0008] 概述

[0009] 某些公开的实施方案提供了制备催化电极和／或电化学电池的方法，该电化学电池以容易、经济和安全的方式采用该催化电极。某些实施方案排除了在惰性气氛下，将催化材料的组分或者用于制备电极活性层的所得催化性组合物混合的需要。某些实施方案排除了使用高度挥发性、可燃和／或易爆炸的液体，这些液体可能对工人造成潜在的健康危险，或者它们可能对环境造成危险。

[0010] 某些实施方案提供了具有纳米催化剂材料的催化电极，该催化电极具有提高的电特性，和在高功率下运转时将在电化学电池中工作良好。

[0011] 某些实施方案提供了一种电化学电池，该电池比根据先有技术制备的电池具有良

好的抗漏性和提高的性能（例如更大的能量密度、提高的放电容量和更高的放电功率），并且在存储和不使用期间也是稳定的。

[0012] 通过采用下面描述的材料和方法克服先有技术的缺点，该方法包括将包括纳米催化剂颗粒的催化材料组分混合，由该催化材料形成催化电极，并将该电极组装成电化学电池。

[0013] 因此，本发明的一个方面是电化学电池，该电池包含催化电极、反电极、该催化电极和反电极之间的分离器及电解质，它们全部置于外壳内，该外壳具有至少一个允许气体从外壳进入或逃逸的开口；其中：(a) 该催化电极具有包含活性层和气体扩散层的多层结构；(b) 该活性层包含氧化或还原活性材料的催化材料、导电性材料和粘合剂；(c) 该气体扩散层包含进入或逸出该外壳的气体可渗透，而电解质基本上不可渗透的材料，以将所述电解质密封在外壳内；及 (d) 该气体扩散层具有表面，该表面含有使气体通过其扩散的气体扩散区域，整个气体扩散区域与活性层粘合，且该气体扩散区域与活性层的粘合具有相对高粘合的区域和相对低粘合的区域。

[0014] 本发明的另一方面是电化学电池，该电池包含催化电极、反电极、该催化电极和反电极之间的分离器及碱性电解质水溶液，它们全部置于外壳内，该外壳具有至少一个允许氧进入该外壳的开口；其中：(a) 该催化电极具有包含活性层、气体扩散层和集流器的多层结构；(b) 该活性层包含催化材料、导电性碳和粘合剂；(c) 该气体扩散层包含进入该外壳的氧可渗透而电解质基本上不可渗透的聚四氟乙烯材料，以将电解质密封在所述外壳内；(d) 该气体扩散层具有表面，该表面含有使氧通过其扩散到活性层的气体扩散区域，整个气体扩散区域与活性层粘合，且该气体扩散区域与活性层的粘合具有相对高粘合的区域和相对低粘合的区域；(e) 该催化电极具有足够的渗透性，在半电池 AC 阻抗 / 电位动态扫描测试中能够提供 220mW/cm^2-700mW/cm^2 最大功率；(f) 该集流器包含含镍的膨胀金属，该金属用石墨涂覆；及 (g) 该电池不含添加的汞。

[0015] 本发明的再一方面是制备用于电化学电池的催化电极的方法，该方法包括以下的步骤：(a) 将用于氧化或还原活性材料的催化材料与导电性材料和粘合剂混合；(b) 将步骤 (a) 的混合物形成活性层片；(c) 将气体扩散层片的第一表面对着该活性层片的第一表面放置；(d) 将压力施加到该活性层片的第二表面和该气体扩散层片的第二表面上，使该气体扩散层片与该活性层片粘合，以产生气体扩散区域，该区域与活性层粘合，在气体扩散层和活性层之间具有相对高的粘合区域和相对低的粘合区域；及 (e) 将该粘合层形成电极，该电极基本上在该粘合层的整个相邻的第一表面之间具有粘合力。

[0016] 通过参考以下说明书、权利要求书和附图，本领域技术人员将进一步理解和认识到本发明的这些和其他特征、优势和目的。

[0017] 除非另外说明，本文中采用下列定义和方法：

[0018] 1. 阳极表示电化学电池的负电极。

[0019] 2. 阴极表示电化学电池的正电极。

[0020] 除非另外说明，本文中所有公开的特征和范围均在室温 (20-25℃) 下测定。

[0021] 附图简述

[0022] 在附图中：

[0023] 图 1 是具有催化电极的棱柱形金属 - 空气电池的横截面正视图；

[0024] 图 2 是沿图 1 的线 2-2 穿过阳极壳的材料构造的放大横截面图，该图举例说明了阳极壳材料的一个实施方案；

[0025] 图 3 是具有催化电极的纽扣形金属 - 空气电池横截面的正视图；

[0026] 图 4 是显示与具有含纳米锰催化剂电极的电池相比，具有含常规氧化锰催化剂电极的锌 - 空气电池的塔费尔曲线的图，x 轴为所观察的电流，y 轴为所施加的电位；

[0027] 图 5 是显示具有含活性炭的催化电极的半电池（一个有而一个无纳米锰催化剂）的功率曲线的图，x 轴为电流密度，y 轴为与锌比的电压；及

[0028] 图 6 是显示与具有含纳米锰催化剂电极的电池比较，具有含常规氧化锰催化剂的空气电极的锌 - 空气电池的极化曲线的图，x 轴为电流，y 轴为电压。

[0029] 描述

[0030] 根据本发明的电化学电池可以是例如金属 - 空气、产生氢的或产生氧的电池。本发明以下面描述的金属 - 空气电池组电池为例证。金属 - 空气电池组电池可以制成各种形状和大小，包括纽扣电池、圆柱形电池和方形电池。

[0031] 棱柱形和纽扣形金属 - 空气电池的实例分别在图 1 和 3 中显示。图 3 显示了纽扣电池 10 的实施方案，其包括一般为杯形的金属元件的阳极壳 26。电池 10 是包括为杯形的阴极壳 12 的空气电池，并且优选由镀镍的钢形成，这样它具有相对平坦的中心区域 14，该区域是连续的，并且被统一高度的直立壁 16 包围。或者，在一个实施方案中，听底部的中心区域 14 可从听底部的周边部分向外伸出。在阴极听 12 的底部至少存在一个孔 18 以作为空气进入口。如果需要，壳 12、26 可包括一个或多个步骤。

[0032] 包括本发明的阳极壳 126 的方形电池 110 的实施方案如图 1 所示。所示电池 110 是包括阴极壳 112 的空气电池，该壳优选由镀镍的钢形成。阳极壳 126 和阴极壳 112 一般是棱柱形的，并优选矩形，并且壳 126、112 各自限定四个线性或非线性侧壁，该侧壁与优选为平面的底部或中心区域连接。或者，阴极壳 112 可具有底部，该底部含有从壳底部的周边部分向外伸出的区域。至少一个孔 118 存在于阴极听 112 的底部起空气进入口的作用。如果需要，壳 112、126 可以包括一个或多个步骤。

[0033] 参见图 1 和 3，催化正电极例如空气电极 20、120 置于靠近阴极壳 12、112 的底部。如图 1 中更详细的显示，空气电极 120 可以包括含碳、纳米催化剂和粘合剂的混合物的催化层。空气电极 20、120 也优选具有疏水层 22、122，例如层压在其上的疏水性隔膜或膜。当如图 1 和 2 所示定向时，将疏水层 22、122 层压在最接近电池底部的空气电极的侧面。空气电极 20、120 也优选含导电性集流器 123（图 1），通常是包埋在其中，优选在与疏水层 22、122 相对的电极的侧面上的金属筛网或膨胀金属，例如镍或镀镍或镀金属的铁或钢。在层压的疏水层 22、122 和壳 12、112 底部的平坦中心区域 14、114 之间，空气电极也可任选含屏蔽隔膜 137，例如 PTFE 膜。

[0034] 在优选的实施方案中，催化层 121 含催化性组合物，该组合物包括复合颗粒，该复合颗粒包含与高度多孔的碳基体颗粒的外表面和内表面（包括开放孔的表面）粘合（例如吸附在其上）的纳米催化剂颗粒。

[0035] 碳材料可以是活性炭，优选蒸汽活性炭，更优选衍生自煤的蒸汽活性炭。活性炭是比表面积 (BET 法）至少为约 500m^2/g，可达到 1500m^2 的碳。蒸汽活性炭的实例有 PWA 型碳 (Calgon Carbon Corp.，Pittsburgh，PA，USA) 和NORIT® Supra 碳、NORIT®优级

碳和DARCO® G-60 碳（所有均来自 American Norit Co.，Inc.，Marshall，TX，USA），DARCO® G-60 碳是优选的蒸汽活性炭。DARCO® G-60 碳的典型性质包括：碳颗粒能通过 100 号筛但是不能通过 325 号筛（按照 ASTM E-11 的美国标准系列筛）；粒度分布为 d_{50} 约 34μm、d_5 约 5.5μm 及 d_{95} 约 125μm；比表面积（BET 法）为约 600- 约 1000m^2/g；孔隙体积为约 0.95ml/g，以干基计；堆密度（夯实的）为约 0.40g/ml；及碳的铁含量不大于 200 份 / 百万（ppm）。

[0036] 纳米催化剂可以是具有微米以下大小颗粒的金属、金属合金或金属氧化物，其中至少一种并优选所有的金属可选自 3-12 族的过渡金属（具有不完全 d 亚层的金属）、13-16 族的金属、镧系元素、其混合物、组合和 / 或合金。优选的金属包括锰、镍、钴和银，锰尤其优选。纳米催化剂具有最大尺寸为约 1nm- 约 999nm(0.999μm) 的初级颗粒，本文中指纳米颗粒。如本文中使用，初级颗粒是化学上而不是物理上（例如通过静电荷、范德华力或水分）粘合在一起的颗粒。初级颗粒可以形成物理上聚集在一起的初级颗粒凝集体。优选大多数纳米催化剂颗粒一般是最大尺寸小于 50nm，更优选小于 20nm，最优选小于 10nm 的球。纳米催化剂可包括氧化的纳米颗粒。氧化的纳米颗粒可以是完全或部分氧化的金属。部分氧化的纳米颗粒可具有带氧化物壳的金属芯。氧化物壳优选是基本上完全的壳，基本上覆盖颗粒的整个外表面。优选至少大多数初级纳米颗粒具有至少氧化物壳（即它们在至少其外表面上被氧化）以使初级颗粒的聚结减少到最小并有利于均匀混合。更优选至少 80%，甚至更优选至少 90% 的初级纳米颗粒具有至少氧化物壳。最优选不超过 5% 的纳米颗粒不具有至少氧化物壳。包括氧化的纳米颗粒的纳米催化剂可从 QuantumSphere，Inc.(QSI)，Santa Ana，CA，USA 获得。

[0037] 优选的纳米催化剂是纳米锰，例如在 2006 年 7 月 6 日递交的美国专利申请号 11/482,290 中公开的QSI-NANO®锰 / 二氧化锰粉。在一个实施方案中，纳米锰可包括相的混合物，例如金属锰和一种或多种锰的氧化物，例如 MnO、Mn_2O_3 和 Mn_3O_4。纳米锰的总组成可以是 MnO_x，其中 x 为约 0.5- 约 2.0，优选约 0.7- 约 1.3，更优选约 0.9- 约 1.1。初级氧化的颗粒一般在形状上是球形的，通常最大尺寸为约 20-30nm，某些更小的颗粒小到 10nm 或更小。初级金属锰颗粒一般在形状上是棒状的，并且通常宽约 20nm，长约 100-200nm。初级颗粒可聚结形成更大的簇。一般理想的是使聚结减少到最小或使聚结物破碎，以实现最均匀的纳米催化剂在催化性组合物中的分布。

[0038] 催化性组合物可包括将碳的颗粒粘合在一起的粘合剂。粘合剂可以是碳氟化合物材料，例如聚四氟乙烯 (PTFE)。可用于制备催化层组合物的合适的 PTFE 材料包括特氟纶®材料（可从 E.I.duPont de Nemours & Co.，Polymer Products Div.，Wilmington，DE，USA 获得），包括粉末例如特氟纶® 7C，及优选分散体例如特氟纶® T30B、T30N、TE3857、TE3859 及其变体。更优选 PTFE 材料是 T30B 或 TE3859 的变体（例如 TE3859 碳氟树脂加上基于 TE3859 重量的 2% TRITON™X-100 辛基苯酚乙氧基化物非离子表面活性剂 (Dow ChemicalCompany，Midland，MI，USA)）。碳氟化合物粘合剂可以在催化材料混合过程中原纤化。

[0039] 在优选的实施方案中，电极 120 的催化层 121 含比率为约 0.01/1- 约 0.10/1（重量）的氧化的纳米锰和活性炭及 1-25% 重量的 PTFE 粘合剂（最小量更优选至少 2%，甚至更优选至少 5% 及最优选至少 7% 重量；最大量更优选不大于 15% 及最优选不大于 12% 重

量）。

[0040] 疏水层 22、122 是疏水性材料，该材料具有足够低的表面张力以抵抗电解质的润湿，然而具有足够多孔性，以允许所需要的气体（例如用于金属 - 空气电池的空气中的氧气）以足以支持所期望的电池反应速度的速度进入电极。碳氟化合物隔膜例如聚四氟乙烯 (PTFE) 可用于疏水层。优选的 PTFE 材料是透气率值为 1-300 秒的高渗透性材料。优选的 PTFE 材料的表观密度为约 1.5-1.7g/cm^3。优选的材料的实例有未烧结的天然 PTFE 膜，例如 0.10mm(0.004 英寸）厚的 PTFE 隔膜，产品号 N6389A（来自 Performance Plastics Product(3P)，Houston，TX，USA)，透气率值为约 100-200 秒及表观密度为约 1.60±0.5g/cm^3；及膨胀的特氟纶®膜，例如 0.076mm(0.003 英寸）厚的膨胀膜，样品号 12850830.1（来自 W.L.Gore & Associates，Inc.，Elkton，MD，USA)。透气率值是在 30.94g/cm^2(12.2 英寸的水或 0.44 磅 / 英寸 ^{2}) 的恒定压力下，2.5cm^3 的空气通过 0.645cm^2(0.1 英寸 ^{2}) 的面积所需要的时间，并可用例如 4150 型 Gurley Densometer 测定。

[0041] 分离器 24、124 的至少一层置于朝向阳极 28、128 的空气电极 20、120 的侧面。分离器 24、124 是离子传导性及非导电性的。分离器 24、124 的总厚度优选是薄的以将其体积减少到最小，但是必须足够厚以防止阳极 28、128 和空气电极 20、120 之间的短路。虽然单层有优势，但是可能需要两层（或多层）以防止材料中的单孔、洞或裂缝造成的短路。对碱金属水溶液 - 空气电池而言，优选纤维素材料例如人造丝、棉花和木质纤维（例如纸）及其组合。优选的分离器的实例是用表面活性剂（与阳极 28、128 相邻）处理的水可湿性非织造聚丙烯隔膜的层和疏水性聚丙烯隔膜（与空气电极 20、120 相邻）的层的组合，例如分别为CELGARD® 5550 和CELGARD® 3501 分离器，两者均得自 Celgard，Inc.，Charlotte，NC，USA。优选的分离器材料的另一个实例是与聚丙烯酸粘合的人造丝（例如 Carl Freudenberg KG，Weinheim，Germany 的 FS22824AB 级分离器，及 Hollingsworth & Vose，East Walpole，MA，USA 的 BVA 02530 级分离器）。分离器 24、124 优选与空气电极 20、120 的整个表面粘合以提供电极之间最好的离子传输，并防止空气电极 20、120 和分离器 24、124 之间空气小袋的形成。类似地，分离器 24、124 的相邻层相互粘合在一起。

[0042] 多孔材料 138 的层可以置于空气电极 20、120 和壳 12、112 的底部之间，以均匀地将空气分布到电极 20、120。密封剂 129 例如热塑性热熔性胶粘剂，例如SWIFT® 82996（得自 Forbo Adhesives，LLC of Research Triangle Park，NC，USA) 可用于将阴极的部分与阴极壳 112 粘合。

[0043] 电池 10、110 也包括形成该电池顶部的阳极壳 26、126。图 1 中的阳极壳 126 具有在其开口端向外呈喇叭状的边缘 135。图 3 中的阳极壳 26 具有基本上直的侧壁及具有很少或不向外呈喇叭状的边缘 35。或者，电池可以具有再折叠的阳极壳，在该壳中边缘向外折叠，并沿侧壁后退形成在该壳的开口端具有圆形边缘的基本上 U- 形侧壁。

[0044] 阳极壳 26、126 可以由基体形成，该基体包括对预定的用途具有足够的机械强度的材料。阳极壳 26、126 可以是单一材料层，例如不锈钢、软钢、冷轧钢、铝、钛或铜。优选阳极壳包括一种或多种另外的材料层，以提供与阳极壳 26、126 的外表面良好的电接触、外表面对腐蚀的抗性及对内电池放气的抗性，在该处阳极壳 26、126 的内表面与阳极 28、128 或电解质接触。各另外的层可以是金属例如镍、锡、铜或铟，或其组合或合金，并且这些层可以是相同或不同的金属或合金。电镀的基体的实例包括镀镍钢、镀镍软钢和镀镍不锈钢。以

从外层到内层的顺序列出，包层材料（即具有与另一层金属粘合的至少一个金属层的层状材料）的实例包括两层（双包层）材料例如不锈钢／铜，三层（三包层）材料例如镍／不锈钢／铜和镍／软钢／镍，及具有超过三包层的材料。

[0045] 阳极壳 26、126 可包括后镀的层（即在将阳极壳形成其所期望的形状后镀）。后镀层优选是具有高的氢超电压的金属层，以将电池 10、110 内的氢排气减少到最小。此类金属的实例有铜、锡、锌、铟及其合金。优选的金属是锡，且优选的合金是包含铜、锡和锌的合金。

[0046] 在一个实施方案中，如图 2 所示，图 1 中阳极壳 126 的材料具有基体，该基体具有用镍层 142 在各侧面预镀的钢层 144，以及后镀的锡层 140 或例如铜－锡－锌合金层。该实施方案中的阳极壳 126 也可在基体和后镀层 140 之间提供撞击层 146。优选的撞击层 146 是促进基体和最终后镀层 140 之间的粘合的后镀铜层。

[0047] 在图 3 所示的实施方案中，阳极壳 26 由镍－不锈钢－铜三包层材料制备，铜层在里面，用锡或铜、锡和锌的合金后镀。铜、锡和锌的合金层的优选组合物包括 50-70％重量铜，26-42％重量锡及 3-9％重量锌。铜的撞击层可以在最终后镀层之前后镀在阳极壳 26 上，以提高其与三包层基体材料的粘合。铜－锡－锌合金可以含有下层的多层施用，该下层具有比表面层更高的铜含量，如 2007 年 11 月 1 日递交的美国专利申请号 11/933,552 所详细描述，该专利通过引用结合到本文中。

[0048] 阳极壳 26、126 可以用任何合适的方法形成。一个实例是冲压法。纽扣电池阳极壳 26 优选用三个或更多大小依次增加的冲压模头形成，之后将壳 26 从三包层带的线圈中冲出。

[0049] 在制备电池期间，阳极壳 26、126 可以倒置，然后将负电极组合物或阳极混合物 28、128 及电解质放入阳极壳 26、126。阳极混合物的插入可以是两步方法，其中首先将干阳极混合物材料分配到阳极壳 26 中，接着进行 KOH 溶液分配。在方形电池中，优选将阳极混合物的湿和干组分预先掺混，然后一步分配到阳极壳 126 中。电解质可以沿阳极壳 26、126 的内表面 36、136 蔓延或通过毛细作用带走 (wick)，与它一起携带含在阳极混合物 28、128 和／或电解质中的物质。

[0050] 对纽扣电池而言，阳极混合物 28 的实例包含锌、电解质和有机化合物的混合物。阳极混合物 28 优选以约 99.7％重量锌、约 0.25％重量粘合剂及约 0.045％重量氢氧化铟的量，包括锌粉、粘合剂例如 SANFRESH™ DK-500MPS、CARBOPOL® 940 或 CARBOPOL® 934 及排气抑制剂例如氢氧化铟 ($In(OH)_3$)。SANFRESH™ DK-500MPS 是 Tomen America Inc. of New York，New York 的交联聚丙烯酸钠，且 CARBOPOL® 934 和 CARBOPOL® 940 是 100％酸形式的丙烯酸聚合物，并且可从 Noveon Inc. of Cleveland，Ohio 获得。

[0051] 用于纽扣电池的电解质组合物可以是以下组分的混合物：约 97％重量氢氧化钾 (KOH) 溶液，其中氢氧化钾溶液为 28-40％重量，优选 30-35％重量，更优选约 33％重量 KOH 水溶液；约 3.00％重量氧化锌 (ZnO)；及非常少量的 CARBOWAX® 550，它是可自 UnionCarbide Corp. 得到的聚乙二醇基化合物，优选基于阳极中锌组合物重量计，用量为约 10-500ppm，更优选约 30-100ppm。

[0052] 对方形电池而言，阳极混合物 128 可包括锌、电解质和有机化合物的混合物。阳极混合物 128 优选包括锌粉、电解质溶液、粘合剂例如 CARBOPOL® 940 和排气抑制剂例如氢氧化铟 ($In(OH)_3$) 和 DISPERBYK® D 190，基于锌重量计，用量为约 60％－约

80％重量锌、约 20％－约 40％重量电解质溶液、约 0.25％－约 0.50％重量粘合剂、约 0.045％重量氢氧化铟和少量DISPERBYK® D 190，优选用量为约 10-500ppm，更优选约 100ppm。DISPERBYK® D 190 是阴离子聚合物，并可从 Byk Chemie of Wallingford, Connecticut 获得。

[0053] 用于方形电池的电解质组合物可以是以下组分的混合物：约 97％重量氢氧化钾 (KOH) 溶液，其中氢氧化钾溶液为约 28％－约 40％重量，优选约 30％－约 35％重量，更优选约 33％重量 KOH 水溶液；及约 1.00％重量氧化锌 (ZnO)。

[0054] 优选的锌粉是适合用于碱性电池的未添加汞的低排气锌组合物。实例公开在美国专利号 6,602,629(Guo 等)，5,464,709(Getz 等) 和 5,312,476(Uemura 等) 中，这些专利通过引用结合到本文中。

[0055] 低排气锌的一个实例是 Zinc Corporation of America, Monaca, PA, USA 的 ZCA 级 1230 锌粉，它是含约 400-约 550 份 / 百万 (ppm) 铅的锌合金。该锌粉优选最多含 1.5(更优选最多 0.5)％重量氧化锌 (ZnO)。此外，该锌粉可含有某些杂质。铬、铁、钼、砷、锑和钒的杂质优选总共最多为基于锌重量的 25ppm。同样，铬、铁、钼、砷、锑、钒、镉、铜、镍、锡和铝的杂质优选重量总共不超过锌粉组合物的 68ppm。更优选，锌粉含基于锌重量的不超过下列量的铁、镉、铜、锡、铬、镍、钼、砷、钒、铝和锗：Fe-3.5ppm、Cd-8ppm、Cu-8ppm、Sn-5ppm、Cr-3ppm、Ni-6ppm、Mo-0.25ppm、As-0.1ppm、Sb-0.25ppm、V-2ppm、Al-3ppm 和 Ge-0.06ppm。

[0056] 在另一个实施方案中，锌粉优选是含铋、铟和铝的锌合金组合物。锌合金优选含约 100ppm 铋、200ppm 铟和 100ppm 铝。锌合金优选含低水平的铅，例如约 35ppm 或更少。在优选的实施方案中，平均粒度 (D_{50}) 为约 90-约 120 微米。合适的锌合金的实例包括 N.V. Umicore, S.A., Brussels, Belgium 的产品等级 NGBIA 100、NGBIA 115 和 BIA。

[0057] 电池 10、110 也包括由弹性材料制备的起密封作用的垫圈 30、130。垫圈 30、130 的底部边缘已经形成产生朝向内的口缘 32、132，它邻接阳极壳 26、126 的边缘。任选，可用密封剂密封垫圈的表面、阴极壳和 / 或阳极壳。本领域技术人员可认识到合适的密封剂材料。实例包括单独或与弹性材料或乙烯醋酸乙烯酯一起的柏油、脂族或脂肪聚酰胺及热塑性弹性体例如聚烯烃、聚胺、聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯。如上文所描述，优选的密封剂是 SWIFT® 82996。

[0058] 阴极壳 12、112，包括插入空气电极 20、120 和相关的隔膜可以倒置，并压在阳极杯 / 垫圈组件上，它可以用倒置的壳预组装，以使壳的边缘朝上。倒置时，阴极壳 12、112 的边缘可向内变形，因此阴极壳 12、112 的边缘 34、134 被压向弹性垫圈 30、130，该垫圈在阴极壳 12、112 和阳极壳 26、126 之间，从而在阳极壳 26、126 和阴极壳 12、112 之间形成封闭和电屏蔽。

[0059] 可用任何合适的方法使壳的边缘向内变形以密封电池，适当时包括卷边、筒夹、挤粗法、重拉伸及其组合。优选纽扣电池通过卷边或用分节模头筒夹密封，这样电池可以容易地从模头中取出，同时形成了更好的密封。如本文中使用，分节模头是其形成表面包含片段的模头，该片段可展开使被关闭的电池被插入和取出的开口扩大。优选片段的部分连接或结合在一起，以便它们不自由地漂浮，以防止各片段独立地移动及损害电池或妨碍其插入或取出。优选的卷边机械和方法在共同拥有的美国专利号 6,256,853 中公开，该专利通过引用结合到本文中。优选方形电池通过卷边密封。

[0060] 合适的标签（未显示）可放在开口 18、118 之上，直到电池 10、110 准备用于阻止空气在使用前进入电池 10、110。

[0061] 可用纳米催化剂或前体，由催化性混合物制备用于催化电极的活性层的催化性组合物，提供复合催化材料，该材料含与碳颗粒的外表面和内表面（小孔的表面）粘合的至少部分氧化的纳米催化剂颗粒。纳米催化剂颗粒的氧化或氧化的纳米催化剂颗粒由前体的形成可以在混合过程之前或期间发生。可以控制氧化的程度。氧化物可以提供一种或多种功能，例如帮助催化反应、赋予稳定性和 / 或减少纳米颗粒的结块。

[0062] 在混合催化性混合物的成分期间，纳米催化剂被氧化的过程中，在通过以下步骤与碳颗粒粘合后，纳米金属颗粒至少部分被氧化：分别将两种纳米金属颗粒与液体介质，优选脱氧液体介质例如脱氧低级醇混合，将纳米金属和碳混合物混合在一起，然后通过在纳米金属颗粒与碳颗粒表面粘合之后，将纳米颗粒与氧化剂接触将纳米金属颗粒部分氧化。粘合剂，例如碳氟化合物材料可用于将纳米金属颗粒与碳粘合。在加入氧化剂之前可除去脱氧液体介质，或者在除去液体介质前可加入氧化剂。为了防止在加氧化剂之前纳米金属的非控制氧化，加入氧化剂之前的混合步骤可以在纳米金属的氧化基本上被防止的环境中进行，例如在惰性气体（例如氩）气氛中。可使用任何合适的氧化剂，例如 O_2、O_3、氧化氮（例如 N_xO_y，其中 x = 1-2 及 y = 1-5）及卤素氧化物。在某些实施方案中，水可用作氧化剂。也可使用氧化剂的混合物。

[0063] 纳米催化剂可由前体形成，例如通过溶解在液体介质中的高锰酸钾的还原，在碳颗粒的内表面和外表面形成不溶性纳米催化剂（氧化锰）颗粒。在一个实施方案中，用于电极的活性层的催化性组合物可按下述制备；量是代表性的并且量和比例可以变化。将约 400g-1500g 蒸馏水置于体积为约 3 倍于水体积的大烧杯中。向水中加入约 1/3 水重量的活性炭（例如 American Norit Corp. 的DARCO® G-60 或等同物）。将最大量到约碳重量（例如约 1/3 碳的重量）的高锰酸钾 ($KMnO_4$) 搅拌下缓慢加入到该混合物中，在最终干催化性组合物中产生最大到约 15%（重量）的锰 (Mn)。$KMnO_4$ 可以干晶体或以约 20% $KMnO_4$/ 水的制备溶液加入。将上述组分混合足够的时间（例如至少 20 分钟），使活性炭原位将 $KMnO_4$ 还原成 Mn(+2)；如果该混合物太粘稠可以加入水以易于搅拌。在搅拌该混合物的同时可加入约 0.07g- 约 0.44g PTFE 分散体（特氟纶® 30b，得自 E.I.DuPont de Nemours & Co., Polymer Products Division)/ 克碳，以提供含量为总混合物的约 3% 重量 - 约 25% 重量的干 PTFE；包含最大到约 50% 重量 PTFE 的电极可用于某些应用中。将该混合物再混合，例如至少约 30 分钟，以确保所有 PTFE 颗粒与碳颗粒粘附。然后将该混合物过滤，以除去相当部分的液体并转移到非腐蚀性盘中，优选潮湿混合物的厚度不超过约 5.1cm(2 英寸)，于 75℃在预热的鼓风烘箱中干燥至少 24 小时，然后再于 120℃在预热的鼓风烘箱中在敞开的容器中干燥 12 小时，生成干燥的聚四氟乙烯化的碳。将该聚四氟乙烯化的碳覆盖，冷却到 100℃以下然后密封在塑料袋中。将纳米催化剂材料加入到聚四氟乙烯化的碳中（在所得的催化性组合物中加入约 0.01- 约 20% 重量纳米催化剂）。该催化性组合物可以在非常高的剪切混合器中掺混约 30 秒 - 约 5 分钟。

[0064] 在另一个实施方案中，催化性组合物可按下述制备；量是代表性的并且量和比例可以变化。将蒸馏水 (500g) 置于大烧杯中，向其中缓慢加入活性炭粉（例如 15 克 DARCO® G-60 或等同物），缓慢混合使碳变湿。用混合器例如螺旋桨式混合器，将水和

碳充分搅拌以产生稳定的旋涡，同时混合约 20 分钟，不将空气带入该混合物中（即旋涡未接触叶片）。缓慢地（在约 30 秒之内）向该搅拌着的混合物中加入约 250g 20％ $KMnO_4$ 溶液，然后继续再搅拌约 30 分钟。非常缓慢地（在约 1 分钟之内），搅拌下加入 25cc PTFE 分散体（特氟纶® 30b），继续再搅拌 30 分钟，同时维持稳定的旋涡，不将空气带入该混合物中。当加入 PTFE 分散体时，该混合物最初非常粘稠，然后只要 PTFE 颗粒开始与碳颗粒粘合就不太粘稠。然后将该混合物过滤，除去相当部分的液体，并转移到非腐蚀性盘中，于 75℃在预热的鼓风烘箱中干燥 24 小时，然后再于 120℃在预热的烘箱中干燥 12 小时，生成干燥的聚四氟乙烯化的碳。将该聚四氟乙烯化的碳覆盖，冷却到 100℃以下，然后密封在塑料袋中。将纳米催化剂材料加入到聚四氟乙烯化的碳中（例如，在所得的催化性组合物中加入约 10％重量纳米催化剂）。该催化性组合物可以在非常高的剪切混合器中掺混约 30 秒－约 5 分钟。

[0065] 在再一个实施方案中，催化性组合物可按下述制备；量是代表性的并且量和比例可以变化。将蒸馏水（约 500g）置于大烧杯中，并加入活性炭粉（150 克DARCO® G-60 或等同物），缓慢混合使碳变湿。用混合器例如螺旋桨式混合器，将水和碳充分搅拌以产生稳定的旋涡，同时混合约 20 分钟，不将空气带入该混合物中（即旋涡未接触叶片）。非常缓慢地（在约 1 分钟之内），搅拌下加入 25cc PTFE 分散体(特氟纶® 30b)，继续再搅拌 30 分钟，同时维持稳定的旋涡，不将空气带入该混合物中。当加入 PTFE 分散体时，该混合物最初非常粘稠，然后只要 PTFE 颗粒开始与碳颗粒粘合就不太粘稠。然后将该混合物过滤，并转移到非腐蚀性盘中，于 110℃在预热的鼓风烘箱中干燥 24 小时，生成干燥的聚四氟乙烯化的碳。将该聚四氟乙烯化的碳覆盖，冷却到 100℃以下，并密封在塑料袋中，储存在惰性气氛中（例如，在用氮气和／或氩气充满的室中）。在惰性气氛下，将纳米催化剂（优选至少部分氧化的纳米锰或纳米锰合金颗粒）与约 3 倍其重量的脱氧甲醇 (MeOH) 混合，形成油墨（例如黑色、基本上不透明的液体），任选将该油墨超声混合，然后将该油墨密封在小瓶中。在惰性气氛下，制备 1 份干燥聚四氟乙烯化的碳和 4 份 MeOH 的混合物。在惰性气氛下，将纳米催化剂油墨与聚四氟乙烯化的碳混合至少 2 分钟；基于干基计，通常选择提供约 5％重量－约 15％重量的纳米催化剂的油墨和碳的量。静置约 15 分钟后，将油墨和碳混合物从惰性气氛中取出，使纳米催化剂吸附进碳颗粒中，以涂覆小孔（即碳的内表面）。将油墨和碳混合物置于预热至 105℃的鼓风烘箱中干燥，直到该混合物达到 105℃（例如，5g 混合物干燥约 100 分钟）；该纳米催化剂可以原位氧化（例如，在该干燥步骤中将纳米锰氧化成催化活性的 MnO_x。可将干燥的催化性组合物覆盖并冷却至室温。

[0066] 根据以下步骤，至少部分地原位氧化纳米催化剂金属，可制备用于催化电极的活性层的催化性组合物：

[0067] 1. 将蒸馏水加入到活性炭中，覆盖并使该碳变湿。

[0068] 2. 用高强度、可变速混合器将该碳与水充分混合，调节混合器的速度，以产生延伸到约半途但未达到该容器底部的旋涡。

[0069] 3. 继续混合的同时，向该旋涡滴加 PTFE 分散体，调节混合器的速度以维持所期望的旋涡，并继续混合，直到该混合器达到约与加入 PTFE 分散体之前相同的速度。

[0070] 4. 将水从该混合物中过滤，用蒸馏水洗涤。

[0071] 5. 于 90℃将剩余碳混合物干燥，直到该混合物达到 90℃，将干燥温度升高到

105℃，并继续干燥直到该混合物达到105℃，继续再于105℃干燥几小时，将温度降低到50℃，并继续干燥直到该混合物达到50℃；将干燥的碳混合物趁热置于密封的容器中，并使其冷却到室温。

[0072] 6. 在氩气氛中，分别将各碳混合物和纳米催化剂（具有或无至少部分氧化的颗粒）与脱氧甲醇混合，将这两者混合在一起，加入少量蒸馏水，并充分混合；覆盖并从氩气氛中取出。

[0073] 7. 于90℃干燥该碳－催化剂混合物，直到该混合物达到90℃，将干燥温度升高到105℃，并继续干燥直到该混合物达到105℃，继续再于105℃干燥几小时，将温度降低到50℃，并继续干燥直到该混合物达到50℃；将该混合物置于密封的容器中，并使其冷却到室温。

[0074] 催化性组合物也可用纳米催化剂颗粒制备，该纳米催化剂颗粒在与该催化性组合物的其他成分混合之前已部分氧化。在某些实施方案中，这可排除在惰性环境中进行混合操作的需要，以及使用液体例如脱氧醇的需要。因此，在一个实施方案中，液体介质含不超过20％重量的醇，优选不超过10％重量的醇，且更优选不超过5％重量的醇；最优选该液体介质基本上无醇。

[0075] 在本发明的实施方案中，根据以下步骤制备用于催化电极的活性层的催化性组合物：

[0076] 1. 将蒸馏水加入到活性炭中，覆盖并使该碳变湿。

[0077] 2. 用高强度、可变速混合器将该碳与水充分混合，调节混合器的速度，以产生延伸到约半途但未达到该容器底部的旋涡。

[0078] 3. 继续混合的同时，缓慢地加入纳米催化剂（具有至少部分氧化的颗粒）；继续充分混合，按需要调节混合器的速度以维持所期望的旋涡。

[0079] 4. 向该旋涡滴加PTFE分散体；继续混合，按需要调节混合器的速度以维持所期望的旋涡，直到该混合器达到约与加入PTFE分散体之前相同的速度。

[0080] 5. 将水从该催化性混合物中过滤，用蒸馏水洗涤并再次过滤。

[0081] 6. 于90℃干燥直到该混合物达到90℃；将干燥温度升高到105℃并继续干燥直到该混合物达到105℃；继续再于105℃干燥几小时；将温度降低到50℃，并继续干燥直到该混合物温度达到50℃；将该混合物置于密封的容器中，并使其冷却到室温。

[0082] 在另一个实施方案中，在无危险溶剂的空气环境中，用商业上可获得的混合器可制备更大批的催化性组合物。可使用的混合器的实例包括IKA® Universulmühle M20混合碾磨机（IKA North America，Wilmington，NC，USA），及PK®搅拌机（Patterson-Kelly，Stroudsburg，PA，USA）。根据以下步骤可制备催化性混合物：

[0083] 1. 称取期望量的纳米催化剂（具有至少部分氧化的颗粒）、活性炭、PTFE分散体（称量前充分混合该PTFE分散体）和水（任选）。

[0084] 2. 将活性炭和纳米催化剂装入混合器中并充分掺混。

[0085] 3. 加入PTFE分散体并充分混合。

[0086] 4. 将该催化性混合物干燥。这可以在干燥混合器中进行，例如FM50 PLOUGHSHARE®水平混合器，得自Littleford Day，Inc.（Forence，KY，USA），设置于381mm（15英寸）真空，犁叶片速度为180转／分钟（RPM），切叶片速度为3000（RPM）循

环 20 秒 / 分钟，及温度为约 74-85℃ (165-185° F)，总共约 94 分钟。在混合器中干燥该混合物，可有利地将该混合物保持在恒定的运动中，并在干燥期间使 PTFE 原纤化。

[0087] 在本发明的一个实施方案中，根据以下步骤将催化性混合物碾磨以形成催化材料片，该催化材料片用作催化电极的催化层：

[0088] 1. 在高剪切混合器中将干燥的催化性混合物混合，使该混合物松散。

[0089] 2. 将该松散的混合物进料到滚压机的辊之间（优选从顶部），以将产生约 1.5 米 (5 英尺) / 分钟所期望厚度的催化片的速度运行。

[0090] 在本发明的一个实施方案中，根据以下步骤制备催化电极：

[0091] 1. 将一件集流器埋入催化片的表面中。这可以例如通过在两块平板之间或者，优选在滚压机的辊之间挤压进行。当采用滚压机时，将集流器和催化片进料到辊之间（优选水平地进料，集流器在底部，以易于进料），优选滚压机以约 1.5 米 (5 英尺) / 分钟的速度运行，以将集流器包埋进催化片。为了得到分离器层与电极所期望的粘合，理想的是将集流器埋入足够的深度，以在电极上提供相对平滑的表面。

[0092] 2. 需要时修剪催化片和 / 或集流器。

[0093] 3. 用滚压机将相应的疏水性膜片压力层压到催化片中，优选层压在与集流器的侧面相对的侧面上。优选将疏水性膜和催化片水平地进料到滚压机中，疏水性膜在顶部。任选，可增加疏水层和催化层之间的粘合强度，例如通过下列方法之一或两者：

[0094] a. 用稀释的碳氟树脂乳液，例如 10％重量 T30 PTFE 在水中的分散体喷疏水性膜的一个表面，使干燥，然后将该疏水性膜压力层压到催化层上；及

[0095] b. 将疏水性膜图案层压到催化层上，以产生粘合强度增加的区域，同时期间留下一些区域，其中疏水性膜和催化层的透气性的任何降低被减少到最小。将疏水性膜图案层压到催化层上的优选方法包括，采用有纹理的 (textured) 辊对着疏水性膜，和在疏水性膜和相邻的辊之间采用可移动的有纹理夹层材料（例如，具有高强度线的织造材料，例如丝）。当采用有纹理的辊时，具有小面积（例如，0.15-0.25mm 横向）的非常薄（例如 0.03-0.1mm) 凸起部分的细图案位于其间。合适的丝材料的实例是厚度为约 0.16mm(0.006 英寸）及线计数为在各方向上约 100/2.54cm(1.0 英寸）的丝，各线含约 50 股丝。

[0096] 在本发明的实施方案中，处理集流器的表面以使电极的内电阻减少到最小。优选的集流器材料，特别是对小电池例如纽扣电池而言，是膨胀的镍（例如 Dexmet Corp.，Naugatuck，CT，USA 的镍 EXMET™)，优选基底金属厚度为 0.05-0.127 并更优选 0.06-0.08mm 的那种。该膨胀的镍材料优选相当于 40 目 (40 个孔 / 英寸）筛网。另一种优选的集流器材料，特别是对大于纽扣电池的电池而言，是具有交叉结合的金属丝（在其交叉处焊接的金属丝）的织造钢丝布，优选 40-50 目 (40-50 孔 / 英寸)，金属丝直径为 0.10-0.15mm（可从 Gerard Daniel Worldwide，Fontana，CA，USA 获得）。集流器的表面可通过酸蚀刻处理，例如用硝酸，以使金属表面变粗糙。或者，集流器可用含碳的材料涂覆，例如石墨涂覆。合适的石墨涂料的实例包括：TIMREX® LB1000、LB1016 和 LB 1090 水性石墨分散体 (TIMCAL America，Westlake，OH，USA)，ECCOCOAT® 257(W.R.Grace & Co.) 及 ELECTRODAG® 109 和 112 和 EB0005(Acheson Industries，Port Huron，MI，USA)。

[0097] 在本发明的实施方案中，疏水片层压之前催化片的密度为约 8-20mg/cm^3，优选 9-13mg/cm^3。如果密度太高，最终电极的厚度可能太大，且如果密度太低，电极可能强度不

足。

[0098] 在本发明的实施方案中，疏水层和电极的催化层之间的粘合强度优选为至少65，更优选至少75，及最优选至少85g/25.4mm(1英寸)，通过剥离强度试验测定。为了维持足够的渗透性和防止损害空气电极，粘合强度优选不大于250，并更优选不大于200g/25.4mm(1英寸)。剥离强度试验测定从空气电极上将疏水层剥离开所需的力，并用Chatillon TCD200型检验器进行，用25.4mm(1英寸)宽的锯齿状颌夹钳固定。该检验器用底部停止按钮和顶部停止按钮程序控制，在底部停止按钮处夹钳分开约8.5mm(1/3英寸)，顶部停止按钮使得夹钳分开约50.8mm(2英寸)。将顶部夹钳置于底部停止按钮位置并将力计量器调零。切割约38.1mm(1.5英寸)长的电极样品块，并将少量(不超过12.7mm(1/2英寸))疏水性隔膜均匀地从切割边缘剥离。将暴露的催化层夹到底部夹钳上，并将该疏水性隔膜的松散端夹到顶部夹钳上，使样品居中并方正。将顶部夹钳升起，记录最初高计量器的读数。剥离强度以每单位宽度样品的最初高计量器读数计算。

[0099] 在本发明的实施方案中，催化电极(包括催化层、集流器和疏水层)的厚度为约0.15-0.35mm，优选0.19-0.25mm，更优选0.19-0.21mm。如果电极太厚，它将在电池内占据过多的体积。如果它太薄，它可能不牢固，导致变形或损害。优选厚度的变化将不大于0.03mm，更优选不大于0.015mm。如果该变化太大，由于该片的尺寸变化可能产生制备问题例如电池组装问题、损害、弯曲和碎片。对电池设计例如图1和3中所示的那些而言，过度的厚度变化也可能导致电解质泄漏的增加。在电极制备期间也可能产生高和低压力区域，导致该层压电极的高和低渗透性区域，及疏水层与催化层的高和低粘合强度的区域，因此不利地影响电池的性能和对泄漏的抗性。

[0100] 在本发明的实施方案中，将一层或多层分离器和与疏水层相对的催化电极的表面粘合。这可以用胶粘剂涂覆于一个或两个电极和分离器的相邻表面以及分离器层的相邻表面进行。优选的胶粘剂含聚乙烯醇(PVA)，更优选用羧甲基纤维素(CMC)或聚丙烯酸乙酸酯(PAA)增稠的PVA。优选PVA胶粘剂含尽可能少的PVA。优选的PVA胶粘剂的实例是通过以下方法制备的胶粘剂：缓慢将约7％重量PVA(例如PVA 52-22)加入到冷水中，同时用高剪切混合器混合，在连续混合的同时缓慢加热到95℃，缓慢加入约1.4％重量CMC，同时继续混合，混合直到该溶液溶解至澄清，将该溶液密封在无菌玻璃容器中，并令其冷却到室温。

[0101] 在本发明的实施方案中，将分离器片与电极粘合，及当有第二个分离器层时，通过在该电极上涂胶粘剂薄层或在电极上涂分离器层，将分离器的第二片与第一片粘合，并于80℃干燥，将胶粘剂薄层涂在待粘合的分离器片上，将胶粘剂涂的分离器片涂到电极或分离器层压的电极上，并干燥。

[0102] 在本发明的实施方案中，将分离器片用例如滚压机压力层压到催化电极上。优选在层压疏水层之前，将分离器层压到具有包埋的集流器的催化层上，以避免损害疏水层，因为分离器的层压可能需要更高的压力。对2层分离器而言，用胶粘剂将第二层粘合至电极的催化层相邻的层。这可在将第一个分离器层压力层压到电极上之后进行，或者优选，两个分离器层可用胶粘剂层压在一起，接着将两层分离器压力层压到电极上。

[0103] 在本发明的实施方案中，催化电极在如下所述的半电池电位动态扫描测试中，能够提供220mW/cm^2-700mW/cm^{2}的最大功率。优选最大功率是至少250mW/cm^2，更优选至少275mW/cm^2。

[0104] 实施例 1

[0105] 制备了用于碱性锌 - 空气电池的常规空气电极。该电极具有催化层，该层含 70％重量的碳 (Calgon PWA)、25％重量的含表面活性剂（来自 TE30B) 的 PTFE 和 5％重量的 MnO_x。该催化层形成的厚度为约 0.203mm(0.008 英寸）和填充率为约 38％（基于组分材料的理论密度的最大理论密度的百分比）。将用石墨分散体水溶液 (50％重量TIMREX® LB1016/ 水)) 涂的膨胀镍集流器 (Dexmet 的 4Ni5-060 P&L0.127mm(0.005 英寸）厚的镍 EXMET™)，在 684kg(1508 磅）的力下包埋在该催化层中，最终厚度为约 0.279mm(0.011 英寸）。将 0.076mm(0.003 英寸）厚的膨胀 PTFE 隔膜（样品 No.12850830.1，来自 W.L.Gore) 片压力层压到与该表面相对的催化层的表面，集流器被包埋在其中，生成层压的空气电极片。

[0106] 实施例 2

[0107] 根据以下步骤，用纳米 -MnO_x 制备了纳米催化剂空气电极：

[0108] 1. 将 300g DARCO® G-60 碳置于 2000ml 玻璃容器中，加入 1000g 蒸馏水，将该容器覆盖并令其静置 1 小时。

[0109] 2. 用可调节速度的混合器将该混合物混合约 30 分钟，调节速度以维持旋涡延伸至到达该容器底部的约一半途程。

[0110] 3. 混合的同时滴加 55g T30B PTFE，并继续搅拌约 20 分钟，调节速度以维持所期望的旋涡。

[0111] 4. 将该混合物过滤，同时用约 200ml 蒸馏水洗涤。

[0112] 5. 在约 85-90℃下将剩余固体（混合物）干燥约 16 小时，然后将温度升高到 105℃，并继续干燥直到该混合物的温度达到 105℃；然后将该混合物覆盖并令其冷却到室温。

[0113] 6. 在氩气气氛中，将 10 克该混合物放入瓷碗中，并与 50 克脱氧甲醇一起混合。

[0114] 7. 在氩气中，将 0.256g 纳米 -MnO_x（QSI-NANO® 锰）与 3 克脱氧甲醇一起混合。

[0115] 8. 在氩气中，将碳 / 甲醇和纳米 -MnO_x/ 甲醇混合物一起混合约 30 秒，将约 10ml 蒸馏水混入其中，将该混合物覆盖并从氩气氛中取出。

[0116] 9. 将步骤 8 的混合物置于 105℃，直到该混合物的温度达到 105℃，然后覆盖并令其冷却到室温。

[0117] 10. 将该混合物在高剪切混合器中掺混 30 秒，然后进料至滚压机的辊之间，该滚压机设置到 0 清除率，并以 1.37m(4.5 英尺）/ 分钟的速度运行，形成 0.18mm 厚的催化材料片，密度为 0.213mg/cm^3 并含 2.50％重量的纳米锰。

[0118] 11. 将该催化片置于集流器条 (3Ni3.3-05P 镍 EXMET™，用石墨分散体水溶液 (50％重量TIMREX® LB1016/ 水）涂的）的顶部上，并将两者水平地进料至滚压机的辊之间，以 1.37m(4.5 英尺）/ 分钟的速度运行，并施加 684kg(1508 磅）的力，使集流器埋入催化片中，并形成厚度为 0.248mm(0.00975 英寸）的片。

[0119] 12. 将 0.076mm(0.003 英寸）厚的膨胀 PTFE 隔膜（样品 No.12850830.1，来自 W.L.Gore) 片置于具有包埋的集流器的催化片的顶部上，并将 100 目 (100 线 / 英寸）的丝布片置于该 PTFE 隔膜之上。将所有这三者水平地进料到滚压机的辊之间，该滚压机以 1.37m(4.5 英尺）/ 分钟的速度运行，并施加 684kg(1508 磅）的力，将该 PTFE 隔膜压力层压

成催化层，从而形成空气电极坯料（stock）。

[0120] 实施例 3

[0121] 用压力和 PVA/CMC 胶粘剂，将 BVA 02530 分离器片（Hollingsworth & Vose）胶合至实施例 1 和 2 各自的电极片与 PTFE 隔膜相对的空气电极的表面上。将样品电极从各片上切割下来，并组装成 PR44 尺寸的碱性锌－空气纽扣电池。

[0122] 测试具有实施例 1 和 2 各自电极的电池的开路电压，接着测试 AC 阻抗，峰－峰电位振幅为 10mV，频率范围为 65KHz-0.1Hz。接着进行阴极方向上的电位动态扫描，以开路电压之上 0.025V 开始并以 1mV/ 秒 -0.7V 扫描。该最初的 AC 阻抗和电位动态扫描测试起调节催化电极的作用。30 分钟开路后，重复 AC 阻抗和电位动态扫描测试，并采用这些结果。由电位动态电压扫描，做伏安图（塔费尔曲线）和极化曲线的图。塔费尔曲线在图 4 中显示，其中所观察到的电流（安培 / 电池）在 x 轴采用 log 刻度，且所施加的电位（伏特）在 y 轴。AC 阻抗和电位动态电压扫描测试的结果总结于表 1。

[0123] 表 1

[0124]

参数	单位	实施例 1	实施例 2
4mA 时的 CCV	伏特	1.294	1.298
10mA 时的 CCV	伏特	1.221	1.255
1.0V 时的功率	mW	27.2	72.8
iR 的稳定状态 R	欧姆	9.52	5.27
10KHz 电容	μF	39.5	125
1KHz 电容	μF	491	1527
65KHz 阻抗	欧姆	0.554	0.510
10KHz 阻抗	欧姆	0.731	0.489
1KHz 阻抗	欧姆	1.310	0.612

[0125] 电池也以 100 欧姆连续放电。具有实施例 2 的电极的电池的闭路电压比具有实施例 1 的电极的电池的高约 40mV。

[0126] 实施例 4

[0127] 根据以下步骤，用纳米 -MnO_x 制备了纳米催化剂空气电极：

[0128] 1. 将 200g DARCO® G-60 碳置于 1500ml 玻璃容器中，加入 900g 蒸馏水，将该容器覆盖并令其静置约 15 分钟。

[0129] 2. 用可调节速度的混合器将该混合物混合约 15 分钟，调节速度以维持旋涡延伸至到达该容器底部的约一半途程。

[0130] 3. 继续混合同时将 5.6g 纳米 -MnO_x（QSI-NANO®锰）缓慢地（在约 30 秒内）

加入到该旋涡中并用去离子水冲洗容器的侧面，接着再混合约 15 分钟，调节混合器的速度以维持所期望的旋涡。

[0131] 4. 继续混合同时向旋涡中滴加 26g T30B PTFE，接着再混合约 20 分钟，调节混合器的速度以维持所期望的旋涡。

[0132] 5. 将该混合物过滤，同时用约 500ml 蒸馏水洗涤。

[0133] 6. 于 90℃将剩余固体（混合物）干燥直到该混合物的温度达到 90℃，将温度升高到 105℃，并继续干燥直到该混合物的温度达到 105℃，继续再于 105℃干燥约 4-6 小时，并将干燥温度降低到 50℃；然后将该混合物密封在容器中并令其冷却到室温。

[0134] 7. 通过在高速混合器（5g 用 30 秒或 50g 用 5 分钟）中掺混，将该干燥的混合物流体化，然后进料至滚压机的辊之间，该滚压机设置到 0 清除率，并以 1.52m(5 英尺)/ 分钟的速度运行，形成 0.19mm 厚的催化材料片，密度为 0.212mg/cm^3 并含 2.50％重量的纳米锰。

[0135] 8. 将该催化片置于集流器条的顶部 (3Ni3.3-05P 镍 EXMET™，将两者水平地进料至滚压机的辊之间，该滚压机以 1.52m(5 英尺)/ 分钟的速度运行，使集流器埋入催化片中，并形成厚度为 0.19mm(0.0075 英寸）的片。

[0136] 9. 将 0.076mm(0.003 英寸）厚的膨胀 PTFE 隔膜（样品 No.12850830.1，来自 W.L.Gore) 片置于具有包埋的集流器的催化片的顶部上，将 100 目的丝布片置于该 PTFE 隔膜之上，并将所有这三者水平地进料到滚压机的辊之间，该滚压机以 1.52m(5 英尺)/ 分钟的速度运行，将该 PTFE 隔膜压力层压至催化层，从而形成空气电极坯料。

[0137] 实施例 5

[0138] 按照实施例 4 中相同的步骤，制备空气电极，不同之处在于跳过步骤 3，因此无催化剂加入到碳混合物中，而是仅活性炭作为催化材料存在。

[0139] 实施例 6

[0140] 在半电池固定装置中用铂反电极和锌参比电极，并用 33％重量的 KOH 注满，测定实施例 4 和 5 各自的电极。对各电极而言，测试了开路电压，接着测试 AC 阻抗，峰 - 峰电位振幅为 10mV，在阴极方向上的频率范围内，以开路电压之上 0.025V 开始并以 1mV/ 秒 -0.7V 对参比电极扫描。该最初的 AC 阻抗和电位动态扫描测试起调节催化电极的作用。30 分钟开路后，重复 AC 阻抗和电位动态扫描测试，并采用这些结果。该测试在本文中称为半电池 AC 阻抗 / 动态电位扫描测试。由动态电位扫描数据，做极化曲线（类似于塔费尔曲线，但是电流密度是线性的而不是 log 刻度的）的图。AC 阻抗和电位动态扫描测试的结果总结于表 2。

[0141] 表 2

[0142]

参数	单位	实施例 4	实施例 5
10mA 时的 CCV	伏特	1.363	1.311
100mA 时的 CCV	伏特	1.342	1.225
最大功率	mW/cm^2	527	327

1.0V 时的功率	mW	400	273
电流密度 @1.1V	mA/cm^2	268	188
电流密度 @1.0V	mA/cm^2	400	273
极限电流	mA/cm^2	652	523
iR 的稳定状态 R	欧姆	1.52	1.06
65KHz 阻抗	欧姆	0.66	0.60
65KHz 电容	μF	5.87	7.12
10KHz 电容	μF	190	216
1KHz 电容	μF	8393	8842

[0143] 实施例 7

[0144] 按实施例 1 中所述，用常规 MnO_x 催化剂制备空气电极片，不同之处在于疏水性隔膜是 3P 的 0.10mm(0.004 英寸）厚的 CD 123PTFE 膜，且集流器由 3Ni3.3-05P 镍 EXMET™ 制备。将分离器的两层（与电极片相邻的CELGARD® 3501 和CELGARD® 5550）层压到与采用 PVA 胶粘剂的疏水层相对的电极片的表面上。将各电极从该片上切割下来，并组装成 PR44 尺寸的碱性锌 - 空气纽扣电池。

[0145] 实施例 8

[0146] 按实施例 2 中所述，但是采用 3Ni3.3-05P 镍 EXMET™ 集流器，用纳米 MnO_x 制备空气电极片。将分离器的两层层压到实施例 7 中的电极片的表面上。将各电极从该片上切割下来，并组装成 PR44 尺寸的碱性锌 - 空气纽扣电池。

[0147] 实施例 9

[0148] 按实施例 3 中所述，测试了实施例 7 和 8 各自的电池。极化曲线如图 6 所示。

[0149] 实施例 10

[0150] 用两种类型的集流器材料 (Dexmet 的 4Ni5-060 P&L 镍 EXMET™ 和具有直径为 0.15mm(0.006 英寸）的金属丝的交叉结合的 40 目 (40 孔 / 英寸）镍筛网，其来自 Gerard Daniel Worldwide，Fontana，CA，USA)，按实施例 4 中的描述制备了空气电极片。某些如表 3 所示用石墨分散体水溶液 (50％重量TIMREX® LB 1016/ 水）涂覆。将电极从各片上切割下来，并在开路电位、峰 - 峰电位振幅为 10mV，频率范围为 100KHz-0.1Hz 的条件下进行 AC 阻抗测试。各自的平均电阻 (Re)、电荷转移 (Rct) 和双层电容 (Cdl) 如表 3 所示。

[0151] 表 3

[0152]

集流器	Re(欧姆)	Rct(欧姆)	Cdl(μF)
未涂覆的 EXMET™	1.06	0.03	2568
涂覆的 EXMET™	0.64	0.07	2660
涂覆的筛网	0.71	0.07	1337

[0153] 实施例 11

[0154] 按实施例 4 中所述，用纳米 -MnO_x 制备两种纳米催化剂混合物，不同之处在于使用的活性炭、纳米催化剂和粘合剂的量。所使用的量和所得干电极的催化层的组合物总结于表 4 中。按照实施例 4 中的描述，用各混合物制备了两种催化电极，不同之处在于用于集流器的材料是 4Ni5-060 EXMET™，集流器用TIMREX® LB1016 石墨分散体按实施例 10 中所述涂覆，及在将 PTFE 隔膜层压至电极之一的催化片中，未使用丝布夹层材料，所述电极用各混合物制备。

[0155] 表 4

[0156]

	混合物 A	混合物 B
混合物成分（克）		
活性炭	205.8	205.9
纳米锰	5.3	7.1
PTFE 分散体	26.5	118.4
干组合物（%重量）		
活性炭	90.5	72.5
纳米锰	2.5	2.5
PTFE	7.0	25.0

[0157] 四批制备的电极各自进行了实施例 6 中所述半电池 AC 阻抗 / 电位扫描测试。该测试的电位动态扫描部分的结果总结于表 5 中。

[0158] 表 5

[0159]

参数	单位	混合物 A		混合物 B	
		无夹层	丝夹层	无夹层	丝夹层
10 mA 时的 CCV	伏特	1.380	1.380	1.359	1.377
100 mA 时的 CCV	伏特	1.202	1.265	1.178	1.258
最大功率	mW/cm^2	202	318	134	288

[0160] 那些实施本发明的人和本领域技术人员将理解，本发明可进行各种修改和改进，而不背离所公开概念的精神。

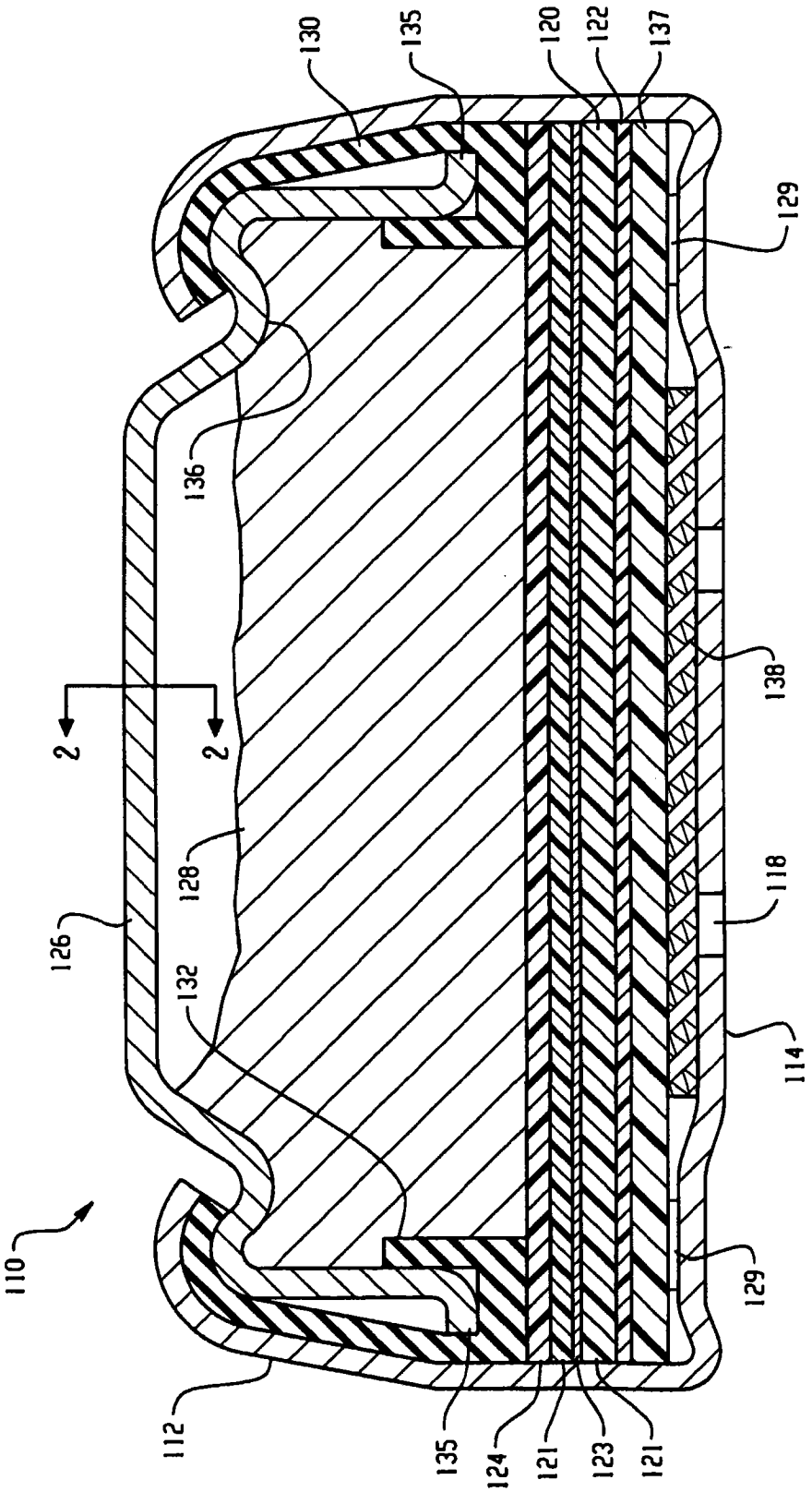

130
135
120
122
137
129
136
138
2
2
128
126
118
132
114
110
129
112
135
124
121
123
121

图 1

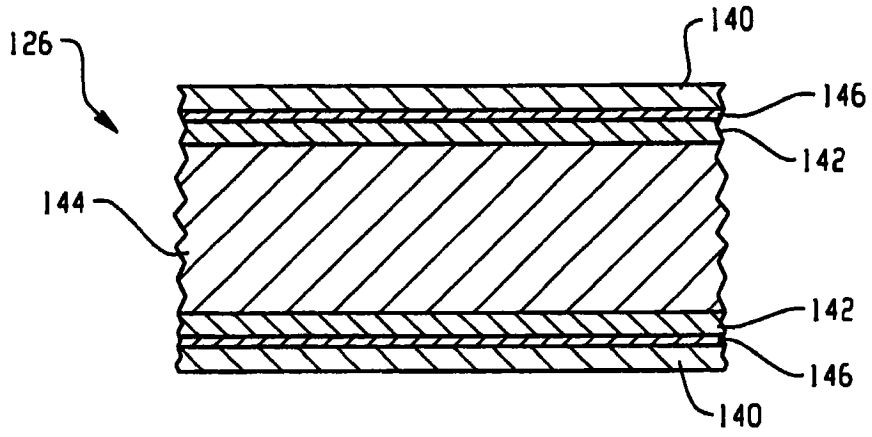

126
140
146
142
144
142
146
140

图 2

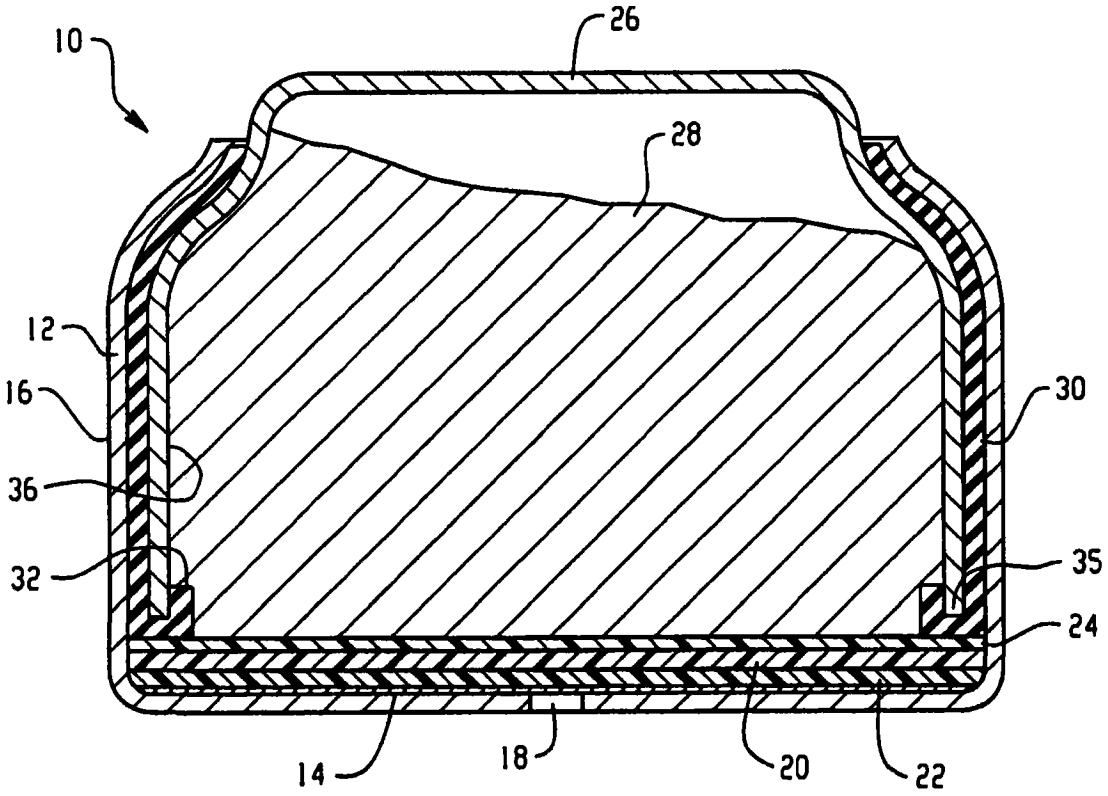

10
26
28
12
16
36
32
30
35
24
14
18
20
22

图 3

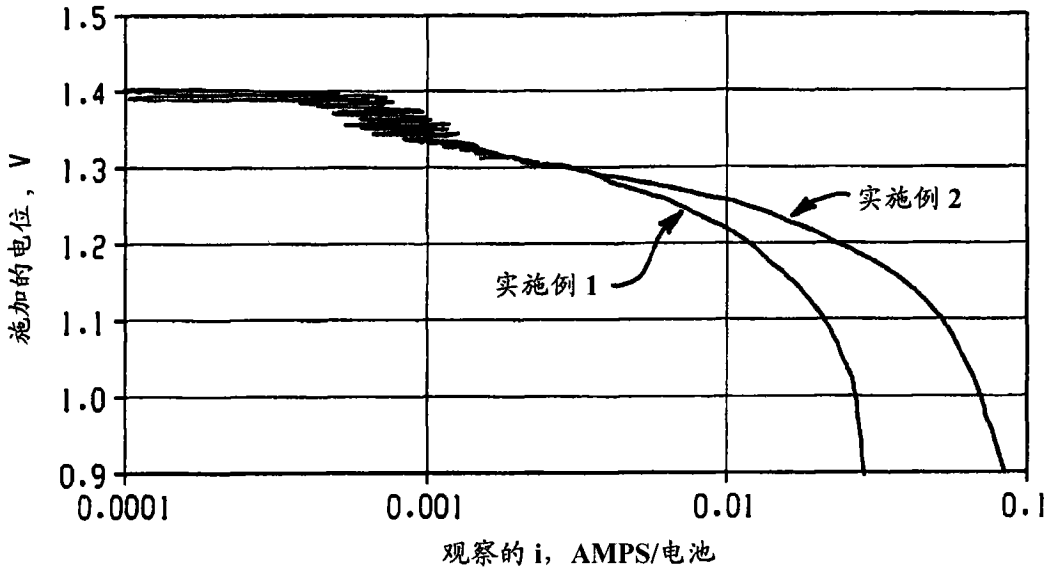

1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
施加的电位，V
实施例 2
实施例 1
0.0001
0.001
0.01
0.1
观察的 i，AMPS/电池

图 4

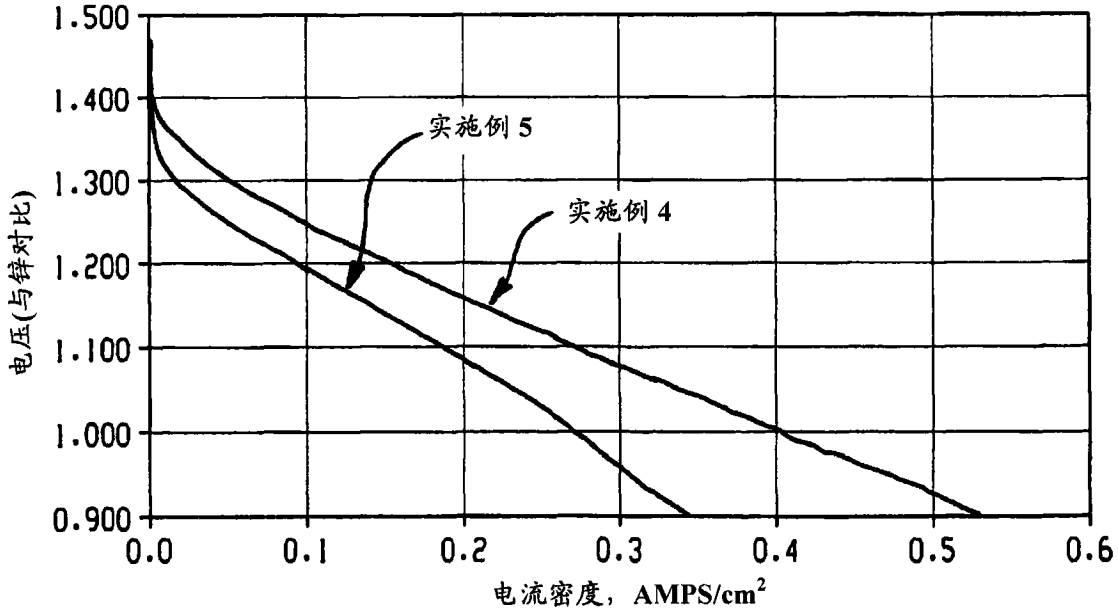

1.500
1.400
1.300
1.200
1.100
1.000
0.900
电压(与锌对比)
实施例 5
实施例 4
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
电流密度，AMPS/cm²

图 5

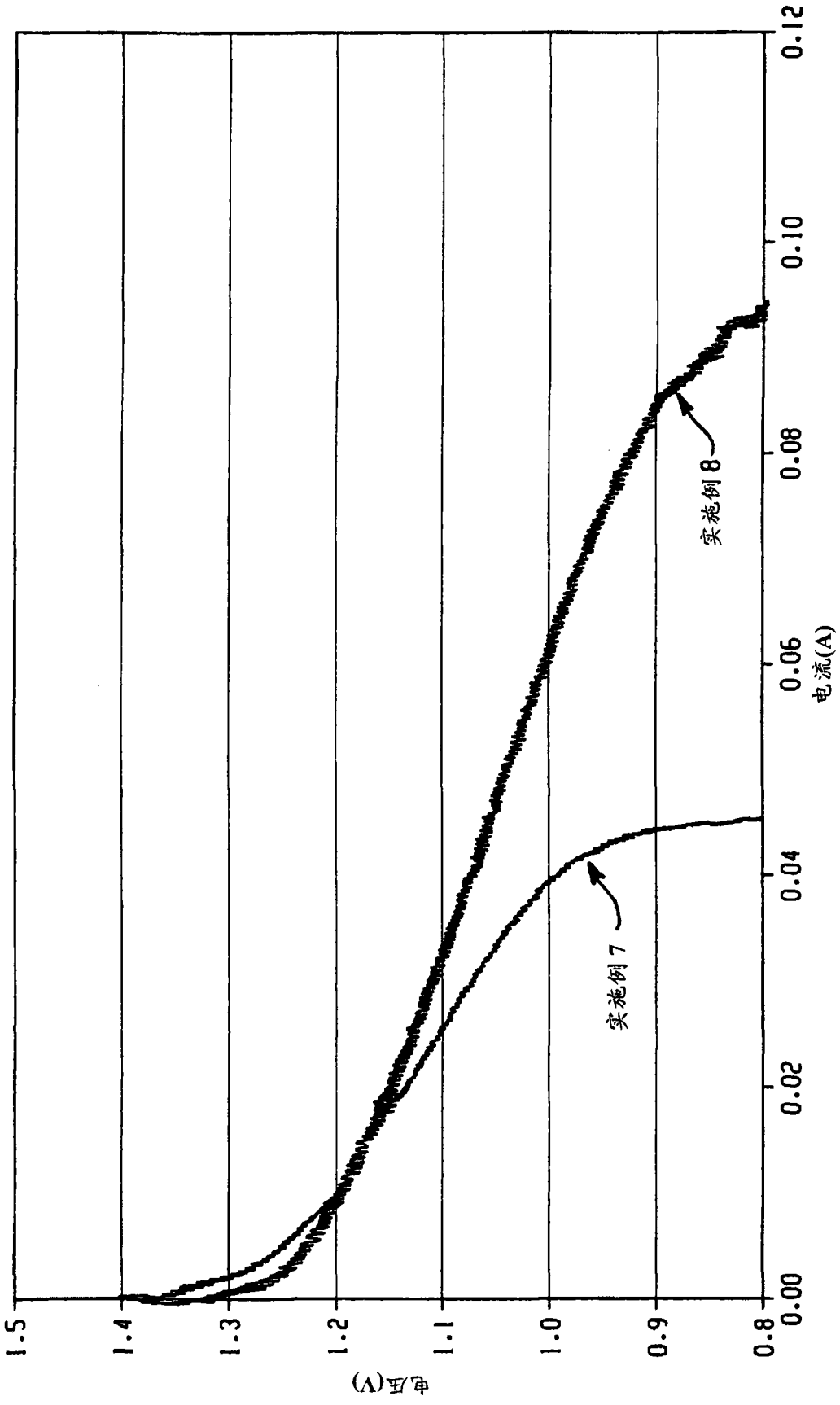

0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
电流(A)
实施例 8
实施例 7
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
电压(V)

图 6