

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680016927.8

[51] Int. Cl.

H01M 2/08 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100517802C

[22] 申请日 2006.4.26

US2003/0096162A1 2003.5.22

[21] 申请号 200680016927.8

WO2006/020419A2 2006.2.23

[30] 优先权

审查员 王兴娟

[32] 2005.5.17 [33] US [31] 11/130,670

[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

[86] 国际申请 PCT/US2006/015885 2006.4.26

代理人 张钦

[87] 国际公布 WO2006/124218 英 2006.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.16

[73] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 J·M·鲍尔顿 S·M·戴维斯

C·E·奥布列恩

T·C·理查德斯

[56] 参考文献

EP1353389A3 2005.3.9

权利要求书 2 页 说明书 44 页 附图 16 页

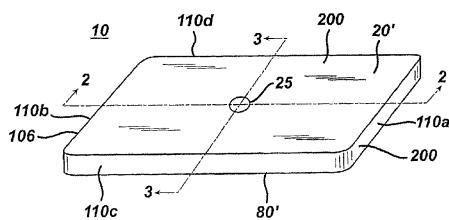
US2004/0060967A1 2004.4.1

[54] 发明名称

薄片碱性电池

[57] 摘要

本发明公开了一种薄片状结构的薄片碱性电池。所述电池具有一对包括所述电池至少大部分边界表面并限定其间的短电池尺寸的相对侧面。电池包括粘结在一起形成层压结构的阳极组件和阴极组件。所述电池优选包括两个单独的塑料框架以容纳阳极和阴极材料。阳极集电器可预涂布有形成耐碱性金属氧化物薄膜的密封金属以改善与框架的粘结。阳极组件具有其内典型地包含锌的阳极材料，而阴极组件具有其内典型地包含二氧化锰的阴极材料。电池为耐用的且优选为刚性的，具有细长的渗漏阻挡通道并阻止电解质渗漏。



1. 一种碱性电池，其包括外壳、负端子和正端子、阳极和阴极、以及阳极集电器，其中所述阳极集电器的第一部分与所述阳极接触，所述集电器的第二部分与所述负端子电接触，并且所述集电器的第三部分邻接电绝缘构件，所述改进包括：  
所述绝缘构件具有绝缘基片，所述绝缘基片具有面向所述阳极的内表面和背离所述阳极的外表面，其中  
所述阳极集电器的所述第三部分的表面的至少一部分包括位于其上的邻接所述绝缘基片的内表面的至少一部分的密封金属层。
2. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中粘合剂材料施用在所述密封金属层和所述绝缘基片的内表面之间，从而将所述阳极集电器粘结到所述绝缘片的内表面上。
3. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述绝缘基片具有小孔从中穿过，从而暴露下面的阳极集电器的一部分。
4. 如权利要求 3 所述的碱性电池，其中所述暴露的阳极集电器的一部分不含所述密封金属。
5. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述阳极集电器的所述第三部分的表面的至少一部分预涂布有所述密封金属。
6. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述阳极集电器包括薄膜层压体，所述薄膜层压体包括至少一个聚合物薄膜层和至少一个位于其上的包括所述密封金属的金属层。
7. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述阳极集电器为片的形式，所述片具有涂布有密封金属的一侧和邻接且接触阳极的相对侧。
8. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述密封金属具有形成金属薄膜化合物的性质，所述化合物包括当所述密封金属暴露于环境空气时在其表面上的相同金属氧化物和相同金属氢氧化物中的至少一种，其中所述金属薄膜化合物耐碱性电解质的侵蚀。
9. 如权利要求 8 所述的碱性电池，其中在所述密封金属的表面上形成的所述金属薄膜化合物基本上不溶于碱性电解质。

10. 如权利要求 8 所述的碱性电池，其中所述阳极包括当所述电池放电时进行电化学反应的阳极活性材料，并且所述密封金属具有比所述阳极活性材料更负的电化学电位，使得存在于所述密封金属的表面上的所述密封金属的化合物在所述碱性电解质存在时不被所述阳极活性材料还原。
11. 如权利要求 8 所述的碱性电池，其中所述阳极包括含有锌的阳极活性材料，并且其中所述密封金属具有比所述锌更负的电化学电位，使得存在于所述密封金属的表面上的所述密封金属的化合物在所述碱性电解质存在时不被所述锌还原。
12. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述密封金属选自由下列金属组成的组：镁、锆、钛、铪、钪、钇、镧系元素、以及它们的合金。
13. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述密封金属选自由下列金属组成的组：镁、锆、钛、铪、钇、镧、钪、以及它们的混合物。
14. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述密封金属选自由下列金属组成的组：镁、锆、钛、铪、镧、钇、以及它们的合金。
15. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述密封金属选自由下列金属组成的组：镁、钛、锆、以及它们的合金。
16. 如权利要求 1 所述的碱性电池，其中所述电绝缘构件包括有机高分子材料。
17. 如权利要求 2 所述的碱性电池，其中所述粘合剂材料选自由下列物质组成的组：环氧、聚酰胺、部分聚合的环氧、以及沥青。
18. 如权利要求 2 所述的碱性电池，其中所述粘合剂材料选自由环氧和沥青组成的组。

## 薄片碱性电池

### 发明领域

本发明涉及具有基本薄片状构造和高的面积与厚度纵横比的薄片碱性电池。本发明涉及其中阳极或阴极集电器预涂布有密封金属的薄片碱性电池，所述密封金属形成耐碱性金属氧化物薄膜以改善粘结。本发明涉及其中阳极包含锌和阴极包含二氧化锰的薄片碱性电池。

### 发明背景

常规的碱性电化学电池具有包含锌的阳极和包含二氧化锰的阴极以及碱性电解质。电池典型地形成有圆柱形外部外壳。新电池具有约 1.6 伏的开路电压 (EMF)，并在中等漏电服务 (100 至 300 毫安) 下具有介于约 1.0 至 1.2 伏之间的典型平均运行电压。圆柱形外壳最初形成有扩大的开口端和相对的封闭端。当提供了电池内容物之后，将具有绝缘索环和负端端帽的端帽组件插入到外壳开口端内。通过在绝缘索环边缘之上卷曲外壳边缘并在绝缘索环周围径向压缩外壳，开口端被封闭以提供紧密的密封。绝缘索环将负端帽与电池外壳电绝缘。在相对的封闭端处的电池外壳的一部分形成正端。

圆柱体形状的常规碱性电池可以多种普遍公认的型号购得，即 AAAA、AAA、AA、C 和 D 型电池。在 2003 年 11 月 26 日提交的普通转让美国专利申请系列 10/722879 中描述了一种薄片电池，其中电池内容物被封装到固体金属壳体中。金属壳体具有含封闭端和相对开口端的整体主体表面。将电池内容物插入开口端内，然后用端帽将其密封。端帽设计有金属裙边、塑料绝缘索环和设置在索环内的金属柱或铆钉。将金属裙边压缩在绝缘索环周围，而索环压缩在金属柱周围，以在两个界面处均形成耐碱性密封。然后通过焊接将端帽组件的金属裙边接合到金属壳体上。

用阳极和阴极材料填充这种电池变得日益困难，因为期望的电池厚度变得更小，例如远远低于约 6mm。因此，需要平的或薄片碱性电池，其甚

至可在小于约 6mm，例如介于约 0.5mm 和 6mm 之间，理想地介于约 1.5 和 4mm 之间的电池厚度下容易地加工并用电池内容物填充。这样将使得可利用薄的棱柱碱性电池用作小型电子装置的一次（不可充电）电源或备用电源，所述装置通常可由薄的可充电电池例如薄锂离子电池供电。也可通过适当调整电池化学组成和内部组件来构造薄的碱性可充电电池。许多电子装置，例如便携式收音机、音频播放器和通讯装置在近几年变得更小且更薄。因此，需要总厚度小的薄层状薄片电池用于这种小型电子装置。

一次碱性电化学电池典型地包括锌阳极活性材料、碱性电解质、二氧化锰阴极活性材料和典型为纤维素或纤维质和聚乙稀醇纤维的电解质可渗透的隔离膜。例如，阳极活性材料可包括与常规胶凝剂（例如羧甲基纤维素钠或者丙烯酸共聚物的钠盐）混合的锌粒和电解质。胶凝剂用于悬浮锌粒并使它们保持相互接触。典型地采用插入到阳极活性材料中的导电金属钉作为阳极集电器，其电连接到负端端帽。电解质可以是碱金属氢氧化物例如氢氧化钾、氢氧化钠或氢氧化锂的水溶液。阴极典型地包括作为电化学活性材料的粒状二氧化锰，其与典型为石墨材料的导电添加剂混合以提高导电率。任选地，可以在阴极中加入少量聚合物粘合剂（例如聚乙稀粘合剂）和其它添加剂（例如含钛化合物）。

用于阴极的二氧化锰优选为通过硫酸锰和硫酸的浴的直接电解制备的电解二氧化锰(EMD)。EMD 是理想的，这是由于其具有高密度和高纯度。EMD 的导电率 (1/电阻率) 相当低。将导电材料加入到阴极混合物中以改善单独的二氧化锰颗粒之间的导电性。这种导电添加剂也改善二氧化锰颗粒与电池外壳之间的导电性，所述外壳还用作常规圆柱形碱性电池内的阴极集电器。合适的导电添加剂可包括例如石墨、石墨材料、导电碳粉末，如炭黑，包括乙炔黑。优选地，导电材料包括薄片状结晶天然石墨、或薄片状结晶人造石墨、或膨胀石墨、或石墨类碳纳米纤维、以及它们的混合物。

现在可购得小尺寸矩形形状的可充电电池，它们可用于为小型电子装置如 MP3 音频播放器和迷你盘(MD) 播放器提供电源。这些电池典型地为大致一包口香糖大小的矩形形状(立方体)。本文所用术语“立方体”是指其通常的几何定义，即“长方体”。这种电池的形式例如可以为可充

电镍金属氢化物 (NiMH)，尺寸为按照 International Electrotechnical Commission (IEC) 提出的这种电池的标准尺寸的 F6 型或者 7/5F6 型立方体。F6 型 (无标签) 具有 6.0mm 的厚度、17.0mm 的宽度和 35.7mm 的长度。有一种形式的 F6 型，其中长度可以达到约 48.0mm。7/5-F6 型具有 6.0mm 的厚度、17.0mm 的宽度和 67.3mm 的长度。当用于给微型数字音频播放器如 MP3 音频播放器或迷你盘 (MD) 播放器提供电源时，F6 或 7/5F6 NiMH 可充电电池的平均运行电压介于约 1.0 和 1.2 伏之间，典型地为约 1.12 伏。

当用于给迷你盘 (MD) 播放器提供电源时，电池在介于约 200 和 250 毫安之间的速率下被消耗。当用于给数字音频 MP3 播放器提供电源时，电池典型地在约 100 毫安的速率下被消耗。

期望能有与小尺寸立方体形状 (长方体) 镍金属氢化物电池同样尺寸和形状的小型扁平碱性电池，使得该小型碱性电池可与镍金属氢化物电池交替使用，以给小型电子装置如迷你盘播放器或 MP3 播放器提供电源。

如上所提及，还期望具有总厚度小于 6mm，例如，介于约 0.5 和 6mm 之间，优选介于约 1.5 和 4mm 之间的薄片碱性电池。

期望设计薄片电池以最小化或大大降低电解质渗漏的机会。在参考文献 M. Hull, H. James 的 “Why Alkaline Cells Leak” Journal of the Electrochemical Society, 第 124 卷, 第 3 期, 1977 年 3 月, 第 332 至 329 页) 和 S. Davis, M. Hull 的 “Aspects of Alkaline Cell Leakage” , Journal of the Electrochemical Society, 第 125 卷, 第 12 期, 1978 年 12 月) 中, 碱性电池渗漏的一个方面被解释为在吸附的水分存在下于负极外部电池末端上大气氧电化学还原形成  $\text{OH}^-$  离子。然后这些电化学生成的  $\text{OH}^-$  离子吸引水合正离子如  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{x}^+$  或  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{x}^+$ 。 $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{x}^+$  或  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{x}^+$  离子生成于电池内部，越过负极密封表面迁移至电池外部，以保持水分吸附薄膜内的电中性。最终结果是将 KOH 或 NaOH 电解质由电池内部吸引至端子表面，并因此实际上促进了这种电解质由电池内部向端子表面的迁移或渗漏。

也期望这种薄的薄片电池应包含足量的活性材料以用作耗电装置的长寿命电源。因此，尽管很薄，但薄片电池也应具有投影面积和足够大的内部体积以包含足量的活性材料，从而以足够的速率送电足够的时间。

在以下的讨论中，薄片电池将意味着薄片状单元电池。电池可具有一个或多个扁平或弯曲或任意扭曲的表面。电池可具有均匀厚度或其厚度可随处不同。电池可关于任意点、轴线或平面对称或不对称。电池的“占有面积”定义为当已考虑电池所有可能的取向后，电池在任何平面上的最大正交投影面积。

电池的边缘为外表面。取决于电池形状，一个或多个外表面将组成厚度尺寸。在电池具有不同厚度的情况下，厚度将在某一给定点处具有最大值。电池的正面为一个限定电池占有面积并且具有标称垂直厚度轴的外表面。在电池为扁平的且具有均匀厚度情况下，任一正面的面积将等于电池占有面积。在电池为弯曲或非均匀厚度或两者均有的情况下，任一正面的面积可匹配或超过电池占有面积。在类似方式中，电池边缘不必具有均匀厚度。

将期望这种薄片电池容易制造成适形于多种总体形状和尺寸，例如，其中至少一个侧面为多边形或作为另外一种选择圆形、椭圆形或至少部分为曲线。

因此，将期望使这种薄片电池容易制造，以能够即使在小于 6mm 的如此小电池厚度下，也可容易地插入电池内容物。薄片电池还必须足够地坚固耐用以抵挡来自释出气体的内部压力，抵抗来自机械滥用或操作的伤害，并且避免由于密封失败造成的任何电解质渗漏。

### 发明概述

本发明的一个主要方面涉及一次或二次薄片碱性电池。薄片电池被设计用作电能来源，其包括负端子和正端子、一对包括所述电池至少大部分边界表面的相对侧面。相对侧面在某些点上限定其间的平均短电池尺寸（厚度）。电池包括粘结在一起形成层压结构的阳极组件和阴极组件。

在一个方面，电池可为基本薄片状构造，其内包括多个介于导电元件与非导电元件之间的密封界面。耐碱性电解质的密封剂设置在这些界面

内。包含密封剂的密封界面通过构造设计特征或者通过采用结构粘合剂而被保护免于剥离和剪切力。采用新型电池设计和外包装设计以确保由电池内部向两电池端子的任一端子的可能渗漏通道远远长于电池厚度尺寸。

在一个主要方面，本发明薄片碱性电池具有包含锌的阳极、包含二氧化锰的阴极以及碱性电解质，优选含水氢氧化钾。然而，薄片碱性电池可具有其它活性材料的阳极和阴极，并且其它碱性电解质也是可能的。例如，阳极可包含锌、镉或金属氢化物合金，阴极可包含二氧化锰、羟基氧化镍、氧化银(单独或混合的  $\text{Ag}_2\text{O}$  或  $\text{AgO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )、银铜氧化物(单独或彼此混合的或与  $\text{MnO}_2$  混合的  $\text{AgCuO}_2$  或  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ )。以上所列举的阳极材料中的每一种可与以上所列举的阴极材料中的每一种匹配。碱性电解质可包含氢氧化钠或氢氧化钠与氢氧化钾的混合物，其减弱电解质由电池内部迁移的趋势。薄片电池也可为可充电电池形式。

隔板层包括在阳极组件内或阴极组件内，其可为离子可渗透膜、隔膜或非织造织物。作为另外一种选择，隔板层可位于阳极和阴极组件之间，在一些实施方案中，其可突出至阳极与阴极组件的配合面形成的部分密封区域内。

在一个具体实施方案中，电池为立方体形状。电池可具有薄的厚度，例如介于约 0.5 至 6mm 之间，例如，介于约 1.5 和 6mm 之间，典型地介于约 1.5 至 4mm 之间。

在本发明的一个主要方面，阳极组件包括用于所述阳极的外壳，阴极组件包括用于所述阴极的外壳。隔板层可设置在阳极或阴极组件内以便面向相对的组件，或者隔板可设置在这两个组件之间。阳极与阴极组件优选用粘合剂粘结在一起，其中隔板位于阳极和阴极活性材料之间以形成耐用的、优选刚性的紧凑层压结构。作为另外一种选择，阳极和阴极组件可通过热焊接、溶剂焊接或超声焊接粘结到一起。

在本发明的一个方面，形成阳极组件一部分的阳极外壳包括阳极框架，优选为耐用有机高分子材料如塑料，其具有限定阳极腔体边界的内周边。该框架沿所述周边具有正面(内表面)和相对的背面(外表面)。将阳极集电器片粘结到框架的背面上，使得其面向电池的外表面边界。将阳极材料插入到所述阳极腔体中，使得其与所述阳极集电器片接触。阳极集

电器片为导电性的，优选为金属铜、黄铜（铜和锌的合金）、青铜（铜和锡的合金）、锡或锌，或者为镀有锌、锡、银、铟或铋的铜或黄铜或这些金属的组合。

形成阴极组件一部分的阴极外壳包括优选为耐用塑料的阴极框架，其具有限定阴极腔体边界内周边。该框架沿所述周边具有正面和相对的背面。将阴极集电器片粘结到框架的背面上，使得其面向电池的外表面边界。将阴极材料插入到所述阴极腔体中，使得其与所述阴极集电器片接触。阴极集电器片优选为镍、镀镍钢或涂覆碳的金属片，优选涂敷碳或碳化的镍片。作为另外一种选择，阴极集电器片可为镀有或包有镍的冷轧钢。镍可覆盖有碳，或者一层钴然后钴上一层碳。在另一个实施方案中，阴极集电器可覆盖有碳，然后涂布有包含油漆的碳。可采用单一框架代替独立的阳极和阴极框架。在这种实施方案中，优选为塑料的单一框架构造具有可将阳极和阴极材料装入单一框架相对侧内的优点，避免需要将两个框架粘结在一起。然而，将金属端板粘结到包装的单一框架上比采用双层框架构造更困难。这是由于需要粘合表面上保持极度清洁，而活性材料与碱性电解质已经存在于直接相邻的腔体中。

本发明层压薄片电池结构的优点为容易加工具有基本任何占有面积尺寸但仍具有小的总厚度的电池，所述占有面积尺寸范围从非常小，例如  $1\text{cm}^2$  变化至非常大，例如  $600\text{cm}^2$ ，所述厚度例如介于约 1.5 和 6mm 之间，典型地介于约 1.5 和 4mm 之间。电池厚度甚至可更低，例如，低至约 0.5mm。因此，电池容易贴合到具有小的总厚度的电子装置腔体内。层压电池结构的另一个优点为可将其制造成基本任何期望的总体形状，例如，多边形、椭圆形、圆形、曲线形，或者部分多边形且部分曲线形。本发明的层压电池耐用且紧密粘结，使得其可暴露于热冷气候及高低湿度的大气中且仍能阻止电解质渗漏。

在本发明的薄片电池中，可通过三种方法减小电解质渗漏的机会：

- 1) 通过在电池内部与阳极和阴极集电器片之间产生非常紧密地粘结且基本上电解质不可渗透的密封。

- 2) 通过产生特别长的曲折通道（渗漏阻挡通道），来自电池内部的电解质要想从电池逸出必须经过该通道。总的渗漏阻挡通道由框架宽度加上框架外缘至暴露的电池端子的距离的总和组成。
- 3) 通过将暴露的外部负极接触的表面积降至最低，从而降低  $\text{OH}^-$  在外部负极接触表面上生成的总速率。

至于电解质渗漏减少方法 1，优选通过在框架边缘与每个阳极和阴极集电器片边缘之间采用分级粘合剂密封而实现本发明薄片电池内紧密粘结的、电解质不可渗透的密封。分级密封包括至少两个沿塑料框架边缘并置（并列型）排列的不同粘合剂与粘合密封剂涂层，以便将集电器片粘结到其各自的框架上。外部粘合剂涂层优选为结构型粘合剂如环氧。这种粘合剂向薄片电池构造赋予结构强度。内涂层优选为粘合密封剂，其可为例如聚酰胺或部分聚合的环氧或沥青。这种粘合剂涂层改善总体粘结，但其主要功能是密封电解质。作为另外一种选择，除了结构粘合剂之外还可采用铆钉或者用铆钉代替结构粘合剂，并且可将密封剂涂层施用到铆钉之间的部分框架上。铆钉可为非金属材料如塑料，或者可为在一个或两个末端处具有合适的绝缘索环的金属。

已确定，阳极集电器片与塑料阳极框架之间界面处的密封性可通过在用粘合剂将阳极集电器片粘结到阳极框架上之前用一薄层密封金属预涂布阳极集电器片的内表面而得到改善。因此，代替直接接触阳极集电器表面，粘合剂（例如以上所提及的分级粘合剂）将接触预涂布到阳极集电器片上的密封金属。已确定，这样可改善阳极集电器片与塑料阳极框架之间的界面处粘合剂密封的密封性，尤其是长期强度及粘结均匀性。

在另一个方面，阳极框架具有部分封闭端、相对的开口端和其间的侧壁。阳极框架的部分封闭端由具有至少一个穿过其的小孔的基片（裙边）限定。在该实施方案中，密封金属优选被涂布、沉积或层压到背离阳极材料并面向裙边表面的阳极集电器片的一侧。即，密封金属覆盖阳极集电器片，使得其不接触阳极材料的任何部分。从而阳极集电器片的一侧直接接触阳极材料，而无任何密封金属介于其间。优选的密封金属为钛，但锆或镁也是非常理想的。铪(Hf)和钇(Y)也是理想的密封金属。因此，密封金

属不接触阳极材料的任何部分，并且密封金属不会造成阳极材料与阳极集电器片之间的接触电阻的任何增加。

优选在框架基片（裙边）中心处或附近有一个小孔。阳极集电器的一部分通过该小孔暴露，以形成负触端。密封金属层位于该小孔内的部分任选地可被去除，从而通过该小孔暴露下面的阳极集电器片的一部分。阳极集电器以这种方式暴露容许更可靠的负端子接触。

在另一个方面，阳极框架可具有延伸的整体基片（裙边），其覆盖下面的密封金属层与集电器片的相当大部分。优选地，阳极框架的基片（裙边）为其整体部分，并由框架周边延伸至接近阳极材料的中心。阳极集电器片具有一个直接接触阳极材料的侧面。将密封金属涂层施用到阳极集电器片的顶部表面上，即背离阳极材料的阳极集电器侧面上。将粘合剂带，优选粘合密封剂带（例如但不限于沥青或聚酰胺）沿着密封金属涂层的暴露表面的边缘施用。可将诸如结构粘合剂（如环氧粘合剂）的另一种粘合剂带施用到邻接沥青或聚酰胺粘合密封剂的密封金属表面区域上，所述粘合剂带优选与沥青或聚酰胺粘合剂成并列型的关系。这种粘合剂带将阳极集电器片粘结到延伸的框架裙边的内表面上，密封金属涂层位于其间。即，密封金属涂层直接接触粘合剂与粘合密封剂。由于所述阳极框架的延伸基片，当电池经历由于气体或活性材料的膨胀而造成的任何内部压力时，粘合剂与密封剂在压缩下导致更耐用的粘结。任选地，在密封金属表面上可存在一空白区，其中密封金属的一部分被去除，从而暴露下面阳极集电器表面的一部分。阳极集电器的这种暴露部分可用作电池负端子，其可通过框架基片（裙边）中的小孔直接接触。具有延伸基片的框架限制了阳极集电器的任何向外运动，并在电池存放或放电时有助于阻止下面层的分层。

在另一个方面，阳极框架可具有延伸的基片，但阳极集电器片可靠着所述基片的外表面堆叠。即，基片的侧面背离电池内部。在这种实施方案中，在阳极集电器片的内表面上可存在密封金属涂层。然后将阳极集电器施加到阳极框架上，使得密封金属涂层接触该框架延伸基片的外表面。也可有小孔穿过所述延伸基片的中心。在密封金属内可存在一空白区，使得其暴露下面阳极集电器片的一部分。在密封金属涂层和框架外表面之间优

选存在并列型关系的结构粘合剂（如环氧粘合剂）和粘合密封剂（如沥青）。这种结构粘合剂和粘合密封剂将阳极集电器粘结到阳极框架上，密封金属位于其间。即，粘合剂和密封粘合剂直接接触密封金属涂层。阳极材料插入到阳极框架的内部空间中。形成电池负端子的阳极集电器部分可通过阳极框架延伸表面中的所述小孔直接接触阳极材料。

如上所述，通过利用其间的粘合剂将塑料阳极框架表面粘结到阳极集电器片上。尽管可采用单一的均匀粘合剂，但如上所指出，优选采用分级密封。即，两种不同的粘合剂或密封粘合剂在被粘结的阳极框架与阳极集电器片之间的界面处横向并列型排列。已确定，如果与粘合剂接触的部分阳极集电器表面预涂布有特定的密封金属，或者作为另外一种选择，如果阳极集电器片本身由这种密封金属构成，则粘合剂/金属界面可在长期例如多年后仍较好地耐劣化。因此，塑料阳极框架与阳极集电器片之间的均匀强粘合可长期保持，从而减少电解质通过这种界面渗漏的机会。

作为实施例，如果阳极集电器片为如上所列举的铜、黄铜、青铜、锡或锌，则镁、锆或钛为预涂布到与将塑料阳极框架粘结到阳极集电器上的粘合剂和密封粘合剂接触的那部分阳极集电器表面上的优选密封金属。（已确定镁或钛为用于铜或青铜集电器片的尤其优选的密封金属。）因此，如果采用粘合剂（无论是均一化粘合剂还是分级粘合剂）将塑料阳极框架粘结到阳极集电器片上，所述粘合剂将直接接触预涂布到阳极集电器正对表面上的镁或钛密封金属。（所述正对表面为正对并粘结到塑料框架上的表面。）密封金属与粘合剂之间的这种界面上粘结看来可耐长期劣化，因此与阳极集电器片没有预涂布密封金属相比，可更好地保持碱性薄片电池的塑料阳极框架与阳极集电器片之间的粘结。

尽管优选的密封金属如镁、钛或锆为其纯元素形式，但并不旨在将密封金属局限于纯元素金属，因为也可采用镁、钛或锆的合金。在这种情况下，镁、钛或锆或其组合作为合金主要组分是优选的。然而，如果镁、钛或锆或其组合为合金的次要组分，也可实现有益效果。

可利用常规技术将密封金属以薄涂层施用到阳极集电器片的正对表面（阳极集电器片正对阳极框架的表面）上，常规技术包括例如但不必限于真空沉积、溅射、离子镀、等离子沉积、射流辅助等离子沉积、烧结、冷

金属喷涂、爆炸喷涂、高速火焰喷涂、电镀（由非水电解质）或者通过热浸镀（将阳极集电器片浸入到熔融密封金属浴中）。密封金属也可通过轧制包覆（轧制包覆层压）施用到阳极集电器片的正对表面上。密封金属可以均匀厚度施用到阳极集电器片的正面，所述厚度优选介于约 0.05 和 50 微米之间，优选介于约 0.1 和 10 微米之间，例如约 3 微米。

尽管镁、钛或锆是用于本发明碱性薄片电池情况下的优选密封金属，但其它金属也可在粘合剂或粘合密封剂施用到阳极集电器表面上以将塑料阳极框架粘结到集电器上之前以具有类似有益效果的类似方式用作阳极集电器表面上的预涂层。这种密封金属的列表包括镁 (Mg)、锆 (Zr)、钛 (Ti)、铪 (Hf)、钪 (Sc) 和钇 (Y) 以及镧系元素 (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)。在这些元素中，考虑可得性、功能和成本的总体因素，镁 (Mg)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf) 和钇 (Y) 是优选的。钪由于其相当高的成本而不是优选的密封金属。

本发明并不意味着对用于阳极框架的任何具体塑料或聚合材料的限制。阳极框架可由多种塑性材料构成，只要该塑料耐用并且耐碱性电解质的侵蚀。用于阳极框架的优选材料为例如高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、聚砜或聚氯乙烯 (PVC) 塑料。

通常，当新加工的金属片或金属结构暴露于环境空气时，很快在其表面上生成原始金属氧化物或金属氢氧化物薄膜。这种原始金属氧化物或氢氧化物薄膜只能在痕量水及氧气都不存在的基本真空中临时且困难地去除。当将粘合剂或粘合密封剂材料施用到这种氧化物或氢氧化物支撑表面上时，形成在化学上涉及原始金属氧化物或金属氢氧化物薄膜的粘合剂粘结。金属片或金属结构上存在原始金属氧化物或金属氢氧化物薄膜在将粘合剂涂布的塑料表面化学粘结到金属结构中起着重要作用。换句话讲，粘合剂与金属氧化物或氢氧化物之间的化学粘结在粘结过程中形成。对于基本上所有的粘合剂或粘合密封剂通常都是如此，包括以上列举的优先用于将塑料阳极框架粘结到阳极集电器片的分级粘合密封剂。然而，如果这种塑料到金属的粘结的任何部分暴露于碱性薄片电池内（或通常任何碱性电池内）的碱性电解质，原始金属氧化物或氢氧化物可被侵蚀，从而逐渐削弱粘结。已确定，一些金属氧化物或氢氧化物与其它相比，更不易被碱性

电解质侵蚀，这主要是由于它们比其它金属氧化物更难溶于碱性电解质中。

已发现，当上述列举的密封金属尤其是镁、钛和锆涂布到阳极集电器片表面上时，它们在集电器片表面上生成镁氧化物或氢氧化物或钛氧化物或锆氧化物薄膜。这种镁氧化物或氢氧化物或钛氧化物或锆氧化物薄膜在碱性电解质存在下比在用于碱性电池阳极的典型集电器上形成的原始金属氧化物薄膜更难溶解。例如，如果阳极集电器片为铜或铜合金（如黄铜或青铜），则在集电器片表面上生成的镁氧化物或氢氧化物或钛氧化物或锆氧化物薄膜在碱性电解质中比原始氧化物薄膜（例如，氧化铜、或氧化铜 + 氧化锌、或氧化铜 + 氧化锡）更难溶解。在这点上，用密封金属（例如镁、钛或锆或以上所列举的其它密封金属）预涂布阳极集电器片，与如果阳极集电器片没有如此涂布相比，可在碱性环境中更好地保持对金属集电器的界面粘合剂粘结，当然除非集电器片本身是形成于密封金属。

粘合剂向金属界面处的粘结可随时间劣化的另一种方式为如果被粘结金属表面上的原始金属氧化物或氢氧化物薄膜由于其所处的环境而发生氧化或还原。依据在本发明的薄片碱性电池情况下将塑料阳极框架粘结到阳极集电器片上，如果氧化物或氢氧化物中的原始金属具有比锌更正的电化学电位，则原始氧化物或氢氧化物薄膜可具有被阳极中的锌还原的趋势。还原成较低的氧化物或金属本身造成体积收缩以及金属 - 塑料界面处的粘合剂粘结的劣化或损失。以上所列举的密封金属，包括优选的金属镁、钛和锆，具有比锌更负的电位，因此不会被锌还原。所以用密封金属如镁、钛或锆预涂布典型为铜或铜合金（黄铜或青铜）或锡的金属集电器可保护向金属界面粘结的粘合剂不变质。这是由于以上所列举的密封金属如镁、钛和锆的氧化物或氢氧化物不会通过与锌阳极材料的直接接触或者当在电解质共同体内保持在锌阳极电位上时被还原。

以上所定义的密封金属适用于通常的碱性电池，与电池构型无关。本文所定义的碱性电池为“电化学电池，其为一次电池或可充电电池，或产能或耗能电池，或其内使用碱性电解质的储能装置（如电容器或超级电容器）”。电解质典型地包括含水氢氧化钾，但也可包括其它碱性组分，例如氢氧化钠或氢氧化锂以及它们的混合物。通常为用于助听器的纽扣电池

形式的金属/空气电池（如锌/空气电池）也是碱性电池，因为其采用了与锌阳极活性材料混合的碱性电解质。锌/空气电池也可为细长的圆柱体构型或其它构型形式，所有这些均可由于其内使用了碱性电解质而被认为是碱性电池。商业碱性电池典型地具有包含锌的阳极，通常为与胶凝剂和碱性电解质混合的颗粒形式。阴极可典型地包含二氧化锰、羟基氧化镍等作为阴极活性材料。这种电池由于其内使用了碱性电解质而被认为是碱性电池。

碱性电池具有典型地为细长的金属构件形式的阳极集电器，例如金属钉、杯状金属构件或金属片。本文所用术语“阳极集电器”为导电构件，通常为金属，含有与阳极的至少一部分接触的一部分和与电池负端子接触的另一部分。阳极集电器提供由阳极向电池负端子的导电通道。在一些碱性电池中，例如碱性纽扣电池如锌/空气纽扣电池中，阳极壳体本身用作阳极集电器。在碱性电池中，阳极集电器的一部分穿过或邻接典型为有机高分子或塑性材料的电绝缘构件，其使阳极集电器与电池正面电绝缘。这在本领域通常称作“负馈送部分”。阳极集电器的一部分（负馈送）典型地用粘合剂或粘合密封剂材料（如沥青或聚酰胺基密封剂）粘结到绝缘构件上以提供其间的良好密封。通过用以上所定义的本发明密封金属，尤其是镁、钛或锆预涂布阳极集电器的所述部分（负馈送部分），与阳极集电器的该部分没有用密封金属如此预涂布相比，阳极集电器与绝缘构件之间的粘合剂粘结变得更耐碱，并且通常更耐随时间的劣化。作为另外一种选择，整体或部分粘结到绝缘构件上的阳极集电器可本身形成于密封金属。在这种方式中，阳极集电器与绝缘构件之间的粘合剂密封得到改善，并且电解质通过其渗漏的机会减少。

至于电解质渗漏减少方法 2，其涉及提供加长的或较长的阻挡通道，以减少电解质由电池内部向外部环境渗漏的机会。在该方面，已确定设置任何可能渗漏通道的长度远远大于总电池厚度是理想的。所述长度从任一活性电极边缘测量至其在电池外部上的相应端子接触。在本文一个优选的实施方案中，可能的渗漏通道（渗漏阻挡通道）与电池厚度的比率大于 1.5，更优选大于 2。电池的外表面理想地包裹有多个塑料收缩包装带，优选密封剂位于其间。理想地将第一和第二塑料包装收缩带施用到电池的

外表面上。在一个优选的实施方案中，将第二塑料管状收缩带以直角施用到第一塑料管状收缩带上，密封剂位于其间，以增加渗漏阻挡通道并增加耐电解质渗漏。

至于渗漏减少方法 3，可通过最小化与电池占有面积总区域成比例的外部负极接触面积而实现。因此，通过覆盖尽可能多的负极接触区的外表、使用密封剂和塑料薄膜或裙边材料，可以使暴露的接触面积与电池占有区域的比率最小化。该比率优选小于 5% (对于具有  $1\text{cm}^2$  至  $14.5\text{cm}^2$  占有面积的电池)，更优选小于 1% (对于具有  $14.5\text{cm}^2$  至  $603\text{cm}^2$  占有面积的电池)，最优选小于 0.1% (对于  $603\text{cm}^2$  或更大占有面积的电池)。

如此描述的排列适用于本发明具有多种形状 (如正方形、矩形、多边形、圆形或椭圆形) 和扁平或弯曲表面的薄片电池。

总渗漏通道由框架宽度加上从框架的外边缘至电池末端之间的距离之和构成。在本发明优选的实施方案中，总渗漏通道为电池厚度尺寸的至少二倍。更优选地，总渗漏通道为电池厚度尺寸的至少 3 倍，且最优选地，总渗漏通道为电池厚度尺寸的至少 4 倍。通过用密封剂和塑料薄膜覆盖电池外部，可能的渗漏通道由框架的外周边向电池端子进一步延伸。利用本文公开的设计原理，可构造非常大面积的薄碱性电池，例如大约  $21.6\text{cm} \times 27.9\text{cm}$  或  $603\text{cm}^2$  ( $8.5\text{in} \times 11\text{in}$  或  $93.5\text{ in}^2$ ) 或更大。

#### 附图概述

图 1 为本发明薄片电池实施方案的透视图。

图 1A 为具有双重框架构造的图 1 薄片电池实施方案的横向剖面图。

图 2 为图 1 电池沿定位线 2-2 截取的横截面正视图。

图 3 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图。

图 4A 为显示包括阳极组件的组件实施方案的分解图。

图 4B 为显示包括阴极组件的组件实施方案的分解图。

图 5A 为显示可收缩周边薄膜带在电池边缘周围插入之前的透视图。

图 5B 为显示可收缩周边薄膜带正在电池边缘周围插入时的透视图。

图 5C 为显示具有在电池边缘周围收缩的周边薄膜带的电池的透视图。

图 5D 为显示在电池周围插入且在周边薄膜带之上的横向收缩薄膜带的透视图。

图 5E 为显示具有在电池周围收缩的横向薄膜带的电池的透视图。

图 6A 为显示具有双曲面的薄片电池实施方案的透视图。

图 6B 为显示具有单曲面的薄片电池实施方案的透视图。

图 6C 为显示具有曲面和不均匀厚度的薄片电池实施方案的透视图。

图 7A 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 7B 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的另一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 7C 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的另一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 7D 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的另一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 7E 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的另一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 7F 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用涂布到塑料薄膜上的本发明密封金属的另一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 7G 为图 1 电池沿定位线 3-3 截取的横截面正视图，其显示在利用涂布到塑料薄膜上的本发明密封金属的另一个实施方案中包括阳极组件的组件。

图 8 为利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的本发明薄片电池的另一个实施方案的剖面透视图。

图 8A 为图 8 实施方案的分解图，其显示包括阳极组件的组件。

图 8B 为图 8 实施方案的分解图，其显示包括阴极组件的组件。

图 8C 为图 8 实施方案的分解图，其显示包括阳极和阴极组件的组件。

图 9A 为利用本发明密封金属作为阳极集电器上的涂层的本发明薄片电池的另一个实施方案的阳极组件部分沿图 1 定位线 2-2 截取的横截面正视图。

图 9B 为邻接图 9A 中阳极组件的阴极组件部分的横截面正视图。

### 发明详述

图 1 显示本发明中有代表性的薄片碱性电 10。在图 1 的实施方案中，电池具有带圆角的整体矩形形状。电池 10 具有两个形成电池主体的相对矩形薄片状表面 20' 和 80'，以及位于其间的两对相对的矩形端面，一对为端面 110a、110b，第二对为端面 110c 和 110d。相对的薄片状表面 20' 和 80' 优选相互平行。如图 1 所示，优选相对的端面 110a 和 110b 相互平行，优选相对的端面 110c 和 110d 相互平行。因此电池 10 的形状为具有圆角的立方体（长方体）。

应当理解，相对的薄片状表面 20' 和 80' 可为其它形状例如多边形，并且也可为圆形、椭圆形，或者可为不同表面积的曲线或部分曲线周边。因此，本发明并不意味着限定为矩形电池。相对的薄片状表面 20' 和 80' 可以不平行。因此，如果需要，电池可具有可变的厚度。相对的薄片状表面 20' 和 80' 可以不平坦。因此，如果需要，电池可具有单一或双重曲率，具有恒定或可变厚度。具有单一曲率的电池例如示于图 6B 和 6C 中。在图 6B 中，当从顶部表面 20' 向下观察时，电池向内弯曲（凹的）。在图 6C 中，当从顶部表面 20' 向下观察时，电池向外弯曲（凸的）。在图 6C 中，电池还在一端 110a 处比相对端 110b 处更薄。类似地，电池在末端 110a 处的宽度也可不同于相对端 110b 处的宽度。

在图 6C 中，电池宽度在末端 110a 处小于相对端 110b 处。电池表面也可具有多重曲率。在图 6A 中，显示双重（鞍形）曲率的电池。

例如，如图 1A 所示，在形成电池的薄片状结构以后，可以在电池的表面施加一个或多个塑料薄膜带。这些带优选为热收缩塑料材料，理想地为聚氯乙烯膜。如图 5A 所示，除了电池末端接触区域 25 和 26（如图 2）之外，电池外部首先覆盖有第一外部粘合剂层 120（如下所述的粘合密封剂 B）。作为另外一种选择，电池外部的所选部分覆盖有粘合密封剂外层，例如电池边缘，或者电池边缘加上端板周边附近的窄边区域。

然后将第一热收缩包装，即周边收缩塑料薄膜带 210 施加在电池周边附近（图 5B）。优选带 210 形成于闭合的主体表面 211，其限定了中空内部空间 212。当薄膜带 210 热收缩到电池表面时，薄膜带 210 的主体表面 211 折叠到电池表面上并粘附于第一外部密封剂层 120（图 5C）。除了在末端接触区域 25 外，密封剂 120 的一部分在中心处（图 5C）置于暴露状态。在周边收缩塑料带 210 的外表面上施加第二外部密封剂层 121（如下所述的粘合密封剂 B），任选从电池的周边省略这种密封剂 121 的情况除外。然后垂直于周边收缩塑料带 210 施加第二热收缩包装，即横向收缩塑料薄膜带 220（图 5D），覆盖未被周边收缩塑料带 210 覆盖的剩余的暴露薄片状表面。当横向薄膜带 220 热收缩到电池表面上时，其与第二密封剂层 121 相接触。因此横向带 220 粘附于在周边带 210 之上施加的第二密封剂层 121 上。横向带 220 也粘附于施用到薄片状表面 20' 和 80' 之上但未被收缩塑料的周边带 210 所覆盖的第一密封剂 120 的暴露部分（图 5C）。在薄片状表面 20' 和 80' 上，横向带 220 提供有将末端接触区域 25 暴露的孔 222 和在带 220 相对的面上将相对的末端接触区域 26 暴露的同样的孔（未显示）。在所示的具体实施方案中，例如在图 2 中，末端接触区域 25 提供电池的负端子，相对的接触区域 26 提供正端子。在带 220 收缩至周边带 210 上之后，一小部分横向带 220 在带 220 的开口端上提供了小孔或窗口 224。通过窗口 224 暴露显示在下面的周边带 210 的一小部分（图 5E）。

优选电池 10 的总厚度较小，例如介于约 0.5mm 和 6mm 之间，例如介于约 1.5mm 和 6mm 之间，更典型地介于约 1.5mm 和 4mm 之间。

电池 10 (图 1) 的具体构造分别示于图 1A 的截面图以及图 2 和 3 的侧截面与端截面中。电池 10 特征在于首先形成阳极组件如组件 30A (图 4A)，然后形成阴极组件如组件 70A (图 4B)。阳极组件 30A 与阴极组件 70A 随后优选用粘合剂彼此粘结在一起以形成完整电池。完整电池优选涂布有密封剂，并用优选为热收缩聚氯乙烯的塑料薄膜 200 包裹，优选包裹两次。将热量施加到塑料薄膜 200 上以形成电池标签。可采用其它类型的外部薄膜包装 200，例如，粘合剂涂布的塑料薄膜和热收缩聚烯烃或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜。如上所述，外部薄膜包装 200 优选包括双重包装，即施加在电池周边的第一薄膜带 210 和横向施加在第一薄膜 210 之上的第二包装 220。

然而，在某些情况下，可期望首先施加横向薄膜带其次施加周边带。横向带可包括覆盖两个集电器片外表面至少一部分的薄膜材料封闭环。作为另外一种选择，横向带可包括覆盖两个集电器片外表面至少一部分的薄膜材料折叠片，其被折叠在包括电池厚度尺寸的一部分边缘上。作为另外一种选择，横向带可包括两个独立的薄膜片，每一个均覆盖各自集电器片外表面的至少一部分。

将粘合剂或密封剂在优选位置涂布到或施用到多个组件上。描述了粘合剂与密封剂的通常类型并指定了具体的优选类型。然而，应当理解，具体粘合剂和密封剂的替代品是可以的，因此本发明并不旨在限于本文给定的那些。将有三种类型的粘合剂/密封剂用于形成本文所述的薄片电池 10 实施方案。

粘合剂 A: 这是一种主要用于向被粘结的组件赋予保持强度的结构粘合剂。粘合剂 A 优选利用环氧基粘合剂。例如，优选的环氧粘合剂可由以商品名 2216 购自 3M Company 的两组分环氧组成。其也可为以商品名 非金属填充环氧 2214 购自 3M 的单组分、热活化环氧或以商品名 LC-1211 购自 3M 的紫外引发丙烯酸酯粘合剂或以商品名 AF-111 Scotch-Weld 薄膜粘合剂购自 3M 的薄膜粘合剂。

粘合密封剂 B: 这是一种有助于将组件粘结在一起并且同样也用作密封剂（即，密封并阻挡碱性电解质的渗透）的粘性粘合剂。粘合密封剂 B 优选作为包含沥青（也已知为焦油）的溶剂基溶液施用。石油衍生沥青是

优选的，但是也可采用天然沥青或煤焦油沥青。优选的密封剂为以商品名“Korite”供给的溶解于甲苯中的石油沥青的50%溶液。作为另外一种选择，粘合剂B也可包括粘性聚酰胺。这种粘合剂组分理想地为低分子量热塑性聚酰胺树脂。包含聚酰胺树脂的溶剂基溶液形式的优选密封剂B以商品名Specseal购自Specialty Chemicals Co.。另一种优选的包含粘性聚酰胺树脂的溶剂基溶液以商品名REAMID-100和VERSAMID-100购得（购自Henkel Corp.或Cognis Corp.）。这些树脂在室温下为凝胶，是分子量为390左右的二聚脂肪酸，以及二聚脂肪酸与二胺的反应产物。尽管可以使用更高分子量的聚酰胺基粘合剂组分，但优选低分子量的组分，因为它们更容易溶解于所选的优选溶剂中。将粘合剂组分溶解在溶剂中以达到期望的粘度。可以使用各种溶剂，例如异丙醇或甲苯，以及使用溶剂的混合物。优选地，异丙醇由于其在处理时相对无害的本性而用作溶剂。聚酰胺具有附加优点，因为它们可抵挡氢氧化钾电解质的化学侵蚀。粘合剂可采用常规的喷雾涂布技术（包括通过射流法）施用到电池组件上。可以施加粘合剂以提供在电池中所期望的聚合物组件的表面之间、金属组件的表面之间或聚合物与金属组件的表面之间的粘合剂密封。

粘合剂C：该粘合剂主要用于粘结具有相同或类似塑料材料的两种塑料部件。则优选的粘合剂具有与将要粘结的塑料材料相同的聚合物基。例如，如果被粘结的塑性材料为高抗冲聚苯乙烯(HIPS)，则优选的粘合剂也包含聚苯乙烯树脂。这种粘合剂可以包含溶解于合适溶剂中的粘合剂树脂的溶剂基溶液形式常规施用。

在描述本发明具体实施方案的过程中，除非另外指明，粘合剂通过参考如上指定的粘合剂A、B或C给定。

优选的阳极组件30A(图4A)包括优选为有机高分子材料如塑料的阳极框架30，其具有形成所述框架30外壁的外周边33a和内周边37。内周边37围绕中空内部空间33b。阳极框架30优选由耐用而柔韧且可用粘合剂粘结的塑性材料构成。用于框架30的优选材料为高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚砜或聚氯乙烯(PVC)塑料。阳极组件30A还包括阳极材料40、阳极集电器片20以及隔离膜板50。因此，阳极框架30形成用于阳极40的外壳的一部分，并且也用作防止

阳极集电器片 20 与电池正面之间接触的绝缘密封构件。任选地，隔离膜板可作为阴极组件 70A 的一部分或者作为阳极与阴极组件之间的单独体被包括。在组件中，集电器片 20 可用粘合剂粘结到框架 30 的背面（图 4A）。在这种实施方案（图 4A）中，框架 30 与粘结到其上的阳极集电器片 20 有效地形成用于阳极材料 40 的外壳。优选的集电器片 20 为磷青铜。片 20 的厚度理想地介于约 0.076mm (3mil) 和 0.254mm(10mil) 之间。集电器片 20 优选通过采用分级密封固定并密封到框架 30 的背面，所述分级密封由邻近框架外缘的结构粘合剂带 20a (上述粘合剂 A) 和邻近框架内缘的密封剂材料带 20b (上述粘合密封剂 B) 组成。均一化组成的单一粘合剂可替代分级密封施用，然而，分级密封是优选的，因为其提供机械性更强的构造，其更耐分层或剥离并且更好地密封电解质。可将间隔小珠掺入到结构粘合剂中以控制粘合剂层的厚度。然后可以将阳极材料 40 插入到框架 30 之内的内部空间 33b 中，使其压靠集电器片 20。框架 30 可提供有形成框架内缘的凹形架 36。优选用粘合剂 37 涂覆凹形架 36。粘合剂 37 可以为基于溶剂的接触型粘合剂，例如以商品名 1357-L 购自 3M Company 的接触型粘合剂，或者以商品名 30-NF 购自 3M 的水基接触型粘合剂。用于施用到架 36 上的优选溶剂基粘合剂包括 10% 重量的高抗冲聚苯乙烯和 90% 重量甲苯的溶液。可以将隔离膜板 50 插入在阳极材料 40 上方，使其边缘置靠架 36 并通过粘合剂涂层 37 粘结其上。作为另外一种选择，可以通过超声或者通过热与压力焊接技术将隔离膜板 50 的边缘焊接到架 36 上。因此完整的阳极组件 30 为包含压向集电器片 20 的阳极材料 40 的层压结构形式，其中集电器片 20 与隔板 50 均粘结到框架 30 的相对侧上。

优选的阴极组件 70A(图 4B)包括优选为有机高分子材料（例如，塑料）的阴极框架 70，其具有外周边 73a 和内周边 77。内周边 77 围绕中空内部空间 73b。阴极框架 70 优选由耐用而柔韧且可用粘合剂粘结的塑性材料构成。用于框架 70 的优选材料为高抗冲聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚砜或聚氯乙烯塑料。阴极组件 70A 还包括阴极材料 60 和阴极集电器片 80。期望阴极集电器片 80 为镀镍钢片，优选为在镍上具有碳层的镀镍钢。钢片可典型地为冷轧钢。另一个合适的阴极集电器片

80 可以是如美国专利 6,555,266 B1 中公开的镀镍钢片，其在镍层上具有钴层，并在钴上具有碳涂层。另一个合适的阴极集电器为被蚀刻、碳化并涂覆以碳涂层的纯镍片。镍片可理想地具有介于约 0.076mm (3mil) 至 0.254mm (10mil) 之间的厚度。可以通过基于溶剂的涂覆技术来施加镍片上的碳涂层，例如，如美国专利 6,555,266 中所述。可使片材通过高温操作炉来对镍片进行碳化，其中碳从挥发的碳前体物质沉积到镍表面上。后面这种将碳沉积到镍表面以形成碳化的镍表面的技术描述于美国专利 2,051,828 (William F. Dester, 1936 年 8 月 25 日) 中。在碱性电池中使用碳化的镍集电器描述于美国专利 3,713,896 (Ralph H. Feldhake, 1970 年 8 月 19 日) 中。

在组件中，可以将集电器片 80 用粘合剂粘结到框架 70 的背面（图 4B）。在这样的实施方案中（图 4B），框架 70 和粘结在那里的阴极集电器片 80 有效形成了阴极材料 60 的外壳。优选将集电器片 80 采用分级密封方式粘结到框架 70 的背部边缘 73a，由邻近框架外边缘的结构型粘合剂带 70a（上述的粘合剂 A）和邻近框架内边缘的密封剂材料带 70b（上述粘合密封剂 B）组成。均一化组成的单一粘合剂可替代分级密封施用，然而分级密封是优选的，因为其提供机械性更强的构造，更耐分层或剥离并且更好地密封电解质。然后可以将阴极材料 60 插入到框架 70 之内的内部空间 73b 中，使其压靠集电器片 80。整体的阴极组件 70a 因此为包含压靠集电器片 20 的阴极材料 60 的层压结构形式，但是阴极材料 60 的一部分是暴露的。

然后可将阳极组件 30A 用粘合剂固定到阴极组件 70A 上，以形成单一层压电池结构 10，其中阳极 40 和阴极 60 材料彼此相对，且隔板 50 位于其间（图 1A）。通过向阳极框架 30（图 4A）的暴露正面施用粘合剂，阳极组件 30A 与阴极组件 70A 可方便地粘结在一起。阳极框架 30（介于外边缘 33a 和内边缘 37 之间）的宽度可典型地介于约 3.18mm (1/8 英寸) 至 6.35mm (1/4 英寸) 之间，该宽度为待施用的粘合剂留有足够的空间。期望粘合剂 32 包含与框架 30 的塑性材料为相同类型的粘合剂树脂。因此，如果框架 30 为高抗冲聚苯乙烯，则优选粘合剂 32 为高抗冲聚苯乙烯的甲苯溶液。作为另外一种选择，如果框架由 ABS (丙

烯腈丁二烯苯乙烯)或 PVC(聚氯乙烯)制成，则可采用这些塑料聚合物在甲苯或其它溶剂中的溶液。在将粘合剂 32 施用到阳极框架 30 前面之后，将阳极框架 30 压制到阴极框架 70 上，从而将阳极组件 30A 用粘合剂粘结到阴极组件 70a 上，以形成组成图 1 至 3 所示完整电池 10 的粘结层压结构。

作为另外一种选择，阳极和阴极框架可通过其它技术如超声焊接、溶剂焊接或热与压力焊接接合。这些技术可单独采用或彼此组合。尤其可取的方法涉及施用连续的粘合密封剂条纹，然后通过超声焊接将两个框架接合。这种方法具有产生非常紧密的耐电解质渗漏的封闭（由于连续的粘合密封剂条纹）以及可快速形成的强机械粘结（由于超声焊接），而不必需要额外的时间固化结构粘合剂的优点。在该实施方案中，超声焊接在未被粘合密封剂条纹占据的区域内进行。

最佳地示于图 1A、2 和 3 的完整电池 10 是刚性、坚固和紧凑的。粘结层压电池构造产生其内保持电池内容物的紧紧密封的电池。如图 2 和 3 所示，电池可以涂覆有一层或两层密封剂，并包装有一层或两层塑料薄膜，优选为热收缩聚氯乙烯薄膜。当向薄膜施加热量时，所述薄膜在电池边界表面周围收缩以形成标签。

本发明的一个方面是设计电池使得在来自电池内部的任何电解质到达外部逸出点之前为它们提供穿越的长渗漏通道。（这是除了向多个电池组件提供上述的粘合剂与粘合密封剂之外。）

因此，设计本发明的薄片电池 10 使得框架 30 和 70 具有优选与总电池厚度至少一样大的框架边缘宽度（例如，介于图 4A 所示的边缘 33a 和 37 之间或者介于图 4B 所示的边缘 73a 和 77 之间或者通过类推在显示框架 30 或 70 的其它实施方案中）。例如，如图 2 所示，这给从电池内部穿越到达框架外端的电解质提供了相对较长的第一渗漏阻挡通道“通道 A”。而外部热收缩薄膜包装 200（如图 5A 至 5E 所示，可包括双重薄膜包装 210 和 220）提供了第二渗漏阻挡通道“通道 B”。阻挡通道 B 定义为从位于导电端板（例如端板 20）上的暴露的末端接触区（例如末端接触区 25）至框架（例如框架 30）的外周边处的距离“B”（图 2），其至少为与框架宽度一样长的距离，即近似等于或大于电池厚

度的距离。在这种情况下，总电解质渗漏阻挡通道 A+B(图 2)优选为电池厚度的至少两倍。

本发明电池 10 的优选放电速率可为例如最多约 15 至 45 毫瓦/ $\text{cm}^2$ (13.5 至 40.5 毫安/ $\text{cm}^2$ )。(所述平方厘米面积是基于阳极/阴极界面处的面积。) 总尺寸为 4cm 宽 x 8cm 长 x 3mm 厚的典型薄片电池 10 可供应介于约 1 和 1,000 毫安之间，优选介于约 10 毫安和 100 毫安之间的电流消耗速率。

依照图 4A 和 4B 所示的实施方案制备了电池 10。在使用如图 4A 和 4B 所示的阳极和阴极组件的一个具体构造中，电池具有 2.8mm 的总厚度、38.1mm (1.5 英寸) 的宽度和 38.1mm (1.5 英寸) 的长度。电池在 77.5 和 0.775 毫瓦/ $\text{cm}^2$  之间的不同恒定速率下放电至约 0.6 伏的截止电压(基于阳极和阴极之间的界面面积上的面积)。放电循环期间至约 0.6 伏截止电压的平均负载电压为约 1.1 伏。因此，以上瓦特密度范围转化为介于约 70.5 至 0.705 毫安/ $\text{cm}^2$  之间的电流消耗密度。在该放电范围内，电池膨胀了高达约其原始厚度 10% 的厚度。电池没有破裂，也没有任何电解质渗漏。为了确保电池在电子装置的电池腔体内不会膨胀太紧，推荐设计这种腔体基本大于电池或者设计电池厚度基本小于腔体开口以容许标称 10% 的电池膨胀。

作为一个非限制性例子，对于具有占有面积尺寸为 38.1mm x 76.2mm (1.5 英寸乘 3.0 英寸) 的薄片电池 10 (4mm 厚)，典型的工作电流消耗可以介于约 1 毫安和约 2,000 毫安之间，典型地介于约 10 和 250 毫安之间，更典型地介于约 10 和 100 毫安之间。应当理解，通常本发明较大尺寸的电池 10 (依据它们的阳极/阴极界面面积，而非厚度) 将使得电池在越来越高的电流消耗需求下显示具有良好性能。

在某些类型的锌粉末合金、锌粒尺寸以及具有某些类型的阳极集电器情况下，阳极可产生的氢气快于该氢气向阴极扩散并被阴极材料氧化以生成水。因此，可能需要某种形式的气体管理系统。具体地讲，可能需要排放积聚氢气的系统。例如，这可采取气体可渗透聚合物的管道形式，该管道具有贯穿其长度设置的多孔插件，管道穿越阳极腔体并越过塑料框架的

外缘而终止，类似于 Polaroid Corporation 在美国专利 4,105,831 中所公开的。

#### 包括 A 密封金属的薄片电池实施方案

阳极集电器片 20 与塑料阳极框架 30 之间的界面处的密封性可通过在施用粘合剂以将阳极集电器片 20 粘结到塑料框架 30 上之前用一薄层密封金属预涂布阳极集电器片的正对表面而得到改善。因此，代替直接接触阳极集电器表面，粘合剂（例如以上所提及的分级粘合剂 20a 和 20b）将接触预涂布到阳极集电器片 20 上的密封金属 300（图 7A）。已确定，这样可改善阳极集电器片与塑料阳极框架之间的界面处粘合剂密封的密封性，尤其是长期强度及粘结均匀性。作为另外一种选择，阳极集电器片 20 本身可形成于密封金属 300，使得位于密封金属 300 与塑料框架 20 之间的粘合剂将两者粘结在一起。

尽管上述薄片电池实施方案在电池存放及正常使用期间为电池提供足够密封，但本文也给出了对密封的另外改进。所述改进将主要针对包括阳极组件（例如，阳极组件 30A（图 4A））的密封组件进行描述。然而，应当理解，这种改进也可适用于包括阴极组件（例如，阴极组件 70A（图 4B））的密封组件。

如上所述，一种或多种粘合剂，例如分级粘合密封剂 20a 和 20b（图 4A），可用于将阳极集电器片 20 粘结到框架边缘 30 上。例如，邻近阳极框架 30 的外边缘 33a 的结构粘合剂带 20a（上述粘合剂 A）和邻近框架内边缘 37 的密封剂材料带 20b（上述粘合密封剂 B）可如图 4A 所示施用。均一化组成的单一粘合剂可替代分级粘合剂密封施用，然而，分级密封是优选的，因为其提供机械性更强的构造，其更耐分层或剥离。这样可避免阳极集电器片 20 和塑料阳极框架 30 之间界面处的任何分层趋势。

已确定，阳极集电器片 20 和塑料阳极框架 30 之间的界面处的密封性可通过在粘合剂例如粘合剂 20a 和 20b 施用到其上之前用一薄层密封金属 300 预涂布阳极集电器 20 的内表面（图 7A）而得到改善。因此，代替直接接触阳极集电器 20 表面，粘合剂（如粘合剂 20a 和 20b）将接触预涂布到阳极集电器 20 上的密封金属 300。已确定，这样

可改善阳极集电器 20 和塑料阳极框架 30 之间的界面处粘合剂密封的密封性，尤其是长期强度及粘结均匀性。

作为实例，如果阳极集电器片 20 为以上所列举的铜、黄铜、青铜、镍或锡，则镁、钛或锆为预涂布到接触粘合剂（如分级粘合剂 20a 和 20b）的那部分阳极集电器表面上的优选密封金属，所述粘合剂将塑料阳极框架 30 粘结到阳极集电器片 20 上。（已确定对于镍或青铜集电器片，镁或钛为尤其优选的密封金属）。因此，如果采用粘合剂（无论是均一化粘合剂还是分级粘合剂）将塑料阳极框架粘结到阳极集电器片上，则所述粘合剂将与预涂布到集电器片的正对表面（通常为内表面）上的镁、钛或锆密封金属直接接触。密封金属涂层与粘合剂之间的这种界面看来可耐长期（例如，多年）劣化，因此与阳极集电器片没有预涂布密封金属相比，可更好地保持碱性薄片电池的塑料阳极框架和阳极集电器片之间的粘结。

尽管镁、钛或锆是用于本发明碱性薄片电池 10 情况下的优选密封金属 300，但其它金属也可在粘合剂施用到阳极集电器表面上以将塑料阳极框架粘结到集电器上之前以类似方式用作阳极集电器表面上的预涂层。这种密封金属的列表包括镁 (Mg)、锆 (Zr)、钛 (Ti)、铪 (Hf)、钪 (Sc)、钇 (Y) 和镧 (La) 以及镧系元素 (Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)。在这些元素中，考虑可得性、功能和成本的总体因素，镁 (Mg)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf) 和钇 (Y) 是优选的。

密封金属可以均匀厚度施用到阳极集电器片 20 的内表面上，厚度介于约 0.10 至 50.0 微米之间，典型地介于约 1 和 5 微米之间，例如约 3 微米。作为另外一种选择，阳极集电器片 20 本身可形成于密封金属。在这种情况下，阳极集电器片可典型地具有介于约 0.076mm(3mil) 和 0.254mm(10mil) 之间的厚度。

尽管优选的密封金属 300 为其纯元素形式，但并不旨在将密封金属局限于纯金属，因为也可采用密封金属的合金，例如，镁 (Mg)、锆 (Zr)、钛 (Ti)、铪 (Hf)、钪 (Sc) 和钇 (Y) 的合金。在这种情况下，纯密封

金属，例如镁或锆或其组合作为合金主要组分是优选的。然而，如果纯密封金属为合金的次要组分，也可实现有益效果。

可采用常规技术用密封金属涂布阳极集电器片 20 或阴极集电器片 80 的表面。这种常规技术包括例如轧制包覆（轧制包覆层压）、真空沉积、溅射、离子镀、等离子沉积、射流辅助等离子沉积、烧结、冷金属喷涂、爆炸喷涂、高速火焰喷涂、电镀（由非水电解质）或热浸镀（将阳极集电器片浸入熔融密封金属浴中）。

已确定，将密封金属 300 涂布到阳极集电器片 20 上与如果集电器片 20 没有如此涂布相比，可更好地保持碱性环境中集电器片 20 和塑料框架 30 之间的粘合剂粘结。据信，这至少部分是由于事实上由这种密封金属涂层形成的原始氧化物金属薄膜基本上不溶于碱性电解质。因此，即使当暴露于碱性环境时，在化学上涉及这种原始氧化物的粘合剂粘结也可耐劣化。作为另外一种选择，阳极集电器片 20 本身可形成于密封金属或其合金。此外，上述所列举的密封金属具有其氧化物和氢氧化物在阳极活性材料例如锌存在下不被还原的性质。这种性质也用于保持阳极集电器片 20 与塑料框架 30（图 4A 和 7B）之间界面粘结的强度和均匀性。

在阳极集电器片 20 的内表面上利用密封金属涂层 300 的阳极组件 30A（图 4A）的多种实施方案示于图 7A 至 7G 中。可利用众多不同的密封金属涂层，但已确定最理想的是镁、钛或锆金属涂层。密封金属涂层 300 理想地以其纯元素形式施用，例如阳极集电器 20 内表面上的镁、钛或锆薄金属涂层，但密封金属也可为合金形式，理想地为镁合金、钛合金或锆合金。不必用密封金属涂布阳极集电器 20 的整个内表面。然而，当使用密封金属 300 时，其应当预涂布到一种或多种粘合密封剂（例如分级密封剂 20a 和 20b）施用到其上的阳极集电器 20 的至少部分正对表面上，如图 7A 所示。因此，密封金属涂层典型地周向施用，以覆盖直接相对塑料框架 30 的阳极集电器 20 的部分正对表面。阳极集电器 20 的面向框架 30 的那些区域（该区域不与塑料框架 30 的任何部分相对）不必涂布有密封金属 300。在其中阳极集电器 20 的表面朝着电池内部定向的优选框架构型的情况下（如图 8A），不与框架的任何部分相对但与阳极活性材料 40 相对的那部分表面不必涂布有密封金属 300。

在其中阳极集电器 20 由框架外部面向框架 30 的另一种理想构型情况下（如图 9A），不与框架 30 的任何部分相对但暴露于电池内部的那部分集电器 20 正对表面不必涂敷有密封金属 300。这种框架构型具有邻接阳极裙边 33c（如图 9A 所示）的集电器片 20，并且在这种构型中，阳极端板通常将在相对该裙边的那部分正对表面上涂布有密封金属。

不包括任何裙边区域的阳极框架 30（框架边界）宽度可典型地介于约 3.18mm(1/8 英寸)和 6.35mm(1/4 英寸)之间，该宽度为待施用的粘合剂留有足够的空间。当框架 30 宽度被制成较小，即接近 3.18mm(1/8 英寸)或更小时，在阳极集电器 20 的正对表面上使用密封金属 300 显显示对于增强阳极组件 30A 的密封性特别有用。

图 7A 至 7G 为结合使用本发明密封金属 300 的阳极组件 30A 的多个实施方案的实施例。

图 7A 显示类似于图 4A 中所示的阳极组件 30A 的实施方案，不同的是面向分级粘合剂 20a 与 20b 的那部分阳极集电器 20 已预涂布有密封金属 300。用于该实施方案的优选密封金属 300 包含元素镁、钛或锆。优选将密封金属涂层 300 周向施用到阳极集电器 20 的正对表面上，所述施用仅仅沿着直接相对分级粘合密封剂 20a 和 20b 的总宽度的部分所述集电器内表面。在这种方式中，如果需要，可避免密封金属表面直接暴露于阳极材料 40。尽管镁涂层可直接暴露于包含锌的阳极 40，但锆涂层直接暴露于这种锌阳极 40 可在某些情况下有助于电池放气，因此应避免。

可通过常规技术（例如通过轧制包覆或真空金属喷镀）将密封金属涂层 300（图 7A）如元素镁、钛或锆施用到阳极集电器 20 的正对表面上。然而，可采用将密封金属 300 施用到阳极集电器 20 上的其它常规方法。例如，可通过采用溅射、离子镀、等离子沉积、射流辅助等离子沉积、烧结、冷金属喷涂、爆炸喷涂、高速火焰喷涂、电镀（由非水电解质）或热浸镀（将阳极集电器浸入熔融密封金属浴中）技术施用密封金属。优选为元素镁、钛或锆的密封金属 300 可以均匀厚度施用到阳极集电器 20 的内表面上，厚度优选介于约 0.10 和 50 微米之间，例如约 3 微米。尽管优选元素镁、钛或锆，但密封金属 300 也可为镁、钛或锆的

合金，优选其中镁、钛或锆（或者两者或三者一起）占合金的大多数组分。

示于图 7A 中的优选集电器片 20 为铜。然而，阳极集电器 20 也可理想地为黄铜或青铜。集电器片 20 厚度理想地介于约 0.076mm (3mil) 和 0.254mm(10mil) 之间。尽管可采用单一粘合剂，但优选将分级粘合剂 20a 与 20b 施用到阳极框架 30 的顶侧。分级粘合剂包括邻近框架外边缘的结构型粘合剂带 20a (上述的粘合剂 A) 和邻近框架内边缘的密封剂材料带 20b (上述粘合密封剂 B)。均一化组成的单一粘合剂可替代分级密封施用，然而分级密封是优选的，因为其提供机械性更强的构造，其更耐分层或剥离并因此更好地密封电解质。然后将粘合剂涂布的框架施用到阳极集电器边缘上，使得其接触形成阳极集电器 20 与分级粘合剂 20a 和 20b 之间界面的密封金属 300。用于框架 30 的优选材料为高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、聚砜或聚氯乙烯 (PVC) 塑料。图 7A 中所示的隔板 50 可为碱性电池隔板中常规采用的材料。例如，隔板 50 可由层压到玻璃纸薄膜上的非织造聚乙烯醇纤维片构成。

图 7B 显示阳极组件 30A 的一个实施方案，其中铜集电器 20 完全被相同或相似厚度的镁、钛或锆集电器片替换。换句话讲，集电器 20 的厚度理想地介于约 0.076mm (3mil) 和 0.254mm(10mil) 之间。利用镁、钛或锆集电器片 20 避免了需要用密封金属如镁、钛或锆单独涂布铜集电器内表面的任何部分。在这个实施方案 (图 7B) 中，优选利用镁阳极集电器 20，因为锆金属 (次之钛金属) 接触锌阳极 40 会增加电池存放期间或正常操作期间的电池放气。然而，镁、钛或锆与粘合密封剂 20a 和 20b 的界面可确保在长至多年的长期电池存放或使用后集电器 20 与塑料框架 30 之间的良好粘合。包括优选分级粘合剂 20a 与 20b 的剩余组件与参照图 7A 中实施方案所述的相同。

图 7C 显示具有铜集电器 20 的阳极组件 30A 的实施方案，在所述铜片 20 的整个内表面下面具有镁密封金属涂层 300。镁涂层 300 在铜片 20 下面可具有典型地为约 0.10 至 50 微米，例如约 3 微米的厚度。片 20 与 300 的组合厚度介于约 0.076mm (3mil) 和 0.254mm(10mil)

之间。包括施用到阳极框架 30 上的优选分级粘合剂 20a 与 20b 的剩余组件与参照图 7A 中实施方案所述的相同。

图 7D 显示具有铜集电器 20 的阳极组件 30A 的实施方案，在邻近其周边的铜片 20 正对表面周围已涂布有一薄层鎔金属。鎔层以约 3 微米的厚度施用到铜阳极集电器片 20 的正对表面，宽度对应粘合剂 20a 与 20b 的组合宽度，即大约阳极框架 30 的宽度。阳极框架（框架边界）30 的宽度以及随之鎔密封金属 300 的宽度可典型地介于约 3.18mm(1/8 英寸)至 6.35mm(1/4 英寸)之间。该实施方案具有为分级粘合剂 20a 与 20b 提供鎔接触表面但并不将鎔直接暴露于锌阳极材料 40 的优点。如以上所提及，优选避免鎔密封金属与锌阳极材料 40 之间的直接接触，因为这种直接接触可有助于电池放气。包括施用到阳极框架 30 上的优选分级粘合剂 20a 与 20b 的剩余组件与参照图 7A 中实施方案所述的相同。

图 7E 显示一种具有鎔金属集电器 20 的阳极组件 30A 的实施方案。当塑料框架 30 与集电器片 20 粘结在一起时，鎔金属集电器 20 直接接触分级粘合剂 20a 与 20b。换句话讲，鎔集电器片 20 本身用作靠着粘合剂 20a 与 20b 的密封金属。然而，鎔集电器 20 内表面的中部涂布或镀有薄铜层 28，使得锌阳极 40 将直接暴露于所述铜层 28 而不是鎔，以减少电池放气的机会。在该实施方案中，鎔集电器 20 可具有理想地介于约 0.076mm (3mil) 和 0.254mm (10mil) 之间的厚度，而下面的铜层 28 可具有典型地介于约 0.5 和 5 微米之间，例如约 3 微米的厚度。如上所述，阳极框架边缘 30 以及随之与粘合剂 20a 和 20b 接触的组合区域的宽度可典型地介于约 3.18mm(1/8 英寸)和 6.35mm(1/4 英寸) 之间。包括施用到阳极框架 30 上的优选分级粘合剂 20a 与 20b 的剩余组件与参照图 7A 中实施方案所述的相同。

图 7F 和 7G 显示其中阳极集电器 20 形成于一薄层镁密封金属 300 的实施方案。镁层可通过常规真空金属喷镀技术涂布到聚合物膜 250，优选聚酰亚胺或聚砜膜上以形成镁/聚合物薄膜层压体。如图 7F 和 7G 所示，分级粘合剂 20a 和 20b 将塑料框架 30 粘结到镁层 20 上。聚合物膜 250 为下面的镁层提供保护性涂层。镁层 20 可具有典型地介于约

0.005mm(0.2mil)和0.05mm(2.0mil)之间的厚度，聚合物膜250可具有理想地介于约0.013mm(0.50mil)和0.13(5.0mil)之间的厚度。为了提供阳极端子接触(负端子)，镁/聚合物薄膜层压体的插片部分310可由电池边缘延伸并卷绕至本身之上，从而暴露镁层300的一部分，如图7F所示。镁层300在插片310中的暴露部分(图7F)可用作电池负端子。

作为另外一种选择，聚合物层250与镁层300的一部分可由电池边缘伸出以形成负端子接触插片310，如图7G所示。图7F和7G中所示的实施方案具有提供阳极集电器20与分级粘合剂20a和20b之间的直接接触而不必用密封金属另外涂布阳极集电器20的优点。换句话讲，集电器20本身形成于密封金属300，即镁。图7F所示的实施方案还提供保护性膜层以保护镁密封金属300不与粗糙的外部元件例如磨料或酸性流体直接接触，并保护镁薄层免受机械伤害，例如被利器刺破。包括施用到阳极框架30上的优选分级粘合剂20a与20b的剩余组件与参照图7A中实施方案所述的相同。

可能有其它实施方案，其中阳极集电器20形成于薄膜层压体，所述层压体包括至少一个聚合物薄膜层和其上的至少一个多层次金属片。多层次金属片可包括基本上由非密封金属组成的金属基薄膜以及其上的基本上由覆盖金属基薄膜的至少一部分的密封金属组成的涂层。

前面实施方案针对在具有层压构造(即，非卷曲密封和扁平负极集电器)的扁平碱性电池的密封结构内使用密封金属进行描述。然而，应当理解，采用棒状、圆柱状或杯状阳极(负极)集电器的常规碱性电池构造也可有利地采用密封金属以改善密封完整性。在这种构造中，密封金属位于负极集电器的表面上，与绝缘密封构件(例如，塑料绝缘索环或密封垫圈)相对，多种粘合剂或密封剂置于其间。任选地，在这种常规碱性电池构造(例如圆柱体或纽扣电池)中，在负极集电器与密封组件内的绝缘索环之间施加卷曲力处，粘合剂或密封剂可全部省略。在这种情况下，负集电器可理想地预涂布有密封金属或者可本身由密封金属组成。集电器表面上的密封金属原始氧化物或氢氧化物薄膜的不溶性和非还原性将改善密封完整性，即使在缺乏补充密封粘合剂涂敷的情况下。

因此，由采用位于其间的密封金属得到的阳极（负极）集电器向部分绝缘密封构件（负极穿过部分）的粘结改善旨在适用于通常与构型无关的碱性电池。（在图 4A 所述的实施方案中，除了容纳阳极 40 之外，框架 30 还用作防止阳极集电器片 20 与电池阴极 60 或电池正极侧之间接触的绝缘密封构件。）

例如，在有代表性的美国专利 4,740,435 所示的圆柱形碱性电池中，穿过绝缘密封构件 12（塑料顶部）的部分细长的阳极集电器钉 15 可在用沥青密封剂 17（或等价物）将所述集电器钉 15 粘结到所述绝缘密封构件 12 上之前预涂布或包覆本发明的密封金属。在例如美国专利申请公开 2002-0192545-A1 所示的锌/空气纽扣电池中，邻接绝缘密封构件 172 的阳极壳体侧壁 163（阳极集电器）的部分内外表面可在阳极壳体 163 粘结到所述绝缘密封构件上之前预涂布有本发明的密封金属。如本文所述用于此用途的优选密封金属为镁、锆和钛，但密封金属也可选自以上所限定的列表。

通过用以上所定义的密封金属，尤其是镁、锆或钛预涂布阳极集电器的所述部分（负馈送部分），与阳极集电器的该部分没有用密封金属如此预涂布相比，阳极集电器与绝缘构件之间的粘合剂粘结更耐碱，并且通常更耐随时间的劣化。作为另外一种选择，整体或部分粘结到绝缘构件上的阳极集电器可本身形成于密封金属。在这种方式中，阳极集电器与绝缘构件之间的粘合剂密封得到改善，并且电解质通过其渗漏的机会减少。

为改善电池外部负端子的电接触性，覆盖或组成负极接触端子的那部分密封金属表面或其一部分可镀有或涂布有具有优良接触性的另一种金属如铜或镍。

为降低直接接触负极活性材料或可直接暴露于电池内部的电池电解质（例如锌和 KOH 电解质）的密封金属表面任何部分的放气速率，密封金属表面的那部分或其任何一部分可涂布有另一种金属，其在某些情况下可具有比密封金属本身更低的放气性。例如，这种其它金属可为铜、锡、铟、锌或其合金。

本发明的其它实施方案也是可能的，其中密封金属，例如镁、钛或锆或任何以上所指定的密封金属也可涂布有包含相同密封金属的化合物（氧

化物或氢氧化物除外），它们不溶于碱性电解质并且不被锌阳极活性材料还原。例如，诸如镁的密封金属无论是以阳极集电器片 20 的形式使用，还是用作阳极集电器片（如铜或黄铜）上的涂层，其本身均可涂布有保护层。这种保护层可为通过真空蒸发技术（例如用于涂敷光学组件的那些）施用的氟化镁 ( $MgF_2$ ) 薄膜。作为另外一种选择， $MgF_2$  薄膜可通过用包含试剂如 HF 或 NH<sub>4</sub>F 的氟化物处理而作为 Mg 金属表面上的转化涂层形成。具体密封金属的其它不溶性盐也可包括表面薄膜，例如碳酸盐。

图 8 至 8C 显示具有部分封闭端、相对的开口端和位于其间的侧壁的阳极框架 30，所述封闭端由基片 33c 限定，所述开口端由框架底部边缘 36 限定，所述侧壁由框架周边 33a 限定。在图 8 至 8C 所示的实施方案中，电池 10 在阳极组件 30A 内采用密封金属 300，但密封金属 300 位于阳极集电器片 20 的背离阳极材料 40 的一侧。换句话讲，在这种实施方案中，如图 8 和 8A 所示的密封金属 300 覆盖阳极集电器片 20，使得其不接触阳极材料 40 的任何部分。因此，如图 8 和 8A 所示，阳极集电器片 20 直接接触阳极材料 40。这与图 7A 至 7G 所示的其中密封金属 300 的至少一部分接触阳极材料 40 的实施方案形成对比。优选的密封金属 300 为钛，但锆或镁也是非常理想的。然而，并不旨在将密封金属 300 局限于这些优选的金属，因为其它金属如铪 (Hf) 和钇 (Y) 以及具体列于以上发明概述中的任何剩余密封金属也可用作密封金属 300。

可利用常规技术用密封金属 300 涂布或层压阳极集电器片 20 的表面。这种常规技术包括，例如轧制包覆（轧制包覆层压）、真空沉积、溅射、离子镀、等离子沉积、射流辅助等离子沉积、烧结、冷金属喷涂、爆炸喷涂、高速火焰喷涂、电镀（由非水电解质）或热浸镀（将阳极集电器片浸入熔融密封金属浴中）。

此外，在如图 8 和 8A 所最佳显示的同一实施方案中，阳极框架 30 具有延伸的基片（裙边）33c，其覆盖下面的密封金属 300 和集电器片 20 的层的大部分。优选地，阳极框架 30 的基片（裙边）33c 为框架 30 的整体部分并由框架周边 33a 延伸至电池负端子所处的阳极 40 的较中心区。典型地，对于约 2.5 x 2.5cm(1 x 1 英寸) 尺寸的电池，阳极框架

30 的基片 33c 形成电池顶部薄片状表面 20' (图 1) 的至少约 50%，优选介于约 75% 和 95% 之间。反过来，对于  $2.5 \times 2.5\text{cm}$ ( $1 \times 1$  英寸)的电池，基片 33c 中的小孔 33b 优选在所述小孔穿过基片形成之前占据基片 33c 的可用表面积的约 5% 和 25% 之间。对于约  $10.2 \times 10.2\text{cm}$ ( $4 \times 4$  英寸)尺寸的电池，阳极框架 30 的基片 33c 形成电池顶部薄片状表面 20' 的至少约 20%，优选介于约 50% 和 99.5% 之间。反过来，对于  $10.2 \times 10.2\text{cm}$ ( $4 \times 4$  英寸)的电池，基片 33c 中的小孔 33b 优选在所述小孔穿过基片形成之前占据基片 33c 的可用表面积的约 0.5% 和 50%。对于约  $20.3 \times 20.3\text{cm}$ ( $8 \times 8$  英寸)尺寸的电池，阳极框架 30 的基片 33c 形成电池顶部薄片状表面 20' 的至少约 10%，优选介于约 15% 和 99.9% 之间。反之，对于  $20.3 \times 20.3\text{cm}$ ( $8 \times 8$  英寸)的电池，基片 33c 中的小孔 33b 优选在所述小孔穿过基片形成之前占据基片 33c 的可用表面积的约 0.1% 和 85%。

如可由图 8 和图 8A 所看到，理想地存在一开口 33b 通过框架 30 的基片 33c。开口 33b 由边界 30a 限定。开口 33b 完全穿透框架基片 33c。在密封金属涂层 300 内还存在一个具有边界 305a 的空白区 305。空白区 305 位于框架基片 33c 中的开口 33b 之下。在空白区 305 中，密封金属的一部分完全去除，从而暴露下面的阳极集电器片 20。典型地，阳极框架基片 33c 中的开口 33b 大于下面的密封金属涂层 300 中的空白区 305。由于密封金属空白区 305 暴露下面的集电器片 20 的一部分，使得集电器 20 的暴露部分可直接用作电池的负端子。从而可降低与负端子的接触电阻。阳极框架基片 33c 中的开口 33b 理想地具有圆形或长方形形状，但是也可为多边形或矩形。穿过密封金属 300 的开口 305 理想地为圆形，但是也可为多边形或矩形。

如图 8 和 8A 所最佳显示，阳极框架 30 的边缘 33a 可在邻接框架基片 33c 的主体部分较厚，而在朝着框架底部的部分较薄。这就形成了在框架底部转变成较宽内表面 30c 的主体内表面 30b。因此，在内表面 30b 和 30c 之间形成中间架 39，而在框架 30 的底部于中间架 39 之下形成端架 36(图 8A)。在图 8、8A 和 8C 所示的实施方案中，优选采用分级粘合剂以将密封金属 300 固定到阳极框架 30 上。优选地，通过

沿着邻近小孔 33b 边缘的基片 33c 的内表面以带 20a 施用粘合剂 A (如结构环氧粘合剂) 而将密封金属 300 粘结到阳极框架 30 的基片 33c 的内表面上。然后以带 20b 周向施用粘合密封剂 B (如沥青或粘性聚酰胺)，所述带靠近并包围粘合剂 A，并且延伸到基片 33c 的外边缘上。粘合剂 20a 与 20b 的并置带因此施用到基片 33c 的内表面上，使得它们面向密封金属片 300 的顶部表面，如图 8、8A 和 8C 所示。

将观察到，该实施方案中粘合剂 A 与 B 的位置与先前实施方案 (图 7A) 中所示的其位置相反，其中部分密封金属显显示接触阳极 40。即，在图 7A 所示的先前实施方案中，粘合剂 A (粘合剂带 20a) 沿着密封金属的外边缘，而粘合密封剂 B (粘合剂带 20b) 在粘合剂 A 的内侧。均一化组成的单一粘合剂 (如粘合密封剂 B) 可替代分级密封施用，然而，分级密封是优选的，因为其提供机械性更强的构造，其更耐分层或剥离并因此为更好地密封电解质的体系。施用直接接触密封金属 300 的粘合剂与密封剂如粘合剂 A 或 B 产生与阳极框架 30 的粘结，与如果没有采用密封金属 300 而是将阳极集电器 20 直接粘结到阳极框架 30 上相比，该粘结看来可耐长期劣化。

图 8 和 8A 中所示的优选阳极集电器片 20 为铜。然而，阳极集电器 20 也可理想地为黄铜或青铜。集电器片 20 厚度理想地介于约 0.076mm (3mil) 和 0.254mm (10mil) 之间。粘合剂 20a 与 20b 优选涂布到基片 (裙边) 33c 的内表面上，但它们可首先直接施用到密封金属 300 上。密封金属 300 先前已经层压或涂布或沉积到集电器片 20 上。集电器片 20 上的密封金属涂层 300 的暴露表面随后施用到框架基片 (裙边) 33c 的粘合剂涂布的内表面上，在其上形成将密封金属 300 永久性地粘结到阳极框架 30 上的非常牢固的粘结。

用于框架 30 的优选材料为高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、聚砜或聚氯乙烯 (PVC) 塑料。图 8 和 8A 中所示的隔板 50 可为常规用于碱性电池隔板的材料。例如，隔板 50 可由层压到玻璃纸薄膜上的非织造聚乙烯醇纤维片构成。将阳极材料 40 填充到阳极腔体中，使得其直接接触阳极集电器 20 (图 8A)。然后将隔离膜板 50 插在阳极

材料 40 之上。隔离膜板 50 贴合，使得其置靠在阳极框架中间架 39 上。

### 优点

在图 8、8A 和 8C 所示的上述阳极组件实施方案中，密封金属片 300 位于阳极集电器片 20 的相对侧。在该实施方案中，密封金属 300 不直接接触阳极 40 的任何部分。这样避免了密封金属将造成阳极 40 与阳极集电器片 20 之间的接触电阻的任何增加的任何可能性。某些密封金属如锆，钛次之，可在接触阳极活性材料（即锌）或者在驱动至接触碱性电解质的锌电位时导致增强的放气。在图 8、8A 和 8C 所示的上述实施方案中，锌之间的直接接触得以避免，并且与碱性电解质的接触只有通过高阻力的曲折通道才可能。因此，不会发生明显的放气增加，即使在采用“高放气”密封金属如锆时。

在图 8、8A 和 8C 所示的上述阳极组件实施方案中，还将注意到密封金属片 300 的中部具有穿过其的小孔 305。其提供几种用途。首先，其暴露集电器片 20 的一部分，使得其可直接用作电池的负端子。其次，密封金属由密封金属片 300 的中心区域去除，其中不必施用分级粘合剂 20a 和 20b。

图 8、8A 和 8C 所示的阳极组件实施方案具有含延伸的基片（裙边）33c 的塑料框架 30。基片 33c 由框架的周边 33a 延伸至边界 30a，其距阳极组件的外周边比先前实施方案（如图 2 或 4A）中更远。这种设计提供粘合剂带 20a 与 20b 可施用到其上的更密封的表面。基片 33c 所限定的较大框架顶部表面限制了负端子（集电器片 20）的任何向外运动，从而使粘合剂带与粘合密封剂带 20a 与 20b 受到压缩。压缩下的粘合剂与粘合密封剂提供更耐用的粘结。这也减少了对结构粘合剂 A（粘合剂带 20a）的需要。图 8、8A 和 8C 中所示的具有带延伸基片（裙边）33c 的框架 30 的设计在电池放电时有助于抵挡下层的分层，并改善阳极组件的整体结构完整性。

图 8 中电池的阴极侧的分解图示于图 8B 中。在图 8B 所示的实施方案中，阴极集电器 80 优选不涂布有任何密封金属 300。但是应当理解，所述集电器 80 可任选地涂布有这种密封金属，在这种情况下，密封

金属将理想地施用到集电器 80 面向阴极框架 70 的侧面上。阴极框架 70 优选为与阳极框架 30 相同的材料，例如，高抗冲聚苯乙烯。阴极框架 70 具有类似于阳极框架 30 的延伸基片（裙边）33c 的延伸表面 79b。

应注意用于阴极密封金属的标准与用于阳极密封金属的那些并不完全相同。在一种意义上，可应用相同的标准；即阴极密封金属上的原始氧化物或氢氧化物薄膜必须为不溶于碱性电解质的一种。在另一种意义上，可应用“镜像”标准；即阴极密封金属上的原始氧化物或氢氧化物薄膜必须为在阴极的正电位下不被氧化至较高氧化状态的一种。

参见图 8B 中的阴极组件，可存在穿过阴极延伸表面 79b 的具有边界 78a 的小孔 78。表面 79b 的内侧理想地涂布有紧邻小孔边界 78a 的环带形式的结构粘合剂 70a（粘合剂 A，例如环氧粘合剂）。表面 79b 的剩余内部区域理想地涂布有粘合密封剂 70b（粘合剂 B），例如沥青粘合密封剂，如图 8B 所示。如图 8B 所示，粘合剂 70a 与 70b 优选以分级（并列型）关系施用。

在组件中，当粘合剂 70a 与粘合密封剂 70b 施用到阴极框架 70 的延伸表面 79b 内侧之后，将阴极集电器片 80（优选镍或镀镍钢）插入到框架 70 中。阴极集电器则永久性地粘结到框架 70 的内部延伸表面 79b 上。随后将阴极材料块 60 施加在阴极集电器片 80 之上。然后可将框架粘合剂 32（如上所述的粘合剂 C）施用到阳极框架 30 与阴极框架 70 的顶部边缘上（图 8A 和 8B）。然后将完整的阳极组件（图 8A）与阴极组件（图 8B）挤压在一起，使得阳极框架 30 开始通过粘合剂 32 粘结到阴极框架 70 上。完整的电池 10 示于图 8 中。

本发明的阳极组件与阴极组件的另一种可供选择的实施方案分别示于图 9A 和 9B 中。在图 9A 所示的阳极组件中，存在与图 8A 实施方案中相同的阳极框架 30 的延伸基片 33c。然而，在图 9A 的实施方案中，阳极集电器片 20 靠着阳极框架 30 的延伸基片 33c 的外表面堆叠。如图 9A 所示，在集电器片 20 的内表面上还优选存在密封金属涂层 300，换句话讲，使得密封金属涂层 300 接触框架 30 的基片 33c 的外表面。优选存在穿过所述基片 33c 中心的小孔 33b。在排列的密封金属 300 内可

存在一空白区 305，使得其覆盖框架基片 33c 内的小孔 33b。如图 9A 所示，在密封金属涂层 300 与框架基片 33c 的外表面之间优选存在分级的并列型关系的结构粘合剂 20a 与粘合密封剂 20b。阳极材料 40 插入到阳极框架 30 的内部空间中，如图 9A 所示。隔板材料 50 靠着阳极材料 40 施加，使其置靠在框架 30 的中间架 39 上。隔板可任选地借助粘合剂、粘合密封剂、热密封、溶剂焊接或超声焊接粘结到塑料阳极框架上。在图 9A 所示的阳极组件的实施方案中，阳极集电器 20 的一部分直接接触阳极材料 40，并且仅有非常少量的阳极材料直接接触密封金属 300。

类似地，阴极组件具有带延伸表面 79b 的阴极框架 70。可存在穿过延伸表面 79b 中心的小孔 78。阴极集电器片 80 施用到延伸表面 79b 的外侧上。阴极集电器 80 用其间的结构粘合剂 70a 与粘合密封剂 70b 粘结到延伸表面 79b 上，如图 9B 所示。在阳极组件（图 9A）和阴极组件（图 9B）被构造之后，将框架粘合剂 32 施用到每个框架的顶端边缘上，并将阳极框架 30 的边缘挤压到阴极框架 70 的边缘上，从而将框架粘结在一起。

分别示于图 9A 和 9B 的阳极和阴极组件均比图 8A 和 8B 所示的实施方案稍微容易构造。然而，图 8A 和 8B 所示的实施方案具有更强的整体结构完整性，因此是优选的。

#### 代表性电池的化学组成

以下关于阳极 40、阴极 60 与隔板 50 的化学组成的电池组合物的描述适用于上述实施方案中所公开的代表性薄片电池 10。

在上述电池 10 中，阴极 60 包括二氧化锰和电解质，阳极 40 包括锌、胶凝剂和电解质。含水电解质包括 KOH 与氧化锌的常规混合物。阳极材料 40 可以为包含无汞（零加入汞）的锌合金粉末的胶凝混合物形式。换句话讲，电池具有的汞总含量为按重量计每一百万份的锌中小于约 100 份 (ppm)，优选按重量计每一百万份的锌中小于 50 份的汞。电池优选也不包含任何添加量的铅，因此基本上是无铅的，换句话讲，总铅含量小于阳极中锌总量的 30ppm，理想地小于 15ppm。这种混合物可典型地包含 KOH 电解质水溶液、胶凝剂（例如，以商品名 CARBOPOL C940 购自

Noveon (先前购自 B.F. Goodrich) 的丙烯酸共聚物) 和表面活性剂 (例如, 以商品名 GAFAC RA600 购自 Rhône Poulenc 的有机磷酸酯类表面活性剂)。给出这种混合物仅作为说明性的实例, 并不意味着是对本发明的限制。用于锌阳极的其它代表性胶凝剂公开于美国专利 4,563,404 中。

应用于本发明电池 10 的阴极 60 理想地为引入本发明以供参考的美国专利 6,207,322 B1 中所述类型的软阴极或半固体阴极。然而, 应当理解, 也可采用更常规的固体二氧化锰阴极, 例如, 具有的二氧化锰含量按所述阴极重量计介于约 87% 和 93% 之间。然而, 已经确定期望将柔软或半固体阴极应用于本发明中的薄片电池, 因为其容易进入阴极框架 70 之内的腔体 73b 成型。此外, 在本发明的粘接紧固的电池情况下, 优选这种柔软或半固体阴极, 因为已经发现在电池的使用寿命期间其可以保持与阴极集电器 80 的暴露表面紧密和均匀的接触。在本发明的粘接叠层电池 10 中, 不存在强的压缩力保持固体阴极与阴极集电器的紧密均匀接触, 并且这种接触过一段时间可能有所变松。因此软阴极或半固体阴极是优选的。

本文所用术语“半固体”旨在广泛地覆盖性质介于真实固体与真实液体中间的所有物理状态。因此, 术语半固体旨在包括 (例如, 但不作为限制) 具有通常与灰泥和糊剂相关的柔软结构及流变学性质的物理状态。本文所用半固体材料包括 (例如, 但不作为任何限制) 不像液体自由流动但通常需要外力以使材料通过导管的材料。术语半固体也旨在 (例如, 但不作为任何限制) 适用于可挤出且施加外压时可变形而不破裂的材料。

用于本发明薄片电池的理想半固体阴极 60 可具有如下引入本发明的美国专利 6,207,322 B1 中所述的性质及组成范围。

因此, 用于本发明电池 10 的半固体阴极 60 理想地包含二氧化锰, 其含量按所述阴极重量计小于 80%, 优选按重量计介于约 40% 和 80% 之间, 典型地介于约 45% 和 78% 之间, 更典型地按所述阴极重量计介于约 45% 和 70% 之间。包含二氧化锰的半固体阴极可为灰泥或糊剂形式或具有可测量粘度的高粘性材料。

软阴极 60 典型地包含 MnO<sub>2</sub> (EMD) (介于阴极的约 45% 和 78% 重量之间, 更典型地按所述阴极重量计介于约 45% 和 70% 之间)、炭黑

(Shawinigan 乙炔黑或更优选地石墨化炭黑如购自 Timcal, Belgium 的 MM 131 或 MM 179, 如 W09703133 所述, 或购自 Timcal, Belgium 的 PC 449 或 RE-118 或优级石墨 SCD 285-110) 和 KOH 电解质水溶液 (7 至 9 当量)。还任选地添加一些石墨粉末。有利的是, 炭黑含量按所述半固体阴极重量计优选介于约 0.5% 和 15% 之间。炭黑与石墨增加半固体阴极的导电性并提供内部网络以保持阴极为半固体状态。炭黑也用作电解质吸收剂, 并固定碱性电解质溶液使得自由流动的电解质不明显。石墨含量可介于阴极的约 1% 和 10% 重量之间并改善阴极导电性。本发明的半固体阴极还理想地包括含有氢氧化钾的电解质溶液。半固体阴极还可包括粘合剂如聚四氟乙烯, 其含量按所述阴极重量计理想地介于约 0 和 2% 之间。任选地, 可加入少于 2% 重量的粘土如购自 Southern Clay Products Company 的 Laponite RDS 粘土以调节稠度。

半固体阴极 60 可具有介于约 30% 和 70% 之间, 优选介于约 35% 和 70% 之间, 更优选介于约 40% 和 70% 之间的孔隙度。本文孔隙度是指由非固体材料, 即电解质 + 空气构成的阴极体积分数。半固体阴极 60 还可理想地具有高于常规使用的用于碱性电池的包含固体 MnO<sub>2</sub> 的阴极的电解质含量 (作为总阴极的重量百分比)。半固体阴极材料 60 可具有按总阴极材料重量计介于约 6% 和 18% 之间的 KOH 含量 (纯) 和按重量计介于约 9% 和 27% 之间的总水含量。本文和实施例中针对 KOH 所用术语 KOH(纯) 是用于计算用途的纯的无水 KOH 含量 (即, 不含水)。

阴极孔隙率可如下计算: 确定电解质、其它液体和夹带的空气占有的体积 (包括夹带在固体孔隙中的液体和空气的体积), 用该体积除以阴极的表观体积并乘以 100 (表观体积为容纳在样品的外部边界内的样品总体积)。在固体混合到阴极中之前, 阴极孔隙度可通过首先用常规的氮置换法得到每种固体的真实密度来方便计算。(每种固体的真实密度为固体样本重量除以其真实体积, 即固体样本表观体积减去被夹带空气占据的体积), 然后用混合到阴极中的各自固体重量除以其各自的真实密度以得到阴极中固体的真实体积。从总体上阴极的表观体积中减去固体的真实体积, 并用该差值除以阴极表观体积 × 100, 以得到孔隙度百分数。

电解二氧化锰典型地具有介于约 1 和 100 微米之间，理想地介于约 20 和 60 微米之间的平均粒度。石墨典型地为天然、人造或膨胀石墨或其混合物的形式。可采用通过极度热处理或者通过掺杂元素如硼而生成的特殊的耐氧化石墨。石墨也可包括单独或与天然、人造或膨胀石墨混合的石墨类碳纳米纤维。这种阴极混合物旨在为说明性的，并不意味着是对本发明的限制。

阳极材料 40 包括：62% 至 72% 重量的锌合金粉末（99.9% 重量的锌包含 200 至 500ppm 的铟作为合金材料和镀材以及 150 至 500ppm 的铋作为合金）、包含 38% 重量 KOH 和约 2% 重量 ZnO 的 KOH 水溶液、以商品名“CARBOPOL C940”购自 Noveon 的交联丙烯酸聚合物胶凝剂（例如，0.5% 至 2% 重量），以及任选地以商品名“Waterlock A-221”购自 Grain Processing Co. 的接枝到淀粉主链上的水解的聚丙烯腈（介于 0.01% 和 0.5% 重量之间）、有机磷酸酯表面活性剂 RA-600 或以商品名 RM-510 购自 Rhone-Poulenc 的二壬基酚磷酸酯表面活性剂（介于 10 和 100ppm 之间）。本文所用术语锌应该理解为包括含有非常高浓度锌的锌合金粉末，例如按重量计至少 99.0% 的锌。这种锌合金材料与纯锌的电化学功能基本相同。

对于本发明薄片碱性电池 10 的阳极 40，锌粉末的中值平均粒度理想地介于约 1 和 350 微米之间，理想地介于约 1 和 250 微米之间，优选介于约 20 和 250 微米之间。典型地，锌粉末可以具有约 150 微米的中值平均粒度。阳极 40 中的锌粒可以为针状或球形形状。阳极中锌的堆密度介于每立方厘米阳极约 1.75 和 2.2 克锌之间。阳极中电解质水溶液的体积百分数按阳极体积计优选介于约 69.2% 和 75.5% 之间。

可按常规方式平衡电池 10，使得 EMD 的毫安-小时容量（基于 410 毫安-小时/克 EMD）除以锌的毫安-小时容量（基于 820 毫安-小时/克 锌）得到的值约为 1。然而，通过平衡电池，使阴极过剩，可以减小深度放电时的膨胀。因此，电池 10 被平衡使得 EMD 的总理论容量除以锌的总理论容量介于约 1.03 和 1.10 之间，理想地介于约 1.05 和 1.08 之间，优选约 1.07 以减弱电池膨胀。

#### 测试电池实施例 1

制作如图 1 至 3 所示的方形构造的测试电池 10。测试电池 10 具有 38.1mm (1.5 英寸) 的长度、38.1mm (1.5 英寸) 的宽度以及 2.8mm 的总厚度。阳极集电器 20 为铜，而阴极集电器 80 为镍。电池 10 在没有贴到电池外表面上的任何标签 200 的情况下进行测试。阳极 40 和阴极 60 具有以下组成。

<u>阳极组成:</u>	<u>重量 (%)</u>
锌 <sup>1</sup>	69.9
表面活性剂 <sup>2</sup>	0.12
溶液 (RM 510)	
电解质 <sup>3</sup> (9 当量 KOH)	<u>29.98</u> 100.0

注:

1. 锌粒具有约 150 微米的中值平均粒度，合金化并镀以铜至总铜含量约 200 ppm。
2. 得自 Rhône Poulen 的有机磷酸酯类表面活性剂溶液 RM 510，在 H<sub>2</sub>O 中按重量计 3%。
3. 电解质溶液包含总含量为电解质溶液的约 1.5% 重量的胶凝剂 Waterlock A221 与 Carbopol C940 和约 2% 重量的 ZnO。

软(半固体) 阴极组成 #1:

	<u>重量 (%)</u>
MnO <sub>2</sub> (EMD) (得自 Kerr McGee 的 Trona D) Kerr McGee	63.0
碳 (Shawinigan 乙炔黑 50% 压缩)	5.0
石墨 <sup>1</sup>	

(Grafmax MP12 du  
天然石墨) 2.0

电解质 (9 当量 KOH)	$\frac{30.0}{100.0}$
-------------------	----------------------

注:

1. Grafmax MP12 du 天然石墨购自 Nacional DeGrafite.

阳极塑料框架由 HIPS(高抗冲聚苯乙烯)塑性材料组成并具有约 0.76mm 的厚度。阴极塑料框架由 HIPS 塑性材料组成并具有约 1.52mm 的厚度。隔板 50 包括层压至玻璃纸薄膜的聚乙烯醇纤维非织造材料片。阴极含有 1.61 克 MnO<sub>2</sub>。阳极、阴极、电解质和隔板占电池外部体积的约 37%。

电池以在电力需求范围内给出电池性能指示的以下方式进行放电。

新电池 10 首先以 500 毫瓦 (454 毫安) 的消耗功率放电至约 0.6 伏的截止电压。测量容量为 37.1 毫瓦小时。将该电池放置 1 小时，然后将同一电池以 250 毫瓦 (227 毫安) 的速率放电至 0.6 伏的截止电压。这次消耗的测量增加容量为 100.4 毫瓦小时。将该电池放置 1 小时，然后将同一电池以 100 毫瓦 (90.9 毫安) 的速率放电至 0.6 伏的截止电压。这次消耗的测量增加容量为 90.19 毫瓦小时。然后将同一电池以 15 毫瓦、10 毫瓦和 5 毫瓦逐渐放电至 0.6 伏的截止电压，每次放电之间有 1 小时的放置期。最后三次放电的增加容量分别为 30.99、106.28 和 8.87 毫瓦小时。

放电测试结束后，检查电池的膨胀和渗漏。经测定，电池总厚度膨胀约 10%，即从约 2.8mm 的厚度膨胀至 3.1mm。不存在可识别的电解质渗漏。

测试电池实施例 2

含有镁阳极集电器片

制作如图 1 至 3 所示的方形构型的测试电池 10。测试电池 10 具有 38.1mm(1.5 英寸) 的长度和 38.1mm(1.5 英寸) 的宽度。采用图 4A

所示的阳极组件 30A 构型使用镁箔作为阳极集电器片 20 构造电池。采用镁箔集电器 20 的完整阳极组件 30A 示于图 10B 中。镁箔 20 为 0.25mm(0.01in) 厚且具有 99.9% 的纯度（金属主成分）。阴极集电器片 80 为镍。

将镁阳极集电器片 20 固定并密封到高抗冲聚苯乙烯(HIPS)塑料框架 30 的背面（图 4A 和 7B），0.76mm(0.030in)厚和 6.35mm(0.25in)宽。镁阳极集电器片 20 通过采用分级密封固定，所述分级密封由邻近框架外边缘的结构粘合剂带 20a（购自 3M 的 Scotch-Weld 2216 环氧粘合剂）和邻近框架的密封剂材料带 20b（购自 Harbin Jinxin Company, China 的 J-43 密封剂）组成，如图 4A 和 7B 所示。在组合之前，高抗冲聚苯乙烯(HIPS)塑料框架 30 的背面用硅硬质合金研磨剂轻轻打磨并电晕处理。然后将具有实施例 1 中所述组成的 1.67g 阳极材料 40 糊到框架 30 内的内部空间 33b 内（图 4A）。将隔板 50 放置在框架 30 内边缘上的凹陷架 36 上，隔板 50 由用粘合剂粘结到包括聚乙烯醇纤维的非织造层上的玻璃纸组成，非织造侧放置在凹陷架上。然后向接触凹陷架 36 的隔板 50 施加热量和压力，以获得隔板与塑料框架 30 之间的粘结。完整的阳极组件最佳地示于图 7B 中。

阴极组件 70A (图 4B) 以类似的方式由 1.52mm(0.060in) 厚且 3.175mm(0.125in) 宽的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)阴极框架 70 和由 0.15mm(0.006in) 厚的酸蚀镍箔组成的阴极集电器片 80 制成。酸蚀镍集电器片 80 通过采用分级密封用粘合剂粘结到框架 70 的背面上，所述分级密封由邻近框架外边缘 73a 的结构粘合剂带 70a（购自 3M 的 Scotch-Weld 2216 环氧粘合剂）和邻近框架内边缘 77 的密封剂材料带 20b（购自 Harbin Jinxin Company, China 的 J-43 密封剂）组成。在组合之前，塑料框架 70 的背面用硅硬质合金研磨剂轻轻打磨并电晕处理。然后用导电性碳基涂层（购自 Acheson 的 Electrodag 109B）涂布蚀刻镍集电器片 80 的内表面。

制作以下组成的软（半固体）阴极：

软(半固体) 阴极组成 #2:

重量 (%)

MnO <sub>2</sub> (EMD)	
(来自 Kerr McGee 的 Trona D)	55.0
碳	6.1
(购自 Timcal Belgium 的 MM131 石墨化炭黑)	
电解质	
(9 当量 KOH)	<u>38.9</u>
	100.0

将 3.640g 这种软阴极糊到框架 70 内的内部空间 73b 内。

然后将图 4A 中的阳极组件 30A (完整地示于图 7B 中) 用粘合剂固定到阴极组件 70A (图 4B) 上, 所述固定通过施用溶剂基粘合剂 (购自 IPS Corp. 的 Weld-On 4807) 至高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 框架 30 和 70 的两个自由表面上, 从而形成单一层压电池。

组合后, 电池的 OCV 测量为 1.558V。然后将电池于 60°C 下存储。

于该温度下存放 40 天后检查表明, 在已固定并密封至塑料框架 30 背面上的镁集电器片 20 处没有渗漏或分层。(电池在 60°C 下存放约 40 天估计相当于在环境温度 (22°C) 下存放约 1 至 2 年。)

与阳极集电器中不包含密封金属的实施例 1 中新电池相比, 包括用于阳极集电器的镁片密封金属的实施例 2 中电池在 60°C 下可至少多存放两周时间 (在从阳极集电器 20 与塑料阳极框架 30 之间形成的接头处检测到任何电解质渗漏之前)。

### 测试电池实施例 3

#### 含有锆阳极集电器片

制作如测试电池实施例 2 中所述的电池, 但使用 0.25mm(0.01 英寸) 厚的锆箔 (99.5% 金属主成分) 替代实施例 2 中的镁箔作为阳极集电器片 20。电池用 1.68g 的阳极材料 40 和 3.131g 的软阴极 60 组合。所有其它电池组件与实施例 2 中所述相同。

组合后, 电池的 OCV 测量为 1.556V。然后将电池于 60°C 下存储。

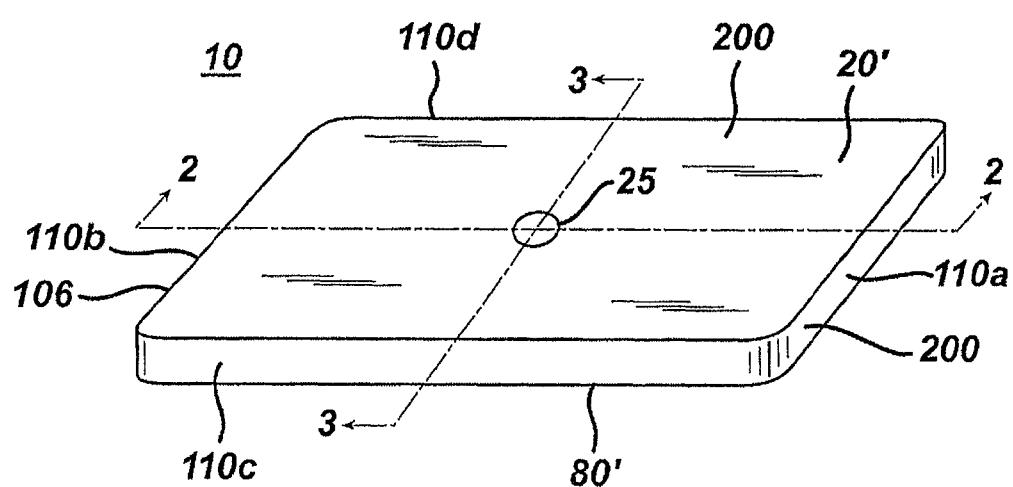
于该温度下存放 40 天后检查表明，在已固定并密封至高抗冲聚苯乙烯(HIPS)塑料框架 30 背面上的铝集电器片 20 处没有渗漏或分层。（电池在 60°C 下存放约 40 天估计相当于在环境温度（22°C）下存放约 1 至 2 年。）

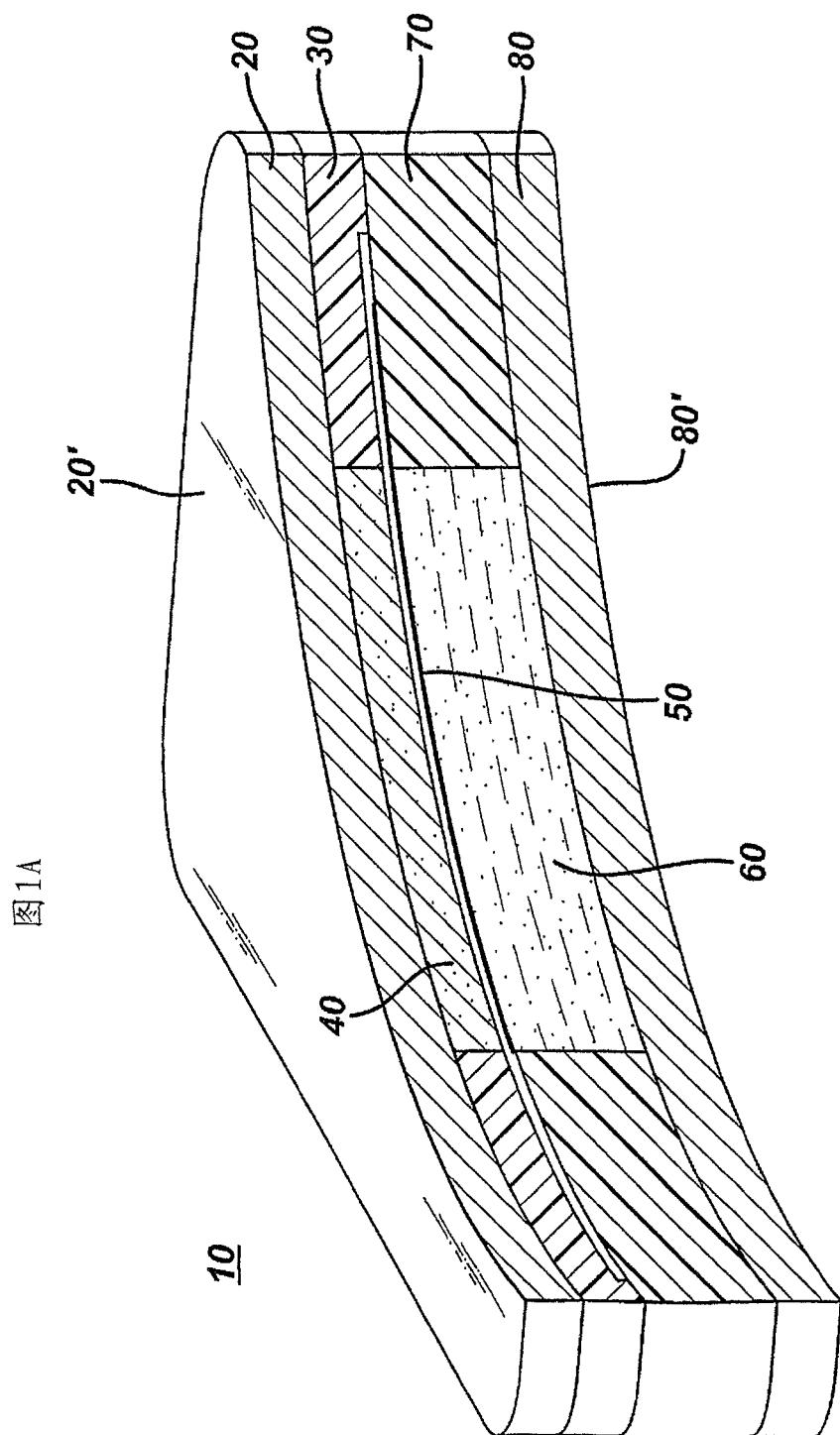
与阳极集电器中不包含密封金属的实施例 1 中新电池相比，包括用于阳极集电器的铝片密封金属的该实施例 3 中电池在 60°C 下可至少多存放两周时间（在从阳极集电器 20 与塑料阳极框架 30 之间形成的接头处检测到任何电解质渗漏之前）。

利用本文公开的设计原理，可构造非常大面积的薄碱性电池，例如大约 21.6cm x 27.9cm 或 603cm<sup>2</sup>(8.5in x 11in 或 93.5 in<sup>2</sup>)或更大。涉及更复杂框架设计的本发明其它实施方案也属于本发明范围内。例如，薄片电池也可构造为在框架内具有内部分割件或肋，从而将阳极框架或阴极框架的内部细分成为多个个体积。通过用粘合剂、分级密封（并列型排列的密封剂涂层和粘合剂涂层）或密封剂加铆钉将这些内部肋连接到端板上，总电池结构可被机械加固以给予更大的硬度及抗挠曲性。该特征将对具有大面积的电池尤其有益，其为最外面的周边密封由于剪切或剥离造成的失效提供额外保护，所述剪切或剥离由电池封套的弯曲或扭曲造成。

尽管本发明的优选实施方案已针对具体实施方案进行了描述，但应当理解其它实施方案也是可能的并在本权利要求书的范围内。

图1





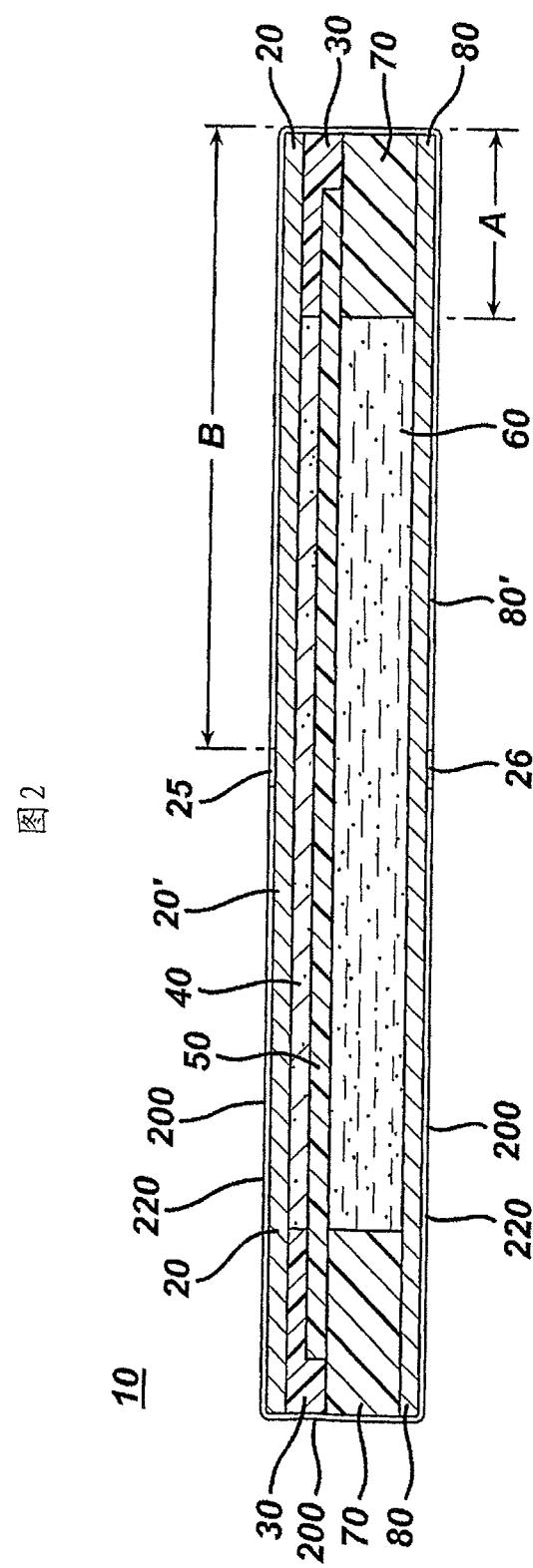


图 3

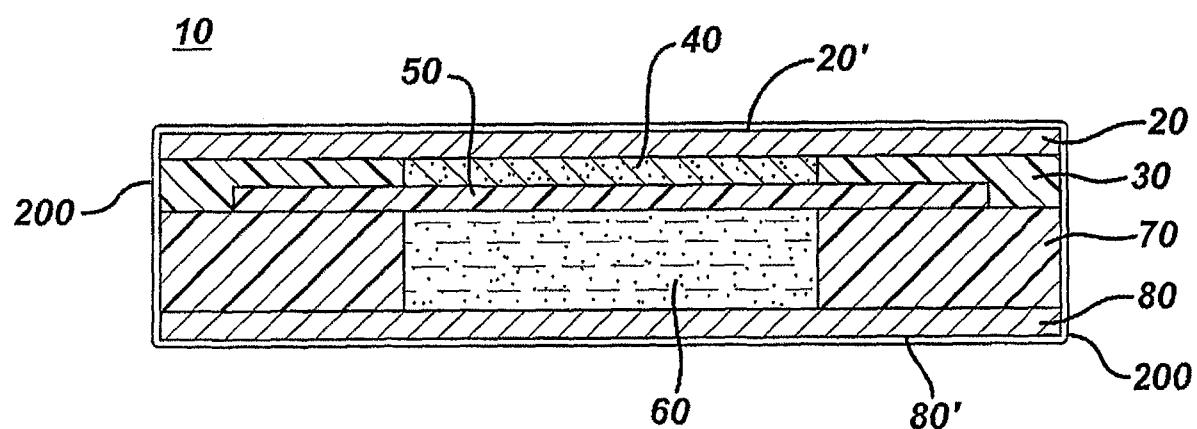


图 4A

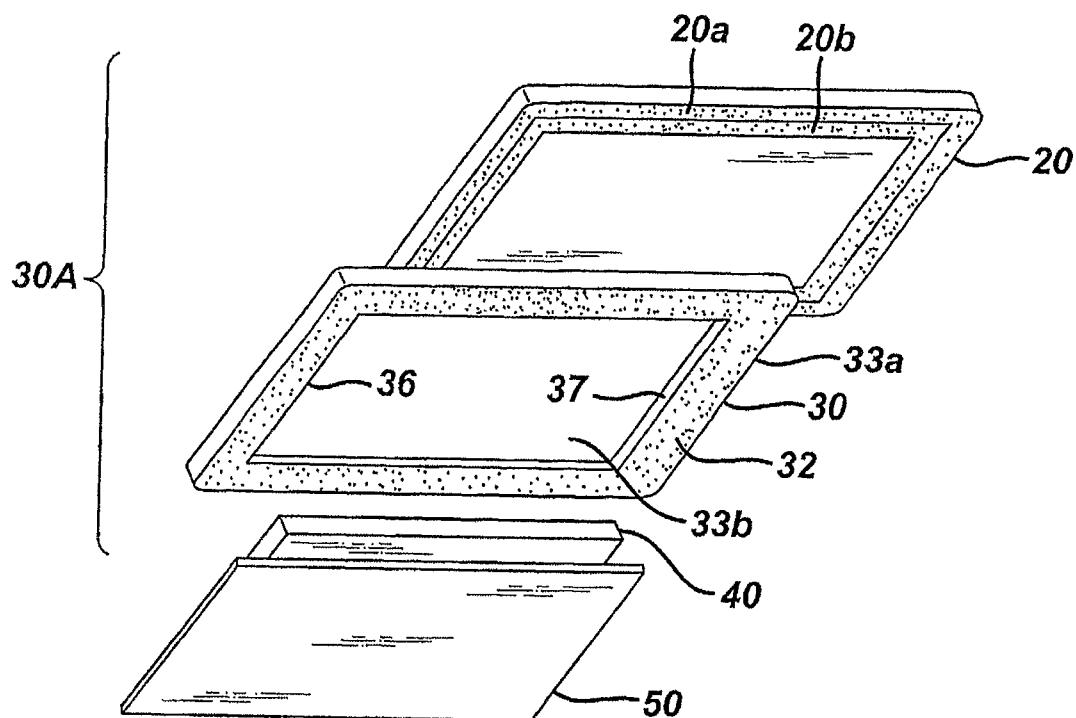
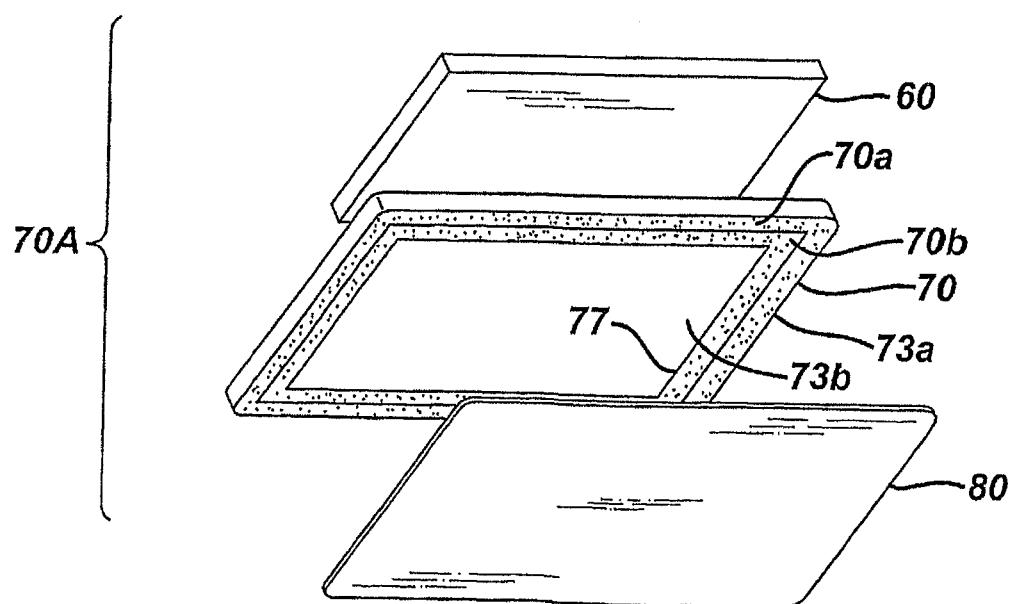
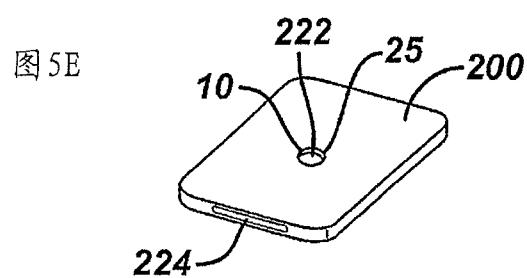
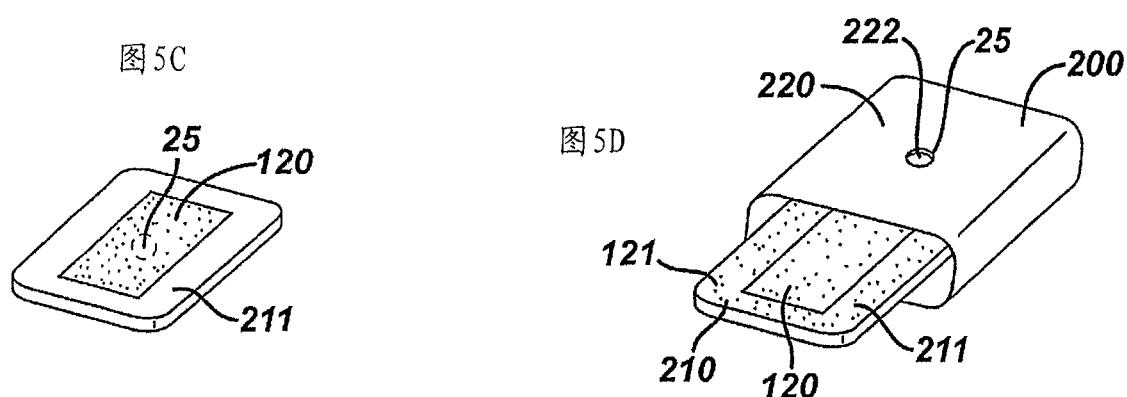
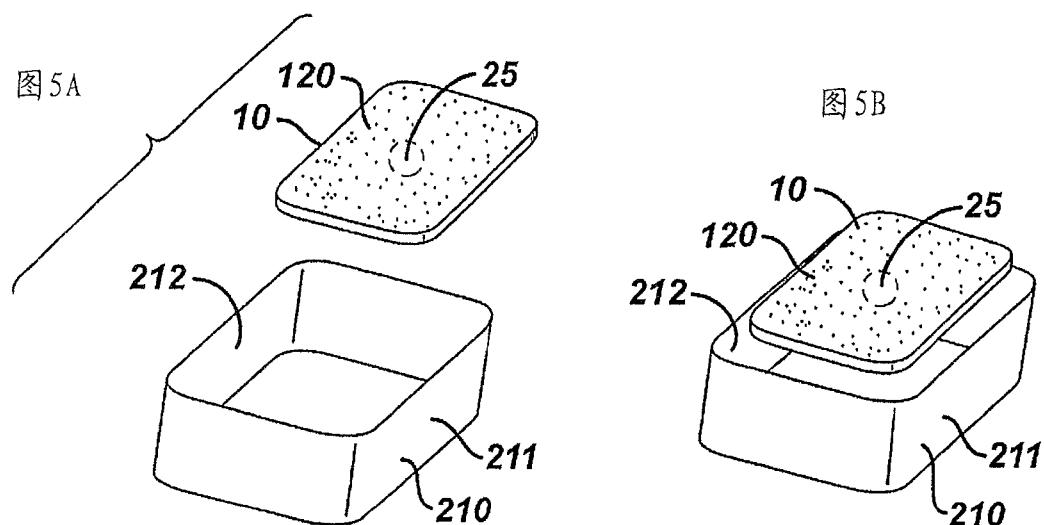


图 4B





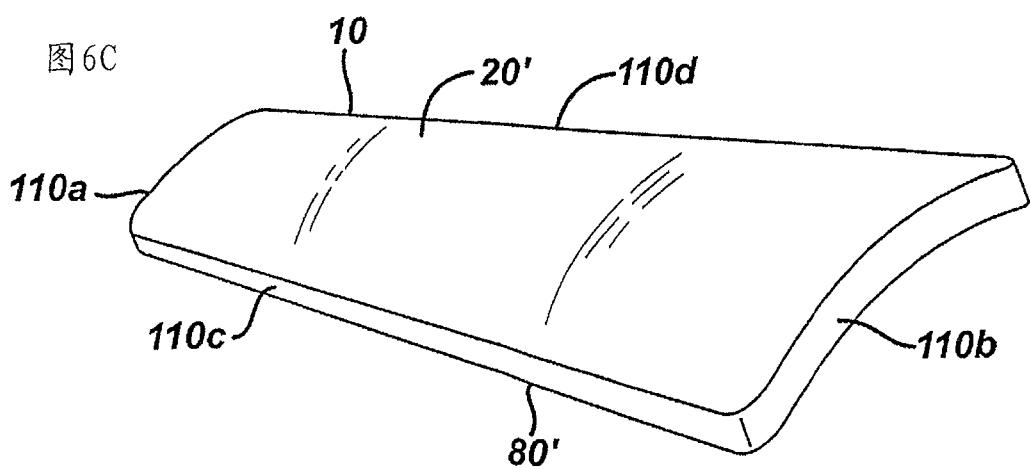
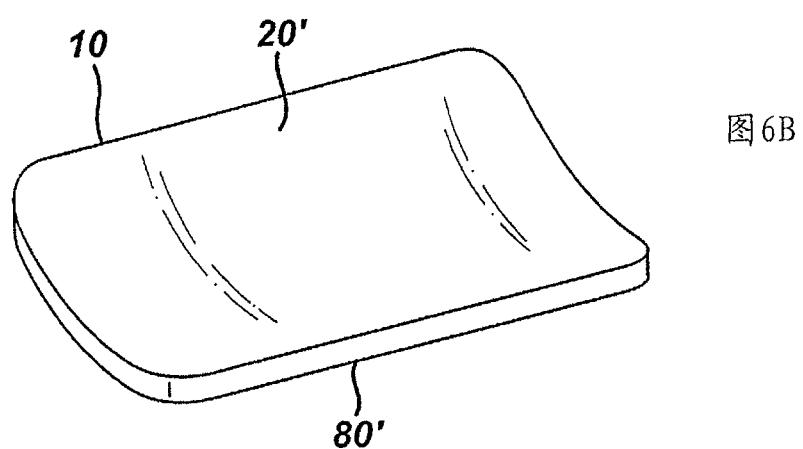
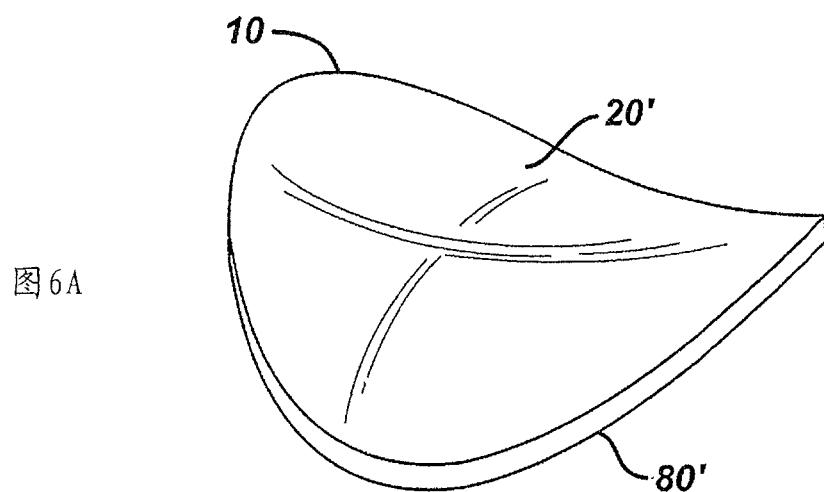


图 7A

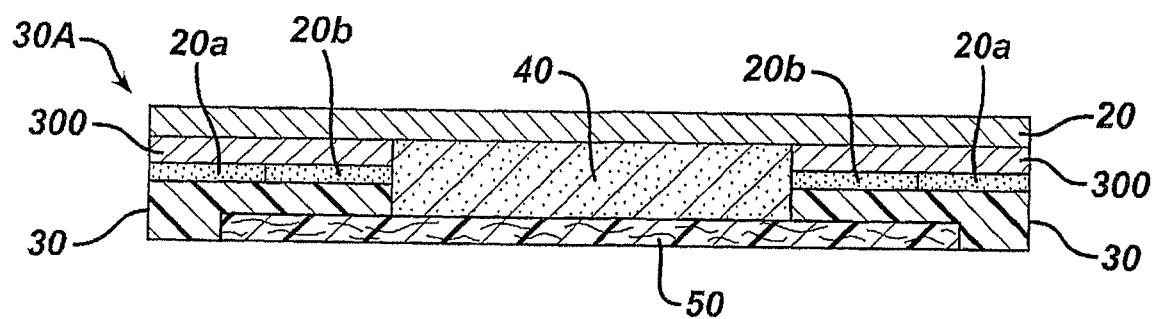


图 7B

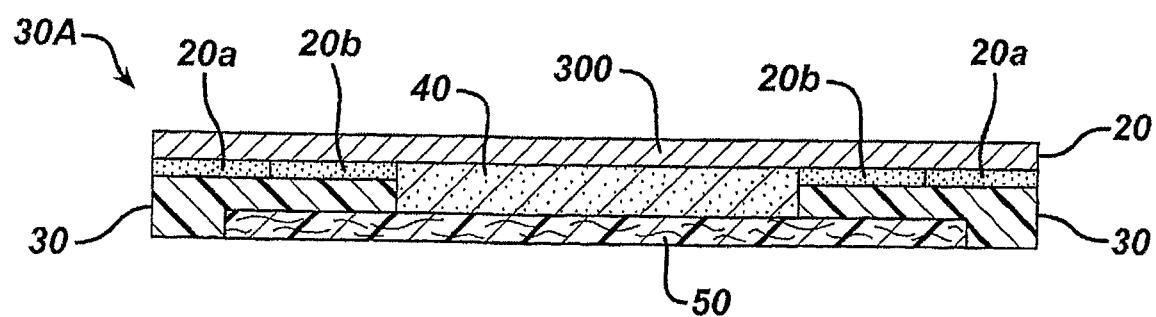


图 7C

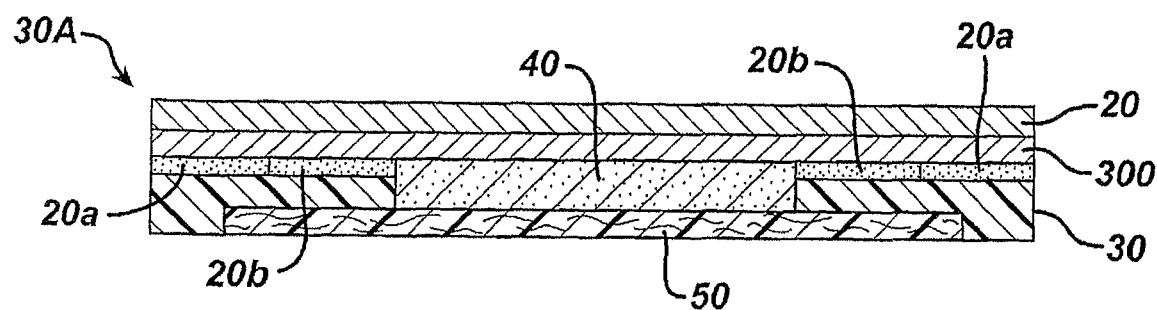


图 7D

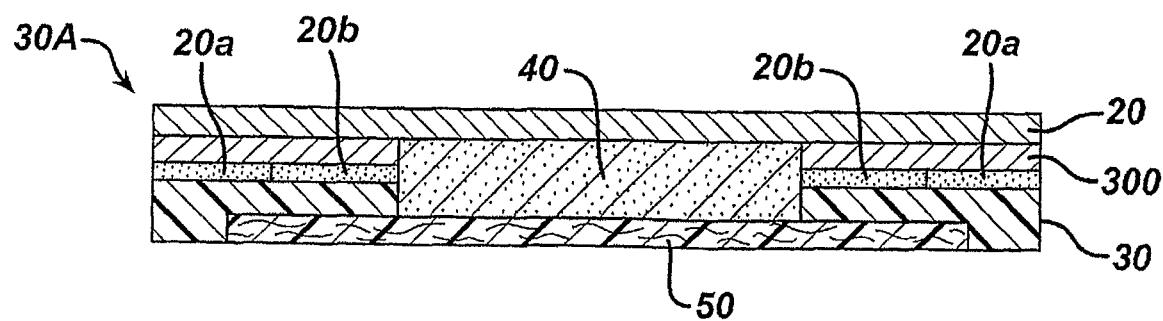


图7E

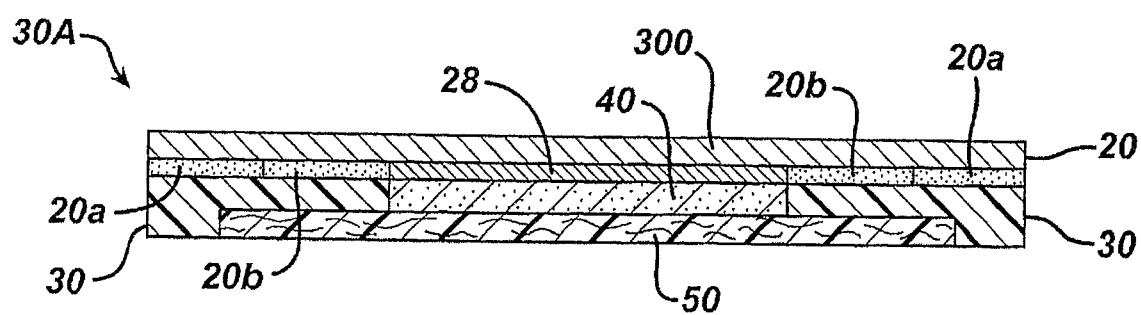


图7F

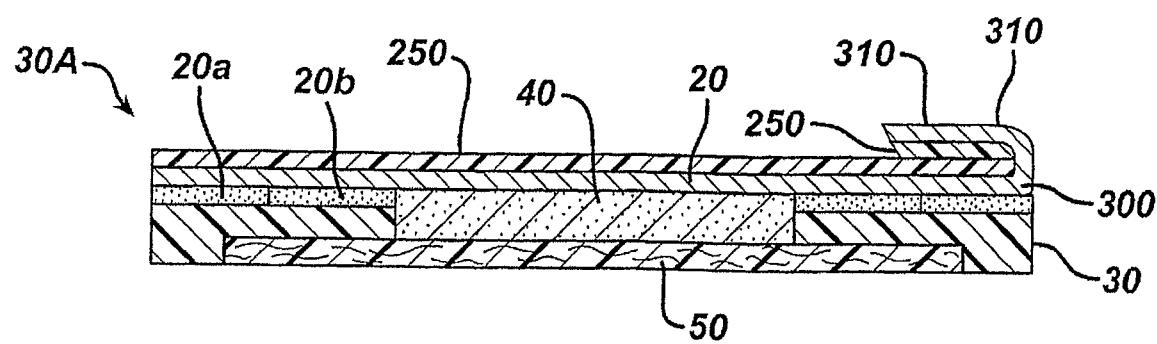


图7G

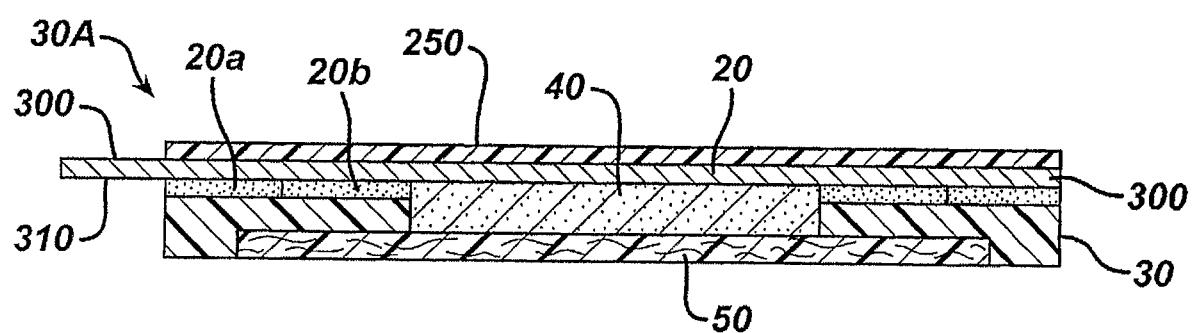
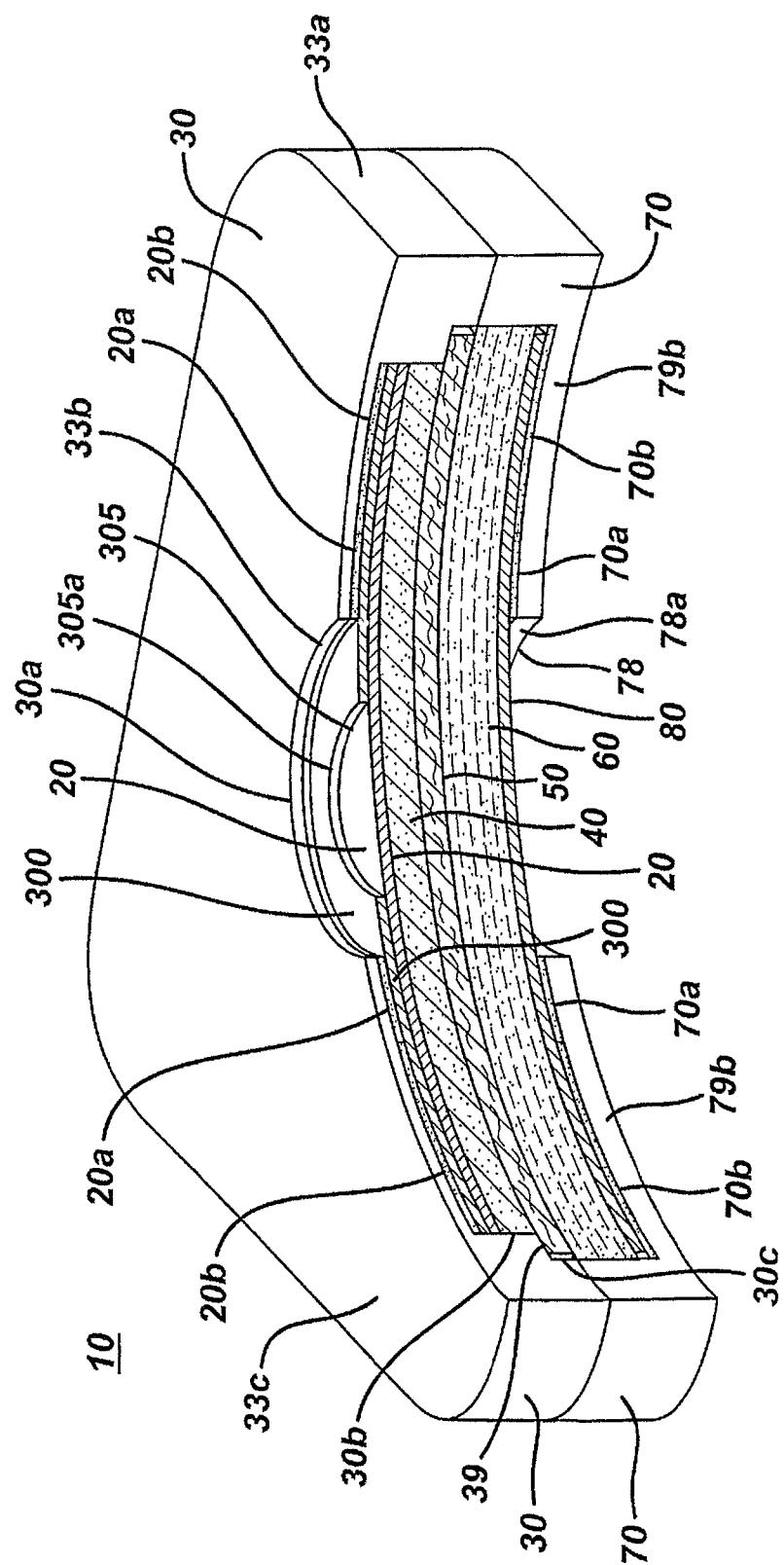


图8



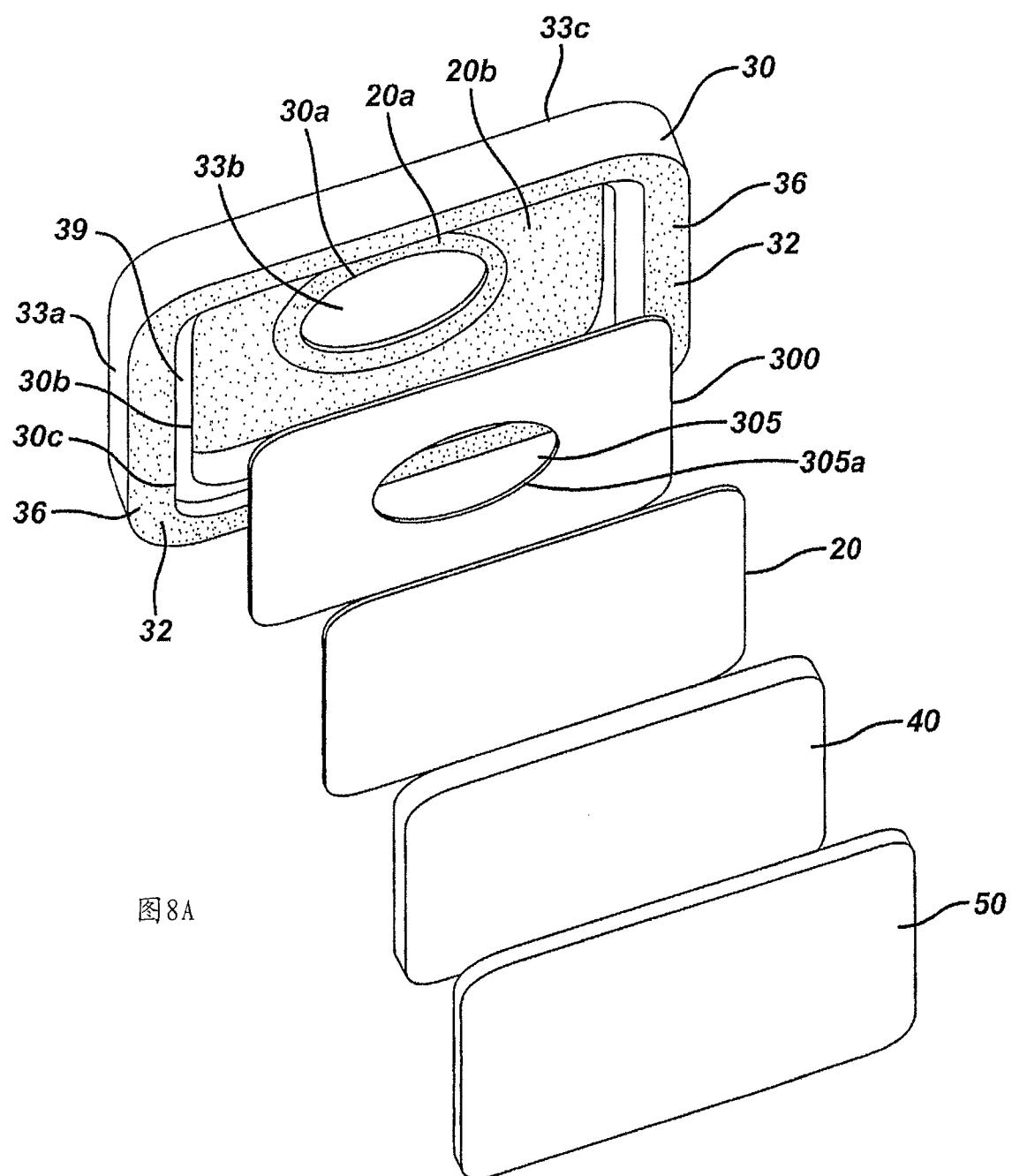
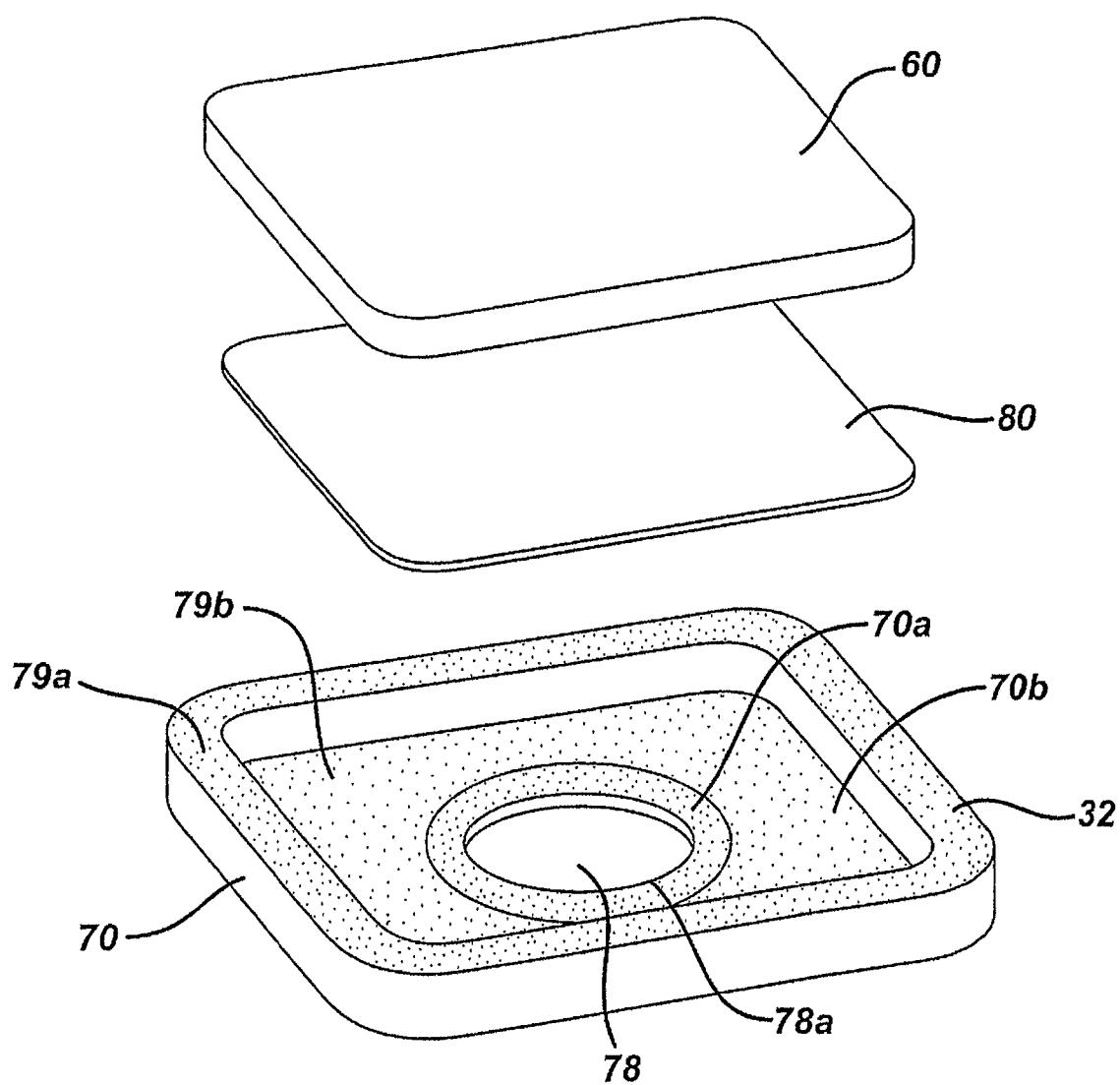


图8A

图 8B



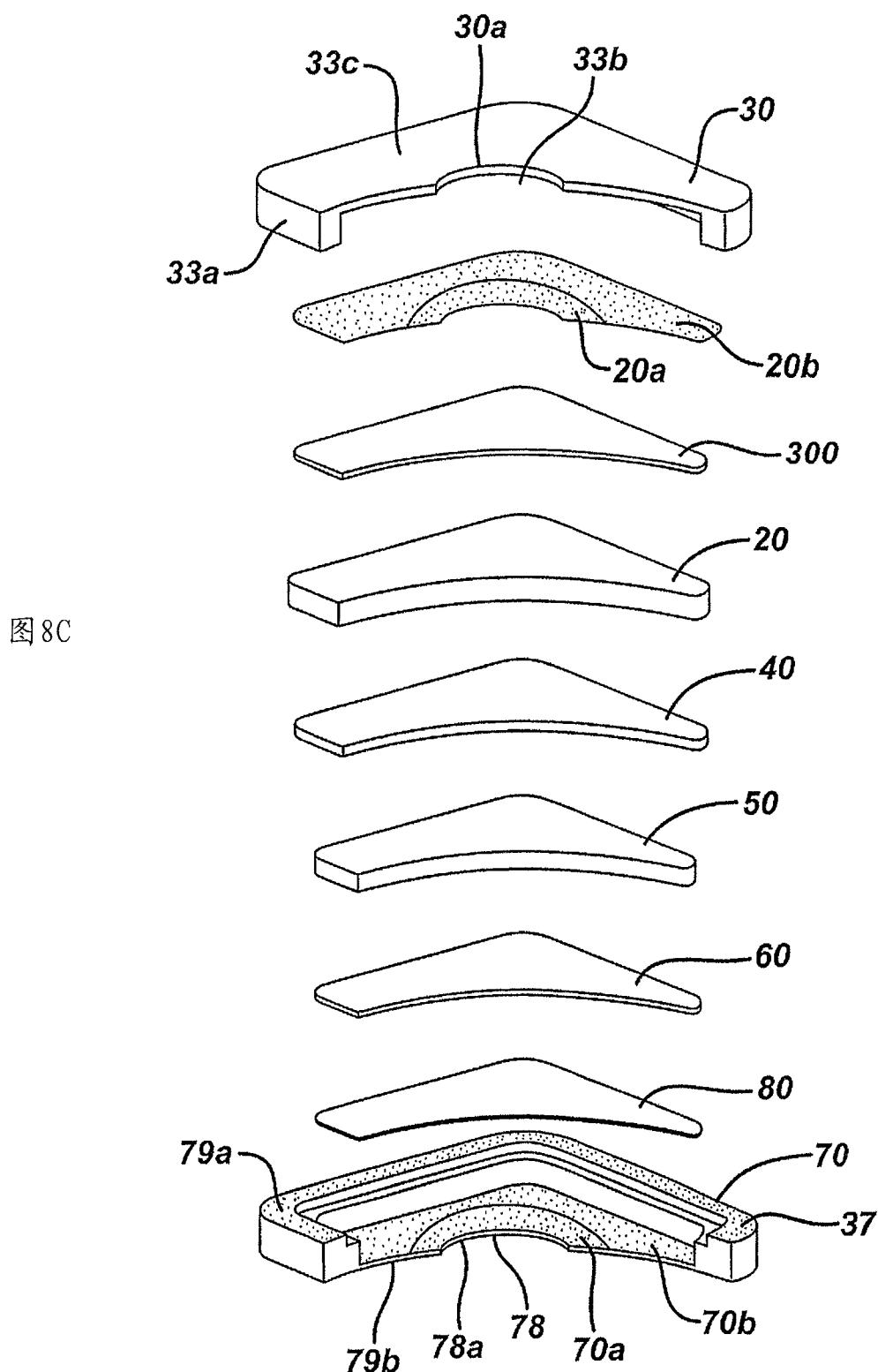


图8C

图 9A

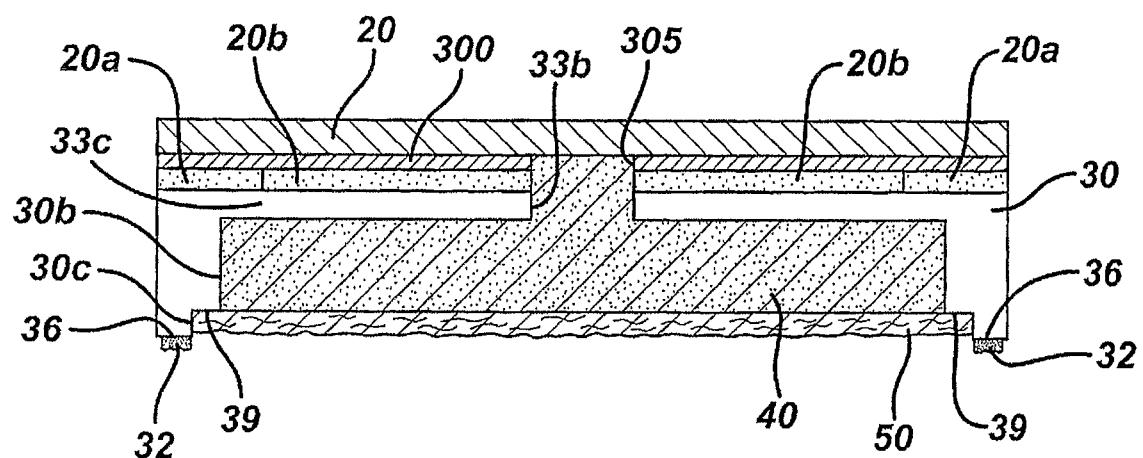


图 9B

