

公告本

申請日期	91.6.17
案 號	91113181
類 別	H01M 10/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

557592

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	用於電化學電池之鋅陽極
	英 文	ZINC ANODE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS
二、發明人	姓 名	(1)李琳風 Lin-Feng Li (2)丹·恩古耶 Dan Nguyen
	國 籍	美 國 USA
三、申請人	住、居所	(1)美國紐約州克勞頓·席尼克大道23A號 23-A Scenic Drive, Croton, NY 10520, USA (2)美國紐約州伯隆克斯·大學街2340號 2340 University Ave., Bronx, NY 10468, USA
	姓 名 (名稱)	美商·伊維歐尼克斯公司 EVIONYX, INC.
	國 籍	美 國 USA
	住、居所 (事務所)	美國紐約州艾斯福德·行政大道85號 85 EXECUTIVE BOULEVARD, ELMSFORD, NY 10523, USA
	代 表 人 姓 名	法蘭克 P. 麥克摩羅 FRANK P. McMORROW

裝

訂

線

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

B6

美國(地區) 申請專利, 申請日期: 2001,06,15 案號: 60/298,537, ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：_____，寄存日期：_____，寄存號碼：_____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明範疇

本發明係關於電化學電池用鋅陽極，特別係關於防蝕陽極材料。

先前技藝說明

鋅及鋅合金多年來用於電化學電池作為活性材料，包括鋅空氣、鋅-銀、鋅-錳、鋅鎳、鋅鹵化物及其它電池系統。鋅由於能量密度相當高以及自然蘊藏量豐富，故鋅用於多種用途為佳。但有關以鋅為主之電化學電池之一種相關問題係有關自我放電，通常當電池自我放電時由系統產生氫氣。此種效應於多種電池系統通稱為陽極腐蝕，對電極使用壽命有害，原因在於鋅被耗用於製造無用的氫氣而非耗用於產生能量。進一步，此種氣體逸出將增加電池內部壓力，結果導致電解液的滲漏。

先前曾經嘗試採用含汞鋅合金來抑制作為陽極活性材料之鋅粉可能的腐蝕。某些含汞鋅可有效維持具有此種陽極之電池可接受的儲存性質。但由於環保關係，近年來要求減少陽極鋅合金粉末中的汞含量，而有包括非汞齊之不含汞鋅合金粉末之電池上市。

典型辦法包括攪混鈹、鋁、鈣、銦、錫及其它材料來提供防蝕性質以及抑制因鋅粉腐蝕造成氣體的產生。如此此種鋅合金粉末構成不含汞鹼性電池之展望性陽極鋅材料。但經常各種合金組成分於電池長時間儲存期間仍然導致放出顯著量的氫氣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

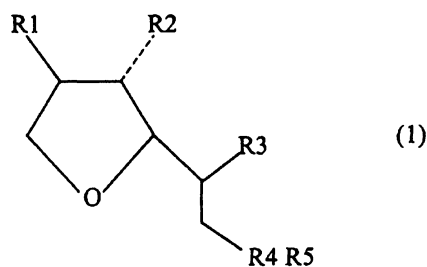
五、發明說明 (2)

也曾經嘗試其它辦法來改變陽極材料，經由使用某些聚合物或界面活性劑或另外採用電解液對陽極做表面處理，但大部分通常皆獲得類似結果。換言之，雖然腐蝕減少為可能，但此種腐蝕系統缺乏放電能力。

如此希望提供一種防蝕鋅陽極材料，同時維持適當放電能力，特別以高速率放電之放電能力。

發明概述

前文討論及其它先前技藝之問題及缺點可藉由數種組成物改善或克服，其中鋅材料以抑制劑塗覆。抑制劑化合物通常包含一種界面活性劑其具有通式：



其中 R1、R2、R3 可相同或相異，各自係選自 OH 及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自 H、F 以及脂肪族基例如 CH_3 或 CH_3CH_2 (例如 $(OCH_2CH_2)_nOH$) 組成的組群，其中 n 為 1 至約 10000；

R4 係選自單鍵、OH 及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自 H、F 以及脂肪族基例如 CH_3 或 CH_3CH_2 (例如 $(OCH_2CH_2)_nOH$) 組成的組群，其中 n 為 1 至約 10000；以及

R5 係選自 OR6 及 OOCR6 組成的組群其中 R6 為脂肪族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

基。

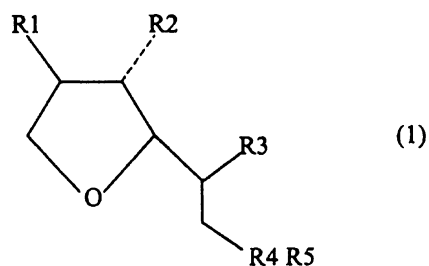
前文討論及其它本發明之特色及優點對熟諳技藝人士由後文詳細說明及附圖將更為彰顯及明瞭。

圖式之簡要說明

第1圖為使用不同陽極材料之各種電化學電池之放電能力資料代表圖，該等陽極材料包括鋅材料含有如此處所述之抑制劑化合物。

具體實施例之詳細說明

用於以鋅為主之電極材料之抑制劑化合物通常包含下式以山梨聚糖為主之化合物：



式(1)中， R_1 、 R_2 、 R_3 可相同或相異，各自係選自OH及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自H、F以及脂肪族基例如 CH_3 或 CH_3CH_2 (例如 $(OCH_2CH_2)_nOH$)組成的組群，其中 n (後文 n_{R1} 、 n_{R2} 、 n_{R3})數值各別為1至約10000。 R_4 係選自單鍵、OH及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自H、F以及脂肪族基例如 CH_3 或 CH_3CH_2 (例如 $(OCH_2CH_2)_nOH$)組成的組群，其中 n (後文 n_{R4})為1至約10000。較佳具體實施例中， n_{R1} 、 n_{R2} 、 n_{R3} 及 n_{R4} 之和小於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (4)

約10000，更好小於約1000及最好小於約200。又R5通常為酯化合物或醚化合物，選自-OR6及-OOCR6組成的組群，其中R6為脂肪族基。

用作為抑制劑化合物之通式(1)化合物例如包括但非限於：聚氧伸乙基山梨聚糖脂肪酸酯類例如聚氧伸乙基山梨聚糖一月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖一棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖一硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖一油酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖三油酸酯以及聚氧伸乙基山梨聚糖三硬脂酸酯；以及：山梨聚糖脂肪酸酯類如山梨聚糖一月桂酸酯、山梨聚糖一棕櫚酸酯、山梨聚糖一硬脂酸酯、山梨聚糖一油酸酯、山梨聚糖三油酸酯以及山梨聚糖三硬脂酸酯。但熟諳技藝人士了解可使用其它通式(1)之以山梨聚糖為主之化合物。進一步可採用式(1)抑制性化合物之各種組合。

抑制劑化合物可以多種方式攪混於鋅或鋅合金陽極材料、或基於此種鋅陽極材料之電化學電池。例如抑制劑化合物可添加至電解液，電解液可使用鋅材料膠凝且混合鋅材料。另外，抑制劑化合物可直接添加至鋅陽極材料。例如抑制劑化合物可溶解於適當溶劑如丙酮或水而形成稀釋溶液。鋅材料可浸泡於溶液，隨後於室溫或於升高溫度例如50°C蒸發去除溶劑。另外，經稀釋之抑制劑化合物溶液可噴霧於鋅材料上。進一步鋅材料可與抑制劑化合物溶液一起滾轉及隨後乾燥。無論採用何種方法，抑制劑化合物較好均勻分散於鋅材料而提供均一防蝕性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (5)

抑制劑化合物之提供量係足夠抑制或實質上防止陽極腐蝕的出現。通常相對於鋅材料重量，採用約每百萬份一份(ppm)至約5%數量，較好約50 ppm至約2000 ppm及更好約50 ppm至約200 ppm。熟諳技藝人士需了解實際需要之抑制劑化合物數量可由眾所周知之方法決定。

鋅材料包含鋅金屬。鋅也可與各種組成分合金化，合金化組成分包括但非限於鈹、鈣、鎂、鋁、鋰、銦、鉛、汞、鎳、錫、鎘、鍍、銻、硒、鉍或包含前述至少一種組成分之組合。金屬組成分可呈箔、粉末、粉塵、顆粒、薄片、針、丸粒、纖維或其它粒子形式提供。

塗覆以抑制劑化合物之鋅材料可呈乾燥材料換言之不含電解液使用。此種材料可用於例如電化學電池系統，此處電解液係與鋅材料分開獨立提供。

另外，鋅材料可攪混電解液例如攪混電解液形成鋅糊。適當電解液材料包括離子傳導性材料，俾允許金屬陽極與陰極間做離子傳導。離子傳導量之電解液提供於陽極材料。電解液通常包含離子傳導材料例如KOH、NaOH、LiOH、其它材料或包含至少一種前述電解液介質的組合。特別電解液包含水性電解液，其濃度為約5%至約55%離子傳導性材料，較好約10%至約55%及更好約35%至約45%離子傳導性材料。

也可使用足量膠凝劑來提供糊膏之預定稠度。膠凝劑(以不含鋅材料之總電解液為基準)之百分比通常為約0.2%至約20%，較好約1%至約10%及更好約1%至約5%。膠凝劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

錄

五、發明說明 (6)

可為交聯聚丙烯酸(PAA)例如卡博普(Carbopol)族交聯聚丙烯酸(例如卡博普675、卡博普940)得自古利敘(Goodrich)企業，北卡羅萊那州夏洛特、以及聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之鉀及鈉鹽；羧甲基纖維素鈉鹽(CMC)例如得自亞利敘(Aldrich)化學公司，威斯康辛州密爾瓦基；羥丙基甲基纖維素；聚乙烯醇(PVA)；聚(環氧乙烷)(PEO)；聚丁基乙烯醇(PBVA)；天然樹膠；聚凝膠(Polygel)4P(得自西革瑪亞利敘公司)；接枝澱粉例如華特洛克(Waterlock)A221得自穀物處理公司愛荷華州馬司卡丁；包含至少一種前述膠凝劑的組合；等。

又鋅糊包括鋅氧化物通常係用於讓材料產生氣體進一步減少。鋅氧化物可含括於電解液或含括於鋅或鋅合金材料。

現在舉非限制性實例說明本發明。

實例

具有抑制劑化合物具體實施例之鋅材料製備如後。

提供鋅合金具如下檢定分析數值：

102 ppm Bi
200 ppm In
99 ppm Al
33 ppm Pb(無法避免的雜質)
2 ppm Fe(無法避免的雜質)
5 ppm Cu(無法避免的雜質)
1 ppm Cd(無法避免的雜質)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (7)

鋅合金又具有粒徑分布如後：

+425微米	0%
+250微米	23%
+150微米	37%
+106微米	24%
+75微米	15%
-75微米	2%

鋅合金與包含聚氧伸乙基(20)山梨聚糖一油酸酯於水之1%抑制劑化合物溶液共同滾轉。滾轉後混合物於50℃乾燥直到全部溶劑皆蒸發去除為止。總計，以鋅合金之重量為基準，提供約0.01 wt.%抑制劑化合物(不含溶劑)來塗覆鋅合金。

氣體產生試驗之進行方式係以5克鋅材料攪混抑制劑化合物含10毫升40%以氧化鋅飽和之氫氧化鉀溶液。試驗證實攪混抑制劑化合物之陽極材料於50℃經一個月後不會產生氣體。進一步於70℃，氣體產生試驗證實攪混抑制劑化合物之陽極材料每日放出氣體少於約3至約4微升經歷7日。

為了證實以攪混抑制劑化合物之陽極材料形成的電化學電池之放電能力，採用陽極材料組合電解液材料構成電池。電解液材料包含約1.8%卡博普675(以電解液材料總量為基準)於45%氫氧化鉀水溶液。此外，攪混4%氧化鋅於電解液材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (8)

用於試驗電池之各個電池(使用鋅陽極材料以及使用比較性陽極材料)之正電極包含空氣擴散陰極，其含有四甲氧苯基吡咯紫質鈷(CoTMPP)催化劑使用鐵氟龍黏著劑支載於碳上。空氣擴散陰極用於100毫安培/平方厘米放電電流密度最為理想。鎳綿集流器用於與陰極做電接觸，厚2毫米之銅箔集流器用於陽極。

由既有D-號電池獲得之陽極材料製成比較用電池。電池包括勁量電池(Energizer)(消費者)、勁量電池(工業用)、勁量電池鈦 e^2 、耐久電池(Duracell)及雷伐電池(Rayovac)最大量。

使用2毫米厚度陽極糊膏層施用至3厘米x 5厘米陰極及分隔件(福登博格(Freudenberg)FS2213E非織尼龍分隔件)組裝兩顆電池。一電池係使用前述陽極糊包含聚氧伸乙基(20)山梨聚糖一油酸酯作為抑制劑化合物組構而成。同理，得自既有電池之陽極材料也可用於形成比較用電池。

電池全部皆以1.5安培之恆定電流放電。通常由此處所述陽極材料製成的電池性能優於由既有電池之陽極材料製成的電池。第1圖提供各種電池(實例中每種電池進行兩次試驗)之放電時間。

由第1圖可知，包括抑制劑化合物之本陽極材料之放電能力比來自既有電池陽極材料之放電能力提升約30%至高達約45%。可達成此項效果，同時將陽極材料非期望之反應造成的腐蝕及氣體釋放減至最低。

由鋅材料以及使用該鋅材料之電化學電池也可獲得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (9)

多項效果。特別陽極材料可將自我放電以及由於鋅材料逸放氣體造成的其它害處減至最低或消除。又此處所述陽極材料之放電能力比既有陽極材料改良。進一步，抑制劑化合物也可用作為其它可氧化金屬陽極抑制劑。

雖然已經顯示及說明較佳具體實施例，但可未悖離本發明之精髓及範圍做出多項修改及取代。如此需了解本發明僅供舉例說明之用而非限制性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

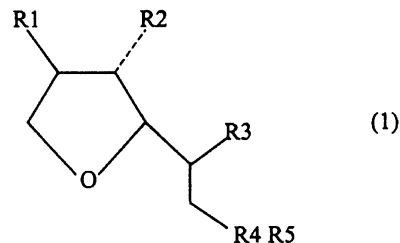
訂

錄

四、中文發明摘要（發明之名稱：

用於電化學電池之鋅陽極

提供一種用於可氧化金屬如鋅之添加劑化合物。添加劑包括下式之以山梨聚糖為主之化合物：



其中R1、R2、R3可相同或相異，各自係選自OH及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自H、F以及脂肪族基組成的組群，其中n為1至約10000；

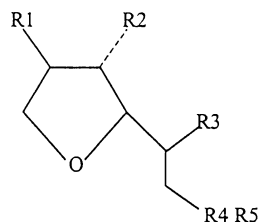
R4係選自單鍵、OH及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自H、F以及脂肪族基組成的組群，其中n為1至約10000；以及

R5係選自OR6及OOCR6組成的組群其中R6為脂肪族基。

英文發明摘要（發明之名稱：

ZINC ANODE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

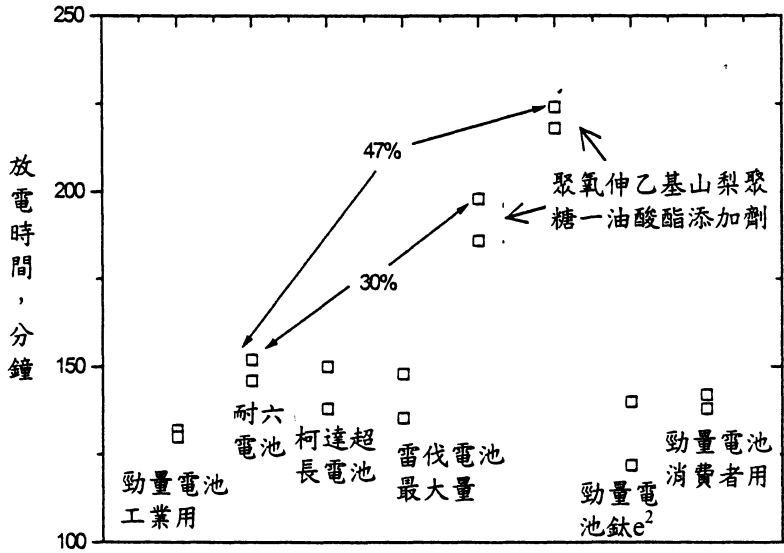
An additive compound for oxidizable metal such as zinc is provided. The additive includes a sorbitan based compound of the formula:



wherein R1, R2, R3 may be the same or different, and are each selected from the group consisting of OH and $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$, where X_1 , X_2 , X_3 , X_4 are selected from the group consisting of H, F, and an aliphatic group, wherein n is between 1 and about 10000;

R4 is selected from the group consisting of a single bond, OH and $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$, where X_1 , X_2 , X_3 , X_4 are selected from the group consisting of H, F, and an aliphatic group, wherein n is between 1 and about 10000; and

R5 is selected from the group consisting of OR6 and OOCR6, wherein R6 is an aliphatic group.

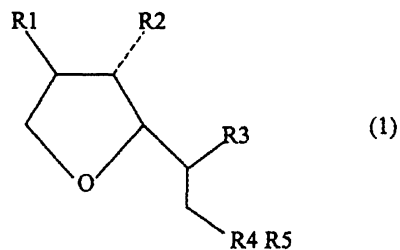


第 1 圖

六、申請專利範圍

第9113181號專利申請案 申請專利範圍修正本 92年8月28日

1. 一種用於可氧化金屬之抑制劑化合物，包括下式以山梨聚糖為主之化合物：



其中R1、R2、R3可相同或相異，各自係選自OH及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自H、F以及脂肪族基組成的組群，其中n為1至約10000；

R4係選自單鍵、OH及 $(OCX_1X_2CX_3X_4)_nOH$ 組成的組群，此處 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 係選自H、F以及脂肪族基組成的組群，其中n為1至約10000；以及

R5係選自OR6及OOCR6組成的組群其中R6為脂肪族基。

2. 一種鋅陽極材料，其特徵包含鋅以及如申請專利範圍第1項之抑制劑化合物。
3. 如申請專利範圍第2項之鋅陽極材料，其中該抑制劑化合物以重量為基準，相對於鋅係占約1 ppm至約5%。
4. 如申請專利範圍第2項之鋅陽極材料，其中該抑制劑化合物以重量為基準，相對於鋅係占約50 ppm至約2000 ppm。
5. 如申請專利範圍第2項之鋅陽極材料，其中該抑制劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

化合物以重量為基準，相對於鋅係占約50 ppm至約200 ppm。

6. 如申請專利範圍第2項之鋅陽極材料，其中化合物(1)係選自聚氧伸乙基山梨聚糖脂肪酸酯類例如聚氧伸乙基山梨聚糖一月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖一棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖一硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖一油酸酯、聚氧伸乙基山梨聚糖三油酸酯以及聚氧伸乙基山梨聚糖三硬脂酸酯組成的組群。
7. 如申請專利範圍第2項之鋅陽極材料，其進一步包含一種選自鈹、鈣、鎂、鋁、鋰、銻、鉛、汞、鎳、錫、鎘、銻、碲、鉍及包含前述至少一種組成分之組合組成的組群之合金組成分。
8. 如申請專利範圍第2項之鋅陽極材料，進一步包含一種電解液。
9. 如申請專利範圍第8項之鋅陽極材料，其中該電解液包含選自KOH、NaOH、LiOH及包含至少一種前述離子傳導性化合物之組合組成的組群之離子傳導性材料。
10. 如申請專利範圍第8項之鋅陽極材料，進一步包含一種膠凝劑。
11. 一種電化學電池，其具有一鋅陽極以及一陰極其係實質上電隔離且呈離子連通，其特徵改良部分包含定量如申請專利範圍第1項之抑制劑化合物於該鋅陽極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂