

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 12/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580049028.3

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100592569C

[22] 申请日 2005.3.10

[21] 申请号 200580049028.3

[86] 国际申请 PCT/US2005/008021 2005.3.10

[87] 国际公布 WO2006/098718 英 2006.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.10

[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 J·C·拜利

R·L·米道夫

[56] 参考文献

JP6-267594A 1994.9.22

CN1366356A 2002.8.28

CN1253385A 2000.5.17

JP2000-40538A 2000.2.8

JP2003-36895A 2003.2.7

审查员 王占良

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 林 森

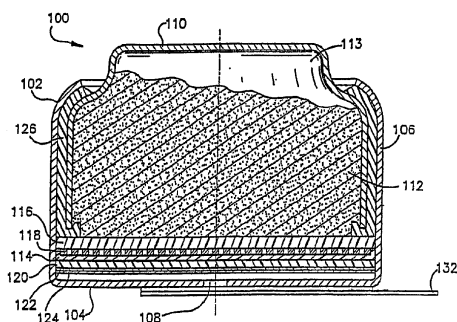
权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 5 页

[54] 发明名称

防泄漏改善的空气电池

[57] 摘要

一种具有氧还原电极并具有改进的防电解质泄漏性能的电化学电池。该电池包括配置在氧还原电极与电池外壳中的空气进口之间的一种元件，空气能穿过或绕过空气进口。一旦接触电解质，该元件将转变为电解质密封。



1. 一种电化学电池，它包含：

包含具有至少一个空气进口的第一壁的非气密密封外壳；

配置在外壳内并包含氧还原层和电解质不透层的氧还原电极，该电解质不透层配置在氧还原层与外壳的第一壁之间；

配置在外壳内的电解质；以及

可转变元件，配置在具有至少一个空气进口的外壳壁与氧还原电极之间；

其中可转变元件包含选自聚丙烯酸酯和聚酰胺中的至少之一，并且当接触电解质时，该可转变元件能转变成电解质密封元件。

2. 权利要求1定义的电池，其中电解质密封元件完全阻挡通往至少一个空气进口的电解质通路。

3. 权利要求1定义的电池，其中可转变元件包含孔隙并具有一定的孔隙率。

4. 权利要求3定义的电池，其中孔隙包含通孔，该转变包括通孔数目的减少。

5. 权利要求3定义的电池，其中该转变包括孔隙率的降低。

6. 权利要求5定义的电池，其中孔隙率的降低包括孔隙至少部分地坍塌。

7. 权利要求6定义的电池，其中可转变元件包含配置在孔隙内、能靠胶粘剂封闭至少部分地坍塌的孔隙的材料。

8. 权利要求3定义的电池，其中可转变元件包含配置在孔隙内的可溶胀材料并且该可溶胀材料能一旦接触电解质便溶胀。

9. 权利要求1定义的电池，其中可转变元件能一旦接触电解质便溶胀。

10. 权利要求9定义的电池，其中电解质密封元件的表面与外壳第一壁配合从而构成至少部分电解质密封。

11. 权利要求10定义的电池，其中电解质密封元件是第一电解质密封元件，而第二电解质密封元件配置在第一电解质密封元件与外壳第一壁之间并与之配合从而构成该至少部分电解质密封。

12. 权利要求9定义的电池，其中可转变元件被限制在氧还原电极与外壳之间，以致一旦可转变元件溶胀，孔隙就至少部分地坍塌。

13. 权利要求 1 定义的电池, 其中可转变元件包含聚乙烯醇。
14. 权利要求 13 定义的电池, 其中可转变元件包含含有孔隙的基础材料, 并且选自聚丙烯酸酯、聚乙烯醇和聚酰胺的至少之一一种材料的至少一部分配置在孔隙中。
15. 权利要求 14 定义的电池, 其中所述至少之一一种材料包含至少一种聚乙烯醇。
16. 权利要求 14 定义的电池, 其中所述至少之一一种材料包含至少一种聚酰胺。
17. 权利要求 14 定义的电池, 其中所述至少之一一种材料包含至少一种聚丙烯酸酯。
18. 权利要求 1 定义的电池, 其中可转变元件包含电解质吸收材料。
19. 权利要求 1 定义的电池, 其中可转变元件包含电解质中和材料。
20. 权利要求 1 定义的电池, 其中第一空气可透层配置在外壳的第一壁与氧还原电极之间, 与电解质不透层相邻。
21. 权利要求 20 定义的电池, 其中第一空气可透层包含可转变元件。
22. 权利要求 20 定义的电池, 其中第二空气可透层配置在第一空气可透层与外壳的第一壁之间, 而第二空气可透层包含可转变密封元件。
23. 权利要求 1 定义的电池, 其中电池是金属-空气电池。
24. 权利要求 23 定义的电池, 其中电解质包含电解质溶质在水中的碱性溶液。
25. 权利要求 24 定义的电池, 其中电池是锌-空气电池。
26. 权利要求 25 定义的电池, 其中氧还原电极包含碳。
27. 权利要求 25 定义的电池, 其中氧还原电极包含氧化锰。
28. 权利要求 1 定义的电池, 其中电池是空气辅助电池。
29. 权利要求 28 定义的电池, 其中电解质包含电解质溶质和水的碱性溶液。
30. 权利要求 29 定义的电池, 其中电池包含锌-二氧化锰电池。
31. 权利要求 1 定义的电池, 其中电池是具有一定高度和一定直径

的圆柱电池。

32. 权利要求 31 定义的电池, 其中电池是纽扣式电池, 其中电池高度小于电池直径。

33. 权利要求 31 定义的电池, 其中电池高度等于或大于电池直径。

34. 权利要求 1 定义的电池, 其中电池是非圆柱体的。

35. 权利要求 1 定义的电池, 其中电池是棱柱体电池。

36. 权利要求 1 定义的电池, 其中至少一个空气进口由外壳的第一壁中的孔定义。

37. 权利要求 1 定义的电池, 其中至少一个空气进口配置在外壳的第一壁边缘处。

38. 权利要求 1 定义的电池, 其中外壳包含多个壁, 每个具有至少一个空气进口, 并且该电池包含一或多个可转变元件, 该一或多个可转变密封元件配置在氧还原电极与所有空气进口之间。

39. 权利要求 16 定义的电池, 其中所述可转变元件是具有基础材料的空气扩散层, 其由具有孔隙率最高为 60% 的 PTFE 薄膜制成, 并且最高负载量为基础材料的 295 mg/cm^3 。

40. 一种电化学电池, 它包含:

包含具有至少一个空气进口的第一壁的非气密密封外壳;

配置在外壳内的氧还原电极;

配置在外壳内的电解质;和

初始空气可透元件, 配置在氧还原电极与外壳的第一壁之间, 该初始空气可透元件包含一种材料, 当接触电解质时, 该材料能使初始空气可透元件转变成电解质密封元件;

其中该初始空气可透元件包含基础材料和可转变材料;

其中可转变材料包含至少一种选自聚丙烯酸酯和聚酰胺的材料。

41. 权利要求 40 定义的电池, 其中基础材料包含孔隙, 该孔隙中配置着可转变材料。

42. 权利要求 40 定义的电池, 其中电解质包含电解质溶质在水中的碱性溶液。

43. 权利要求 42 定义的电池, 其中电解质溶质包含氢氧化钾。

44. 权利要求 42 定义的电池, 其中可转变材料包含聚乙烯醇。

45. 权利要求 44 定义的电池, 其中初始空气可透元件包含含有孔

隙的基础材料，孔隙中配置着可转变材料。

46. 权利要求 44 定义的电池，其中可转变材料包含至少一种聚丙烯酸酯。

47. 权利要求 44 定义的电池，其中可转变材料包含至少一种聚乙烯醇。

48. 权利要求 44 定义的电池，其中可转变材料包含至少一种聚酰胺。

49. 权利要求 48 定义的电池，其中初始空气可透材料包含含有孔隙的基础材料，孔隙内配置着至少一种聚酰胺的至少一部分并且该初始空气可透材料包含每立方厘米基础材料少于 305 mg 的所述至少一种聚酰胺。

50. 权利要求 49 定义的电池，其中初始空气可透材料包含每立方厘米基础材料不超过 295 mg 的至少一种聚酰胺。

51. 权利要求 49 定义的电池，其中初始空气可透材料包含每立方厘米基础材料至少 110 mg 的至少一种聚酰胺。

52. 权利要求 51 定义的电池，其中初始空气可透材料包含每立方厘米基础材料至少 174 mg 的至少一种聚酰胺。

53. 权利要求 49 定义的电池，其中初始空气可透材料具有最高 60% 的初始孔隙率。

54. 一种电化学电池，它包含：

包含具有至少一个空气进口的第一壁的非气密密封外壳；

配置在外壳内并包含氧还原层和电解质不透层的氧还原电极，该电解质不透层配置在氧还原层与外壳的第一壁之间；

配置在外壳内的电解质；以及

包含含有孔隙的基础材料的可转变元件，配置在具有至少一个空气进口的外壳壁与氧还原电极之间；

其中可转变元件包含面朝氧还原电极的表面，施加在那个表面上的压力能将可转变元件转变为电解质密封元件，该转变包括孔隙至少部分地坍塌。

防泄漏改善的空气电池

背景技术

本发明一般地涉及具有氧还原电极的电化学电池(battery cell)。更具体地说,本发明涉及使用电池外部空气中所含氧的、空气-去极化和空气-辅助(的)电池。

空气-去极化电池是采用来自周围气氛中的氧产生电化能的电池。氧气扩散到电池内并被用作正电极(阴极)的活性材料或反应物。阴极,亦称作空气电极,含有加速氧气与电解质,以及最终地,与负电极(阳极)活性材料,之间的反应的催化剂。由于阴极活性材料来自电池外部,因此电池放电期间不消耗空气电极。这意味着,空气电极的体积,与那些阴极活性材料局限于制造电池时要将其放入到电池内的电池相比,可以小一些。结果,在空气-去极化电池,以下称空气电池,中,整个电池体积的较大比例专供阳极使用,因此提高了电池的体积能量密度。由于电池内的空间有限,这对于作为电子供电器件使用的电池来说是理想的特征。空气-去极化电池可制成各种不同尺寸和形状,例如,从纽扣电池到大圆柱体电池。含水碱性锌/空气原电池既以纽扣又以较大尺寸的形式市售供应。可充电锌/空气电池也是公知的。其它金属,例如,铝、镁、铁、锂和钙,也可用作空气电池中的活性阳极材料。空气电池的类型和特征公开在 Handbook of Batteries 的 13 和 38 章,第二版,David Linden(ed.), McGraw-Hill, Inc., New York, 1995。纽扣碱性锌/空气电池的例子公开在美国专利 6,602,629(2003 年 8 月 5 日授予 Guo 等人), 6,551,742 (2003 年 8 月 22 日授予 Huq 等人), 和 5,721,065(1998 年 2 月 24 日授予 Collien 等人)以及美国专利公开 No.2002/0192545(Ramaswami 等人, 2002 年 12 月 19 日公开)。在此将它们全文收作参考。较大圆柱体碱性锌/空气电池公开在美国专利 6,461,761 (2002 年 10 月 8 日授予 Moy 等人), 和 5,518,834(1996 年 5 月 21 日授予 Yoshizawa 等人), 以及美国专利公开 No.2002/0160251 (授予 Chang 等人, 2002 年 10 月 31 日公开),在此将它们全文收作参考。

空气辅助电池是包含放电期间被消耗的阴极的混杂电池。空气辅助电池可具有还包含相当数量活性材料如氧化锰的空气电极,正如在

(Handbook of Batteries, 第二版, P38.10-38.12)所公开的。在空气电极无力支持的高放电速率之下, 氧化锰起到活性阴极材料的作用, 而在低速率下, 则氧气是主要阴极活性材料。氧化锰在低速率下和其余时间内由空气的氧化而部分地再生。替代地, 空气辅助电池可具有包含一种可消耗活性材料的阴极, 后者可在电池不放电或者以足够低的速率放电时由单独的空气电极再氧化, 或再充电。空气-辅助碱性锌电池的例子公开在美国专利 No.6,383,674(2002 年 5 月 7 日授予 Urry); 5,270,128(1993 年 12 月 14 日授予 Reichert 等人); 5,229,223(1993 年 7 月 10 日授予 Hyland) 和 5,079,106(1992 年 1 月 7 日授予 Urry)。在此将它们全文收作参考。

空气或空气辅助电池的外壳一般不是气密密封的, 一般为空气从电池外部进入电池提供通道, 以便使它得以到达氧还原电极。为此目的, 可设有 1 或多个空气进口。空气进口可呈穿孔、高渗透性膜、管状或其它类型通道的形式以便让空气通过电池外壳进入电池。空气和空气辅助电池的缺点是, 电解质可能通过空气进口泄漏, 例如, 由于制造缺陷, 内部密封失效或内部压力过大。泄漏的潜在可能, 当电池内发生气体的潜在危险较大时, 例如, 在碱性电池中具有锌阳极活性材料并且很少或没有加汞时, 将变大。

此前曾进行过旨在减少或消除电解质通过空气进口泄漏的尝试, 但这些努力没有一个证明是完全满意的。此前所采用的一般做法包括: 在空气电极周边成形更为有效的密封, 其中采用更疏水的材料来制作空气电极“空气”(空气进入)侧的疏水层, 采用更纯的电极材料, 电镀阳极集电器或采用能降低电池内产生气体的速率或数量的添加剂, 更好地将达到空气电极空气侧的电解质保持在电池内, 和在包含阳极的电池部分内提供较大空洞空间以便更好地容纳不断增加的材料体积、来自电池外部的冷凝水蒸气以及电池内产生的气体。

在再授予美国专利 No. Re. 31,413(1983 年 10 月 11 日授权)中, Jaggard 公开了一种纽扣式气体去极化电池, 其中将绝缘件(垫圈)压抵在阴极组件周边部分上, 形成一种电解质密封以阻止电解质围绕空气电极周边边缘流动和进入疏水膜与盒底内表面之间的区域。Jaggard 还公开一种吸墨纸的应用, 将它置于疏水层的气体可进入侧上以起到吸收剂的作用以吸收任何可能在极端环境条件下从电池泄漏的电解质。

在美国专利 6,558,828(2003-05-06 授予), Guo 公开一种具有疏水层

的纽扣碱性锌-空气电池,该层具有在层压到空气电极混合物上去期间控制的孔隙率,以降低水进出电池的传递,从而改善电池在高和低湿度环境中的性能。减少进入电池的水量还能减少可能导致电池鼓胀和泄漏的内部压力的积累。

在美国专利 5,279,905(1994-01-18 授予)和 5,306,580(1994-04-26 授予)中, Mansfield Jr.等人公开一种具有很少或没有加入的汞的碱性锌/空气纽扣电池。其阳极盖由三夹层材料制成,其中一层的内表面由铜构成,在铜上电镀镉以减少氢气的冒出。

在美国专利 6,602,629(2003-08-05 授予)中, Guo 等人公开一种防泄漏和析盐的不加汞的碱性锌/空气纽扣电池。采用了一种低冒气锌组合物,包含低杂质含量锌铅合金,配合使用一种加入到阳极中的无机冒气抑制剂($\text{In}(\text{OH})_3$),并在电解质中加入氧化锌和有机表面活性剂(全氟烷基聚环氧乙烷)以减少冒氢气。该电池还具有包铜阳极盖,其中在密封区域内没有氢超电压高于铜的非就地沉积的金属,以提供光滑表面,尽量减少电解质透过垫圈-阳极盖界面渗透到电池外部的毛细管作用。

美国专利 4,500,614(1985-02-19,授予 Nagamine 等人)公开锌,与镓、镉和铈中的至少两种的合金的应用,以尽量减少冒气,从而减少汞的用量。

在美国专利 4,369,568(1983-01-25 授予)中, Dopp 公开在阳极盖与阳极材料之间足以容纳所有膨胀的阳极材料的空洞空间的应用。

待审查日本专利公开 06-349,529A(1994-12-22 发表)公开一种锌/空气纽扣电池,其中在空气电极与盒内的空气进入孔之间的丙烯腈纤维能吸收进入空气电极与盒之间区域的电解质,并防止透过空气孔泄漏。

中国专利公开 1,366,356 A(2002-08-28 公开)公开一种锌-空气电池,其在容器内的吸水树脂层能吸收电解质,以致使它不泄漏到容器以外。

以前为减少或消除电解质透过空气-去极化电池和空气辅助电池的空气进口外泄的尝试存在着 1 或多个问题。它们可能并不消除电解质绕过或透过空气电极的可能性,不能防止电池内过高压力的建立,可能显著限制电池的高速率放电容量,可能减少体积有限的电池中活性材料的数量,并且可能不能完全保持住透过空气电极的电解质。类似的问题可能存在于纽扣式碱性锌/空气电池以及其它类型、尺寸或形状的空气-去极化电池和空气辅助电池中。

综上所述,本发明的目的是提供一种具有氧还原电极的电池,它具有改善的防电解质泄漏性能以及高放电容量和优良高速率放电特性。本发明另一个目的是提供一种具有氧还原电极的电池,它具有改善的电解质泄漏特性并容易在高体积、高速设备上以合理成本制造。

发明概述

以上目的可由一种非气密密封的电池达到并且现有技术的上述缺点也将得到克服,该电池具有介于氧还原电极与具有1或多个贯通壁的空气进口的电池外壳壁之间的一种元件,该元件可借助与电解质接触而转变成形为在电池内的密封,从而减少或防止电解质经过空气进口的泄漏。该可转变密封元件初始将允许空气透过或借此到达氧还原电极。

因此,本发明一个方面是一种包含非气密密封外壳的电化学电池,它包含具有至少1个空气进口的第一壁;配置在外壳内并包含氧还原层和电解质不透层的氧还原电极,该电解质不透层配置在氧还原层与容器第一壁之间;配置在外壳内的电解质;以及可转变元件,配置在具有至少一个空气进口的外壳壁与氧还原电极之间。可转变元件配置在氧还原电极与具有至少一个空气进口的外壳壁之间,并且当接触电解质时该可转变元件能转变成电解质密封元件。

本发明另一个方面是一种包含非气密密封的外壳的电化学电池,它包含具有至少1个空气进口的第一壁,配置在外壳内的氧还原电极、配置在外壳内的电解质以及配置在氧还原电极与外壳第一壁之间的初始可透空气元件。该初始可透空气的元件包含的材料,当接触电解质时,能使初始可透空气元件转变为电解质密封元件。

本发明又一个方面是一种包含非气密密封的外壳的电化学电池,它包含具有至少1个空气进口的第一壁,配置在外壳内并包含氧还原层和电解质不透层的氧还原电极,该电解质不透层配置在氧还原层与容器第一壁之间,配置在外壳内的电解质和配置在具有至少一个空气进口的外壳壁与氧还原电极之间的含有含孔隙基础材料的可转变元件。该可转变元件包含面朝氧还原电极的表面,施加在那个表面上的压力能将可转变元件转变为电解质密封元件,该转变包括孔隙的至少部分地坍塌。

有关本发明这些以及其它特征、优点和目的,在本领域技术人员参考了下面的说明、权利要求和附图之后将进一步理解和体验。

除非另行规定，下文所使用的术语的定义如下：

- 纽扣电池是总高度小于其直径的圆形电化学电池，按照 American National Standards Institute, Inc. 在 ANSI C18.1, Part 1 中的定义；

- 电解质密封是部分或完全阻挡以延缓或防止电解质的通过；

- 初始空气可透是刚制成以及在电池接触电池电解质之前的电池使用期间为空气可透的。

- 孔隙率是孔隙占据的体积占多孔制品总体积的百分数，可根据制品的表观密度(测定的质量/体积)和构成制品的材料真密度利用下式计算： $\text{孔隙率} = 100\% \times (1 - (\text{表观密度}) / (\text{真密度}))$ ；以及

- 通孔是这样的孔，它形成从，例如，片状材料的一个外表面到相反的外表面不中断的通道。

除非本文中另行规定，所有公开的特征和范围都是在室温(20 ~ 25 °C)测定的。

附图简述

在附图中：

图 1 是传统纽扣式碱性锌-空气电池；

图 2 是溶液 pH 值随着向 33 wt% 氢氧化钾在水中的溶液中加入的酸量(表示为原来氢氧化钾溶液重量的百分数)而变化的曲线；

图 3 是浸泡在部分中和的 33 wt% KOH 溶液中的吸墨纸样品增重速率(mg/cm^2 表面面积/h)随部分中和溶液的 pH 值变化的曲线；

图 4 是 PTFE 薄膜的最终聚酰胺树脂负载量随所用溶液中的聚酰胺树脂浓度变化的曲线；以及

图 5 是压延 PTFE 薄膜的氧扩散随负载和不负载聚酰胺的、不同厚度 PTFE 薄膜的厚度减少百分数而变化的曲线。

发明详述

本发明参考着图 1 进行描述将得到更好的理解，图中显示一种传统纽扣式圆柱体碱性锌-空气电池。术语如顶、底、上方、下方、垂直、水平以及诸如此类，是参考电池沿着图 1 所示的取向。电池 100 包括导电金属阴极盒 102，它也起到电池的正端子的作用。该盒 102 具有被垂直壁 106 包围的底壁 104。空气进口 108 位于阴极盒 102 的底部 104 中。电

池 100 还包括导电金属阳极盖 110,它起到电池的负极端子的作用。密封件(垫圈)126,通常由弹性体聚合物制成,在阳极盖 110 与阴极盒 102 之间提供电绝缘和压缩性密封。阴极盒 102、阳极盖 110 和垫圈 126 合在一起构成电池外壳。

阳极盖 110 和阴极盒 102 中任何一个可以是单层金属、双层或多层金属层合物。可用于阳极盖 110 和阴极盒 102 的典型金属包括,例如,镍、不锈钢和铜。阳极盖 110 通常由三夹层材料制成,分别包括,从阳极盖 110 的内到外,铜、不锈钢和镍的层。阴极盒 102 通常由镀镍钢或镀镍不锈钢制成。

在电池 100 内部装有负电极(阳极)混合物 112。锌-空气电池的阳极混合物 112 包括粒状锌、碱性电解质如氢氧化钾(KOH),和胶凝剂,例如,丙烯酸聚合物。添加剂如氢氧化铟(In(OH)₃)、氧化锌(ZnO)和聚乙二醇可包括在内,以尽量减少氢气的产生。在不含加入的汞的锌-空气电池中,适宜阳极混合物组合物的例子公开在美国专利 No.6,602,629 中。加入到锌-空气电池 100 中的阳极混合物 112 的数量一般小于可得体积,以便保留一个空气袋 113 来容纳反应产物,包括氢气。

锌-空气电池 100 还包括氧还原(空气)电极 114,位于下面并由 1 或多层离子导电隔膜 116 保持与阳极混合物 112 电绝缘。空气电极 114 可以是任何适合用于还原作为正电极活性材料的氧的材料。例如,空气电极混合物可包括碳、氧化锰(MnO_x)和粘结剂如四氟乙烯(TFE)。金属网 118,可由镍制成,镶嵌在空气电极混合物内以起到集电器的作用,从而改善空气电极 114 内的导电性并在空气电极 114 与阴极盒 102 之间提供良好电接触。空气电极 114 包括疏水膜 120,其可由微孔聚合物膜如聚四氟乙烯(PTFE)制成,该膜在正常储存和使用期间为空气可透但电解质不透的。疏水膜 120 可层压到空气电极混合物的底(空气)侧上,面朝底壁 104,从而提供气体可透、防水边界,以便将电解质保持在电池 100 内部。

该电池还包括调节气体扩散速率的空气扩散膜 122 和将空气均匀地分配到空气电极 114 的空气分配膜 124。空气扩散膜 122 可由 PTFE 制成,空气分配膜可由多孔材料,例如,纸、纺粘聚丙烯、纺粘尼龙之类制成。

片(tab)130 在电池使用以前覆盖着空气进口 108。片 130 可包括 2 个层压聚合物层和一个胶粘剂层,起到将片固定在盒底 104 上的作用。

当电池 100 准备使用时,使用者可通过将片 130 从电池 100 上揭去以便暴露出空气进口 108 并让空气加入到电池 100 中来激活电池。片组合物应选择为只允许极小量氧气加入到电池中,以便维持一个所需的开路电压,于是电池可以迅速被激活,同时在电池使用之前尽量减少阳极中的锌的消耗。

为方便起见,本发明的范例实施方案一般将参考着范例纽扣式碱性锌-空气电池 100 来描述。然而,本领域技术人员可以看出,本发明实施方案也可参考其它金属-空气和空气辅助电池,包括具有其它阳极、阴极和电解质组成和具有其它尺寸和形状的电池来描述。其它空气进口构型也可应用于本发明的实施方案中。图 1 中的纽扣电池仅具有单一一个圆形空气进口,位于阴极盒底壁中,但也可使用多个任何合适尺寸和形状的空气进口。多个空气进口可布置在外壳的一个壁上,或者可将 1 或多个空气进口布置在另一外壳壁上。当有多个空气进口时,1 或多个可转变元件可配置在氧还原电极与所有空气进口之间。在某些实施方案中,一个空气进口可布置在外壳壁的边缘,介于那个壁与另一壁或外壳元件之间。公知并认定适合具有氧还原电极的传统电池类型的元件和材料皆可用于本发明中。

在纽扣式碱性锌-空气电池中,空气电极可包含任何合适的空气还原材料,例如,碳和/或氧化锰(MnO_x)。粘结剂,例如,氟化烃(例如,四氟乙烯,TFE)也可使用,在此种情况中,少量表面活性剂也可存在于电极中。混合物可利用合适的方法例如压延成形为所需厚度和密度的片材。可将集电器,例如,金属网或发泡金属镶嵌到片材的一侧内,采用,例如,1 或多套辊组。利用,例如,辊筒施加的压力可将微孔、疏水薄膜,例如,PTFE 薄膜,层压到空气电极混合物的另一侧作为疏水层,从而生产出空气电极。任选地,可将液态 TFE 施涂到 PTFE 薄膜或空气电极片材上以改善疏水层的附着力。其它合适的材料也可用于疏水层,例如,空气可透聚烯烃和氟聚合物,包括氟硅氧烷聚合物、聚有机硅氧烷、聚乙烯和聚丙烯。疏水薄膜也可浸渍或涂以其它材料以改良其性能。1 或多层合适的隔膜材料,例如,微孔聚丙烯薄膜,可施加到与疏水层相反的那一空气电极侧上。这可利用合适的胶凝剂,例如,聚乙烯醇来完成。随后,可由空气电极-隔膜片材冲压或剪裁成电极圆片。

在纽扣式碱性锌-空气电池的一种实施方案中,空气电极的厚度(不

包括隔膜)可介于约 0.025 cm(0.010 英寸)~约 0.033 cm(0.013 英寸), 密度约 15 g/cm³, 包括镶嵌的集电器。

本发明适用于如图 1 所示的电池以提供电池内的密封, 减少或防止电解质透过空气进口从电池中泄漏, 如果电解质透过或绕过疏水膜的话(例如, 由于电池内压力过高或者制造缺陷)。当配置在电池内, 例如, 空气电极与空气进口之间的可转变元件接触到电解质时, 便可形成内部密封。初始, 该可转变元件在电池正常使用期间为空气可透或者被制成允许空气绕过它流动的, 但当电解质接触到该元件时, 它就以这样的方式转变, 以致在氧还原电极与空气进口之间形成一种电解质密封(即, 至少部分地阻挡已透过或绕过氧还原电极的电解质, 使之无法到达和漏过空气进口)。在本发明的某些实施方案中, 可转变元件在电池内的加入将不会降低在正常条件下氧气侵入到空气电极内的速率。然而, 在另一种实施方案中, 转变的密封元件可能降低空气渗透性, 在此种情况中, 在电池内能迫使电解质透过或绕过氧还原电极的气体发生反应的速率, 也将有利地减慢。

在本发明的某些实施方案中, 可转变元件可以是加入到电池内的单独元件, 而在其它实施方案中, 它也可起到传统电池元件的作用, 例如, 空气扩散膜或空气分配膜。在某些实施方案中, 例如, 其中可转变元件起空气扩散膜或空气分配膜作用的那些, 可转变元件可采取较大面积片材的形式以分别覆盖空气电极或空气扩散膜的外露空气侧表面的相当大一部分。在其它实施方案中, 例如, 其中可转变元件是单独元件的那些, 可转变元件也可采取较大面积片材的形式, 其介于空气电极与空气扩散膜之间, 介于空气扩散膜与空气分配膜之间, 或者介于空气分配膜与盒底内表面之间。替代地, 可转变元件可具有较小面积, 例如, 覆盖空气进口以及围绕空气进口的盒底内表面的仅仅一部分。可转变元件可以是一种施加到盒或其一部分的内表面上的材料, 特别是配置在空气电极的空气侧的表面上, 例如, 盒底的全部或一部分。在另外的其它实施方案中, 可转变元件可具有其它尺寸和形状, 或者电池可具有 1 个以上可转变元件, 取决于电池的尺寸、形状和式样, 以及空气进口的尺寸、位置和数目。

可转变元件可按照任何合适的方式转变为电解质密封。可转变元件可包含, 当它接触到电池电解质时能发生物理或化学变化的可转变材

料。该材料可以是元件的基础材料，或者它可以是被加入到基础材料中的，例如，作为填料、外涂料或内部充填或涂布在基础材料内孔隙的表面上。可转变材料可以是任何在接触到电池电解质后能发生物理或化学变化从而形成电解质密封的材料。此类变化的例子包括固化、溶胀和变得粘着。

在某些实施方案中，可转变元件可由于接触电解质而溶胀。例如，元件可溶胀并朝着盒底内表面移动，结果形成抵住空气进口周围的盒的内表面的电解质密封，或者压迫另一个内部电池元件，例如，电解质不透薄膜或其一部分，抵住盒的内表面，以致其它元件封住电解质从空气进口流出的通道。在另一种实施例，可转变元件的材料的溶胀可造成在可转变元件内的孔隙坍塌，从而使元件基本上不透电解质。在又一种实施方案中，可转变元件的孔隙内包含的材料的溶胀能造成孔隙变得更完全地充满从而阻挡住电解质穿过该元件。

当接触到含水 KOH 电解质时将溶胀的材料例子包括交联的聚丙烯酸酯聚合物、淀粉接枝的聚丙烯酸酯聚合物超吸收剂，以及压缩的纤维素海绵。这些材料中的某些能吸收多倍于自身重量的电解质，并且某些能增加厚度 2 或更多倍。可将某些吸收剂材料负载到纤维素纸或其它合适的基础材料上。其它的则可采取自立材料的形式，例如，不一定要施涂到单独基础材料上去的片材或膜。这些类型材料中的某些的性质可见诸于下面的实施例 1。

除了溶胀之外，可转变元件可发生其它类型的变化。例如，聚乙烯醇(PVA)，除了溶胀之外，还可在它接触到强碱性电解质时变硬和不透液体。PVA 可加入到基础材料中(例如，作为表面涂料或被包含在基础材料孔隙内)以形成为可转变元件。

另一种可用于制造可转变元件的材料例子是聚酰胺树脂。聚酰胺树脂可以是非常粘着的。当将此种树脂负载到多孔基础薄膜中时，薄膜的压缩可导致孔隙的坍塌，致使涂敷孔隙的树脂趋于将孔隙封闭。可将聚酰胺树脂加入到用作，例如，空气扩散层的基础材料中。这可采用合适的方法实现，例如，通过将基础材料(例如，PTFE 薄膜)浸泡在聚酰胺树脂溶解在溶剂中的溶液中。选择的溶剂将取决于树脂和基础材料，而树脂在溶剂中的浓度则可进行调节以便优化树脂负载到基础材料中的时间和完全程度。可能理想的是，在负载处理期间，例如，用某种类型

框架支撑基础材料，以便保护基础材料免受损伤或畸变，或者加速处理过程的进行。

树脂的用量应足以改善电池的防泄漏能力但却不致使电池的电性能降低到不可接受的地步。在某些实施方案中，例如，其中电池是纽扣锌-空气电池，具有由孔隙率最高约 60% 的 PTFE 薄膜制成的空气扩散层的那些情况下，聚酰胺树脂的负载量小于 305 mg/cm^3 可能是理想的。可能需要至少 110 mg/cm^3 的负载量，以达到改进的电池防泄漏，而 174 mg/cm^3 或更高的负载量则能进一步改善防泄漏，同时对氧扩散和电池放电容量影响很小。在某些应用中，为达到较好放电容量，可能优选最高约 295 mg/cm^3 的负载量。该负载量的最大值在基础材料孔隙率较小的情况下可进一步加以限制，而在基础材料孔隙率较高的情况下，又可能较高。

可转变元件可借助变化如元件的溶胀，与元件中的另一种物理或化学变化的组合来实现转变。例如，该元件可溶胀，从而导致元件内孔隙的至少部分坍塌，并且元件的孔隙可至少部分地填充或涂以某种当接触到来自电池的电解质时将变成一种能更有效地封闭可转变元件孔隙的胶粘剂的材料。在另一种实施例，抵住盒内表面溶胀的可转变元件可涂以某种当接触到电解质时将变成胶粘剂从而将密封元件粘附在盒壁上的材料。

可转变元件可具有有助于减少或防止电解质透过电池空气进口泄漏的附加性能。例如，可转变元件可吸收某些电解质，保持该电解质，以便使它无法到达空气进口。

可转变元件还可具有减轻任何的确到达或透过空气进口的电解质的影响的性能。例如，可转变元件可涂以或包含能与电解质起反应，使之损坏作用变小的材料，例如，通过中和含水 KOH 电解质。此类电解质改性材料的例子包括能中和电解质溶液的材料，例如，柠檬酸，以及能起 pH 缓冲剂作用的材料，例如硼酸。可将柠檬酸和/或硼酸的晶体加入到多孔基础材料中，例如，以干形式，或者以溶液形式随后除去溶剂（例如，通过蒸发）。

一般而言，电解质改性材料的最大需要量可根据电池内的电解质数量和电解质溶质浓度来确定。然而，一些电解质通常将被截留在泄漏电池内部，因此该池中电解质改性材料的用量还受到所提供的电池内部容

积的限制。

当在具有 33 wt%KOH 电解质的电池中使用柠檬酸时, 约 0.20:1 的柠檬酸:电解质(重量比)的比例将足以中和电池中的全部电解质。为达到所需程度泄漏降低, 理想的是至少约 0.01:1 的柠檬酸:电解质的比例。采用至少约 0.03:1 的柠檬酸:电解质的比例能提供进一步的泄漏降低。出于容积的考虑, 在某些实施方案中, 要求约 0.05:1 的柠檬酸:电解质的最大值。

当采用硼酸时, 需要约 3 倍硼酸当量重量的硼酸将电解质的 pH 值调节到约 10。至少约 0.05:1 的硼酸:电解质(重量比)的比例一般是理想的, 优选至少约 0.15:1。大于约 1.10:1 的比例一般将提供很少的进一步的好处, 因此理想的是, 由于电池内容积的限制, 采用不大于 0.2:1 的硼酸:电解质。

本发明将在下面的实施例中得到进一步的展示。

实施例 1

从 5 种来源总共采集 20 种以上吸收剂材料的样品进行试验, 以评估其吸收剂和氧扩散性能。这些材料当中几种的性质总括在表 1 中。一些材料还在被压缩至初始试验厚度以后进行试验。材料的说明、来源和条件总括在下表 1。

通过将每一种材料剪裁到方便的尺寸制成每种材料的样品。某些则利用辊筒磨进行压制, 并在某些中造成间距约 1 mm 的针孔, 正如表 1 所示。

材料就 3 种特征进行评估:溶胀、KOH 溶液吸收和氧扩散。溶胀和 KOH 溶液吸收是采用浸泡试验确定的, 而氧扩散则采用氧扩散半电池试验, 一种极限电流试验的类型。现就试验方法说明如下:

浸泡试验:

1. 测定每种样品的尺寸;厚度采用具有 9.9 mm(0.39 英寸)直径平头顶端的外卡规和约 80 g 力测定。
2. 每种样品还采用数字天平称重精确到最近的 0.0001 g。针对每种材料的样品进行每一项试验并将结果取平均。
3. 将每种样品浸泡在 8.6 mg KOH 溶液(33 wt%KOH 在水中)每毫克样品重量, 中达 2 min。
4. 从 KOH 溶液中取出每种样品, 将多余液体从样品表面吸干, 对

样品称重并再次测定厚度。

5. 每个样品厚度增加的百分率,通过浸泡后的厚度除以浸泡前的厚度,然后乘 100%, 来确定。结果就每种材料类型和条件取平均。

6. 每个样品吸收的 KOH 溶液数量可通过浸泡后的重量减去浸泡前的重量,除以表面面积,除以(实际初始厚度/0.254 mm)以便标准化到 0.254 mm(0.010 英寸)的厚度,并乘上 100%, 来确定。求出每种材料类型和条件下结果的平均值。

7. 每个样品吸收的 KOH 溶液数量可通过浸泡后的重量减去浸泡前的样品重量,除以那个样品的表面面积, 来确定。

氧扩散半电池试验

1. 制备氧扩散试验用的空气电极。空气电极混合物由 64 wt%活性炭(DARCO G-60, 由 American NORIT Americas Inc., Marshall, Texas, USA 供应)、19 wt%MnO 和 14 wt%四氟乙烯构成。将金属网(40x40 目, 0.127 mm(0.005 英寸)直径的镍丝)镶嵌到该片材的一面上并将 0.102 cm(0.004 英寸)厚的 PTFE 薄膜片材(来自 Saint-Gobain Performance Plastics)层压到反面从而生产出空气电极片材。将 0.025 mm(0.001 英寸)厚的 CELGARD® 5550 聚丙烯隔膜(由 Celgard Inc., Charlotte, North Carolina, USA 供应)的片材施加到与疏水层相反的空气电极片的表面, 利用包含 PVA 的胶凝剂和羧甲基纤维素的胶粘剂, 从而形成 0.38 mm(0.014 英寸)厚空气电极-隔膜片材。从该空气电极-隔膜片材上剪裁下单个电极。

2. 针对每种试验的吸收剂材料,将单个空气电极装到具有空气入口的半电池试验夹具上,以空气电极的疏水层抵住空气入口,同时隔膜层与电解质腔相邻,腔内装有在 Luggin-Harar 型毛细管内的锌参考电极。在该试验夹具注入 33 wt%氢氧化钾电解质水溶液,随后进行密封。在不含吸收剂材料样品的半电池,按照下面描述的方法进行氧扩散半电池试验。随后,从试验夹具中排净电解质,打开夹具,将试验样品裁切成合适的尺寸,装到试验夹具内的以前使用过的空气电极与空气进口之间,封住夹具,在电解质腔内注满电解质溶液,然后对装有试验样品的半电池进行氧扩散半电池试验。

3. 电连接在空气电极上的稳压器被保持在相对于参考电极为 0.7 V

的电位并维持至少 2 min, 以获得稳定电流读数, 记录读数。

从浸泡试验(厚度增加和 KOH 吸收)以及氧扩散半电池试验(氧扩散的降低)得到的平均结果表示在表 1。氧扩散降低值是相对于不含吸收剂材料试样的半电池的氧扩散试验结果的百分数。2 组 Gelok No.7026-64 A/A 的未压缩样品接受了浸泡试验, 给出的是 2 组的平均值;而氧扩散半电池试验则只做了一组样品。

表 1

材料说明	材料来源	初始厚度	厚度增加 (初始的%)	KOH 吸收 (mg/cm ²)	O ₂ 扩散的 降低 (%)
F-13再生纤维素 海绵, 初始状态	3M, St. Paul, Minnesota, USA	1.143 mm (0.045 in.)	789	1078	39
F-13再生纤维素 海绵, 压缩	3M, St. Paul, Minnesota, USA	0.965 mm (0.038 in.)	995	1041	69
F-13再生纤维素 海绵, 压缩, 带有针孔	3M, St. Paul, Minnesota, USA	0.635 mm (0.025 in.)	948	792	29
No. 7026-64 A/A 交联聚丙烯酸酯 超吸收剂聚合物, 未压缩	Gelok International Corp., Dunbridge, Ohio, USA	0.787, 0.762 mm (0.031, 0.030 in.)	126, 150	232, 274	5.8
No. 7026-64 A/A 交联聚丙烯酸酯 超吸收剂聚合物, 压缩	Gelok International Corp., Dunbridge, Ohio, USA	0.254 mm (0.010 in.)	620	348	11
No. 6026-33 A/A 交联聚丙烯酸酯 超吸收剂聚合物, 未压缩	Gelok International Corp., Dunbridge, Ohio, USA	0.559 mm (0.022 in.)	77	119	4.4
No. 5025-33 A/A 交联聚丙烯酸酯 超吸收剂聚合物, 未压缩	Gelok International Corp., Dunbridge, Ohio, USA	0.559 mm (0.022 in.)	64	112	2.6
No. 5025 A/S 交联聚丙烯酸酯 超吸收剂聚合物, 未压缩	Gelok International Corp., Dunbridge, Ohio, USA	0.432 mm (0.017 in.)	29	83.7	3.3
No. 5540 S/E 交联聚丙烯酸酯 超吸收剂聚合物, 未压缩	Gelok International Corp., Dunbridge, Ohio, USA	0.356 mm (0.014 in.)	14	63	88

实施例 2

酸加入到吸收剂垫(例如, 可作为内部空气扩散层或附加吸收剂层用

的)中以中和具有氢氧化钾电解质的锌/空气电池的潜在好处,通过测定加入各种不同数量2种酸,柠檬酸和硼酸,到33 wt%氢氧化钾溶液中对pH值的效应,加以评估,2种酸每一种采用以下程序:

1. 少量(例如约1~2 g)33 wt%氢氧化钾溶液倒入到预称重的称重皿中。

2. 称取称重皿和电解质的重量并测定溶液的pH值。

3. 一小片吸墨纸(例如,约4 cm²)经称重,浸入到溶液中,取出并放入到预称重的称重皿中;称取称重皿和吸墨纸的重量以确定吸墨纸上的溶液重量。保存称重皿与吸墨纸以待进一步试验(步骤9)。

4. 少量(例如约0.1 g)结晶酸搅拌溶入到来自步骤2的氢氧化钾溶液中;测定调节后的重量和溶液的pH值。

5. 重复步骤3,但用另一片吸墨纸和用来自步骤4的调节后的氢氧化钾溶液。

6. 重复步骤4和5,但加入进一步的酸到氢氧化钾溶液中以后添加吸墨纸片,直至溶液的pH值达到约7。

7. 将得到的氢氧化钾溶液pH值相对于加入酸的总重量百分数绘制曲线(参见图2)。

8. 将所有称重皿连同来自步骤2,5和6的吸墨纸样品一起放入到塑料碟中并令其飘浮在密封容器内的水上;每天重新重复称取每一个称重皿的重量共持续5天。

9. 重量增进速率,以mg/cm²/h为单位表示,可从步骤8的结果确定出来并作为氢氧化钾溶液pH值的函数进行标绘(参见图3)。

图2显示,柠檬酸中和氢氧化钾水溶液的效力是硼酸的大约5倍,因此,加入约20 wt%柠檬酸(以33 wt%氢氧化钾溶液的数量为基准计)就足以将溶液pH值降低到约10。

图3显示,中和氢氧化钾溶液能减弱其在潮湿环境中的吸湿本性。类似地,在电池中透过或绕过空气电极的氢氧化钾电解质溶液将获得较少水分,如果至少部分地被中和的话,并从而减少可经过电池的空气进口泄漏的电解质体积,而且未从电池中漏出的电解质也将具有较低苛性和较少损坏作用。

实施例3

聚乙烯醇(PVA)降低氢氧化钾电解质溶液浸透吸收剂材料的速率的

能力,通过与浸透纸巾比较各自被 33 wt%氢氧化钾溶液浸透所需时间进行评估。

试验 3 种不同类型 PVA: 来自 E.I. duPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USA 的品级 70-62, 52-22 和 50-42。10 wt%PVA 水溶液, 由每一种 PVA 材料制成:将约 10 wt%结晶 PVA 溶解在冷水中并在温和搅拌下慢慢加热至沸腾, 沸腾后维持约 5 min, 在持续搅拌和部分真空下, 将溶液冷却至室温。通过首先将纸巾浸泡在液体中随后将浸泡的纸巾挤干至其原来厚度, 将每种溶液施涂到纸巾片材上。

通过以下方法确定氢氧化钾溶液浸透每个涂布纸巾片材以及未涂布纸巾片材所需要的时间:一条 pH 试纸放入到浅碟中, 在 pH 试纸上放一小片处理过的纸巾片材, 将 1200 mg33 wt%氢氧化钾溶液每平方厘米纸巾, 配给到纸巾上并测定溶液浸透纸巾并改变 pH 试纸颜色所需要的时间。

涂布和未涂布纸巾片材的平均浸透时间载于表 2(每种纸巾片材 3 个试样)。

表 2

在纸巾上涂布	浸透时间 (s)
无	9
70-62 PVA	60
52-22 PVA	570
50-42 PVA	420

观察到, 空气流量似乎不因纸巾片材的 PVA-处理而显著下降。还看到, 10 wt%PVA 溶液在室温下是稳定的, 很少或根本看不出生物降解的发生。然而, 5 wt%PVA 溶液在某些施涂加工中更容易操作, 因为它们不那么粘稠。

实施例 4

试验评估了当施涂到作为传统纽扣碱性锌/空气电池中的空气分配层的类型纸上时 duPont 52-22 级 PVA 对电解质的阻挡效应与柠檬酸的电解质中和效应的组合。

使用的空气分配层基础材料是 0.10 mm(0.004 英寸)厚漂白牛皮纸。

在空气分配层基础材料上负载柠檬酸,即:将纸浸渍在 60 wt%(1.12 g/cc)柠檬酸在甲醇中的溶液中,让多余溶液从纸面上流走,随后进行空气干燥。

对未负载纸和负载了 PVA 和柠檬酸(单一和组合)的样品进行试验,以确定按照与实施例 3 一样的方式由纸巾制成的样品的浸透时间。结果总括在表 3。

表 3

样品说明	在纸上的负载量 (mg/cm ²)	浸透时间 (s)
未负载的空气分配纸	无	3.5
空气分配纸上负载柠檬酸	11	23
空气分配纸上负载 PVA	2.6	270
空气分配纸上负载柠檬酸 和 PVA	柠檬酸:6.0 PVA:3.1	>1200

被压在未负载和负载的空气分配纸样品底表面下的石蕊试纸显示,柠檬酸在显著降低浸透含柠檬酸样品的氢氧化钾溶液的 pH 值方面有效。

实施例 5

制造并试验了 PR44 型纽扣碱性锌-空气电池,以确定将选择的吸收剂材料结合到电池中对几种电池特性的影响。

电池是按照图 1 制造的。空气电极具有由活性炭、MnO_x 和四氟乙烯组成的电极混合物,以及镶嵌在片材一侧内的镍发泡金属网和层压在相反一侧的 0.102 mm(0.004 英寸)厚 PTFE 薄膜。2 片聚丙烯隔膜材料的层压片材利用 PVA 胶粘剂被施加到与疏水层相反的空气电极片材表面上,从而形成 0.38 mm(0.015 英寸)厚空气电极-隔膜片材。从该空气电极-隔膜片材上裁切成单个电极。每个电池具有一个空气扩散层,由 0.102 mm(0.004 英寸)厚 PTFE 薄膜制成。每个电池具有由 0.102 mm(0.004 英寸)厚 PTFE 薄膜制成的空气扩散层。每个对照电池具有由 0.102 mm(0.004 英寸)厚漂白牛皮纸片材制成的空气分配层,夹在空气扩散层与阴极盒底部之间,而实验电池具有由如下表 4 所示交替排列的材料制成的空气分配层。

实验批次中使用的空气分配材料是各种不同品级交联聚丙烯酸酯薄膜，由 Gelok International Corp., Dunbridge, OH, USA 供应。实施例 4 中描述的在空气分配纸上负载柠檬酸和 PVA 的方法被用于批次 5、6 和 7。

表 4

实验批号	空气分配层说明
1	0.787 mm(0.031 英寸)厚 Gelok No. 7026-64 A/A 聚丙烯酸酯薄膜，压缩至 0.010 英寸(0.254 mm)
2	0.254 mm(0.010 英寸)厚 Gelok No. X735 聚丙烯酸酯薄膜，未压缩
3	0.254 mm(0.010 英寸)厚 Gelok No. X734 薄膜，未压缩
4	0.381 mm(0.015 英寸)厚 Gelok No. X734 聚丙烯酸酯薄膜，压缩至 0.254 mm(0.010 英寸)
5	0.381 mm(0.015 英寸)厚 Gelok No. X734 聚丙烯酸酯薄膜，负载 0.7 wt%柠檬酸，压缩至 0.254 mm(0.010 英寸)
6	0.381 mm(0.015 英寸)厚 Gelok No. X734 聚丙烯酸酯薄膜，负载 0.4 wt%PVA，压缩至 0.254 mm(0.010 英寸)
7	0.381 mm(0.015 英寸)厚 Gelok No. X734 聚丙烯酸酯薄膜，负载 0.4 wt%柠檬酸和 0.3 wt%PVA，压缩至 0.254 mm(0.010 英寸)

对选择的片材进行了以下试验：

1. 氧扩散全电池试验。每个批号试验 2 个电池。将每个电池电连接到稳压器上并在 0.7 V 下维持至少 2 min，以获得稳定电流读数。记录每个批号的平均电流读数。

2. 容量。用于试验氧扩散的同样的电池在 100 Ω 连续负载上放电至 0.5 V，连续监测放电电压，并通过电压/时间放电曲线对那些电压端点进行积分计算出每个电池放电至 0.5、0.9 和 1.0 V 的放电容量(单位 mAh)。

3. 重量增加。用于试验氧扩散和容量的同样的电池经称重，放入到大约 100%相对湿度下的室内，令其孔隙朝上，每天观察并称重，直至观察到在空气孔处出现泄漏。

以上试验的结果总括在表 5 中, 结果显示的是每个批号的平均值, 已标准化到相对于对照电池的平均值(对照例=100)。

表 5

试验	对照	批次1	批次2	批次3	批次4	批次5	批次6	批次7
重量增加	100	124	119	124	109	117	146	142
氧扩散	100	110	87	112	122	126	113	128
至0.5 V的 容量	100	84	84	95	87	95	91	99
至0.9 V的 容量	100	78	79	93	82	94	92	101
至1.0 V的 容量	100	74	78	92	78	96	96	103

实施例 6

试验聚酰胺树脂以确定其作为可转变材料添加剂以便将传统 PTFE 空气扩散膜转变为可转变空气扩散层用于碱性空气和空气辅助电池的适用性。

2 种厚度 PTFE 薄膜被用作空气扩散层基础材料。一种是 0.102 mm(0.004 英寸)厚, 表观密度(测定的重量/体积)0.905 g/cm³ 且孔隙率(100% $\times$ (1-(表观密度/真密度)))58%(真密度=2.16 g/cm³)。另一种是 0.203 mm(0.008 英寸)厚, 表观密度 0.890 g/cm³, 且孔隙率是 59%。

所用树脂是 3 种市售供应树脂的组合:VERSAMID® 100/930 和 940 聚酰胺树脂, 由 Cognis-Coatings & Inks, Ambler, PA, USA,供应)。

PTFE 薄膜的片材负载以聚酰胺树脂:将大小方便的片材(约 15 cm(约 6 英寸) $\times$ 5 cm(约 2 英寸)浮在聚酰胺树脂在有机溶剂混合物中的溶液液面上, 直至薄膜变得相对透明(约 5 s), 通过将其拉过溶液容器边缘去掉片材表面上的多余溶剂, 并让片材干燥。

制备聚酰胺树脂溶液:将 VERSAMID® 100/930 和 940 树脂按照 48:22:30 重量比(VERSAMID® 100 树脂加热至约 80℃以加速增重), 混合在含有二甲苯、1-丁醇、甲醇和甲苯, 按照 1.2:47.9:50.9 重量比, 的溶剂中, 直至树脂溶解(约 24 h)。制成 3 种溶液, 分别具有 13、25 和 50 wt%聚酰胺树脂。

0.203 mm(0.008 英寸)厚 PTFE 薄膜以几种不同树脂浓度的溶液负载以聚酰胺树脂。计算片材的树脂负载量(以 mg 树脂每 cm^2 薄膜表面面积为单位, 也以 mg 树脂每 cm^3 薄膜体积为单位)。, 并按照实施例 1 对每种样品进行氧扩散半电池试验。结果总括在表 6, 并将负载量随所用溶液的树脂浓度的变化标绘在图 4 中。曲线表明, 薄膜的几乎完全负载当采用 25 wt%树脂溶液时达到。氧扩散半电池试验结果显示, 多达 286 mg 树脂每 cm^3 PTFE 薄膜仅使氧扩散速率降低较小的数量, 但采用 307 mg/cm^3 的树脂负载量, 氧扩散就下降约 68%。

表 6

树脂浓度 (wt%)	加载量 (mg/cm^2)	加载量 (mg/cm^3)	O ₂ 扩散 下降 (%)
13	3.9	193	3
25	5.8	286	7
50	6.2	307	68

在 0.102 mm(0.004 英寸)和 0.203 mm(0.008 英寸)厚的两种 PTFE 薄膜片材上采用 25 wt%树脂溶液负载聚酰胺树脂, 分别得到 145 mg/cm^3 (6 mg/cm^2)和 290 mg/cm^3 (6 mg/cm^2)的负载量。每种片材的样品通过辊筒磨拉伸不同程度以模拟在电池中由于内压增加可能发生的压缩(厚度减少)。随后, 样品接受氧扩散半电池试验的测试。结果总括在表 7; 所给出的氧扩散下降为同样厚度的未负载、未压缩 PTFE 薄膜的总百分数。该结果也标绘在图 5 的曲线中。

表 7

厚度减少 (%)	0.102 mm (0.004 英寸) PTFE 薄膜		0.203 mm (0.008 英寸) PTFE 薄膜	
	无树脂加载	145 mg/cm ³ 树脂加载	无树脂加载	290 mg/cm ³ 树脂加载
0	0	0	0	0
5	0	1	0	48
10	1	2	1	52
15	1	2	1	62
20	1	5	2	74
25	2	11	3	85
30	2	29	4	
35	2	54	6	
40	3	77	28	
45	5	90	78	
50	38		88	

实施例 7

测试 PR44 电池以确定在 PTFE 空气分配层上负载聚酰胺树脂的效果。按照图 1 制造的电池，正如在实施例 5 中所述，不同的是，有些电池具有由 0.203 mm(0.008 英寸)厚 PTFE 薄膜负载上实施例 6 中使用的聚酰胺树脂所制成的空气扩散层。就这些电池而言，PTFE 薄膜是采用 25 wt%树脂溶液负载的，结果获得约 271 ~ 295 mg/cm³(5.5 ~ 6.0 mg/cm²)的负载量。

具有传统未负载 0.102mm(0.004 英寸)厚 PTFE 空气分配层的电池，和具有负载的 0.203 mm(0.008 英寸)厚 PTFE 空气分配层的电池按照实施例 5 中描述的容量和重量增加试验进行测试。具有负载的空气分配层的电池的平均容量与具有未负载的空气分配层的电池基本上相同，但具有负载的空气分配层的电池的平均重量增加比具有未负载空气分配层的电池低 25%。

虽然，在上面的实施例中利用可能用于具有含水 KOH 电解质的纽扣锌-空气电池的实施方案对本发明作了说明，但本发明也适用于其它具

有氧还原电极的电池类型。例如，可采用其它电解质，例如，含氢氧化钠的含水碱性电解质(例如，单独，或与氢氧化钾以及其它合适的溶质组合)以及采用有机溶剂的非水电解质。用于本发明可转变元件中的可转变材料将根据其接触具体使用的电解质时的性质来选择。

实施本发明的那些技术人员以及本领域技术人员将懂得，在不偏离所公开概念的精神的前提下，可制定出各种各样修改和改进措施。应提供的保护范围由权利要求和在法律允许的解释幅度内确定。

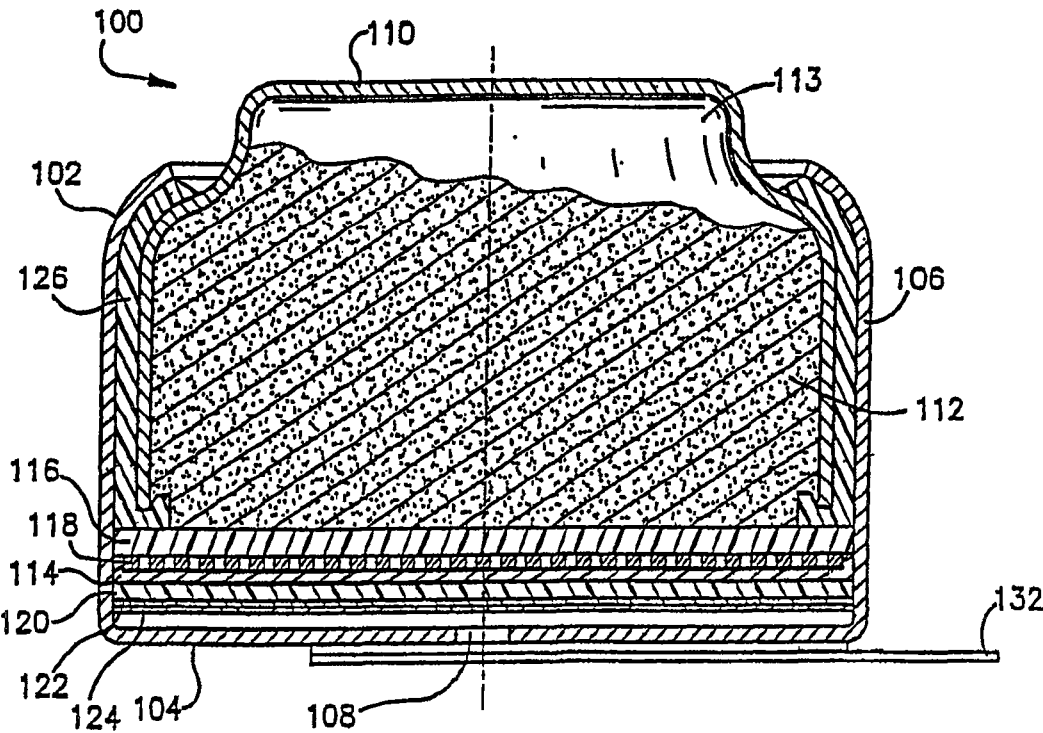


图 1

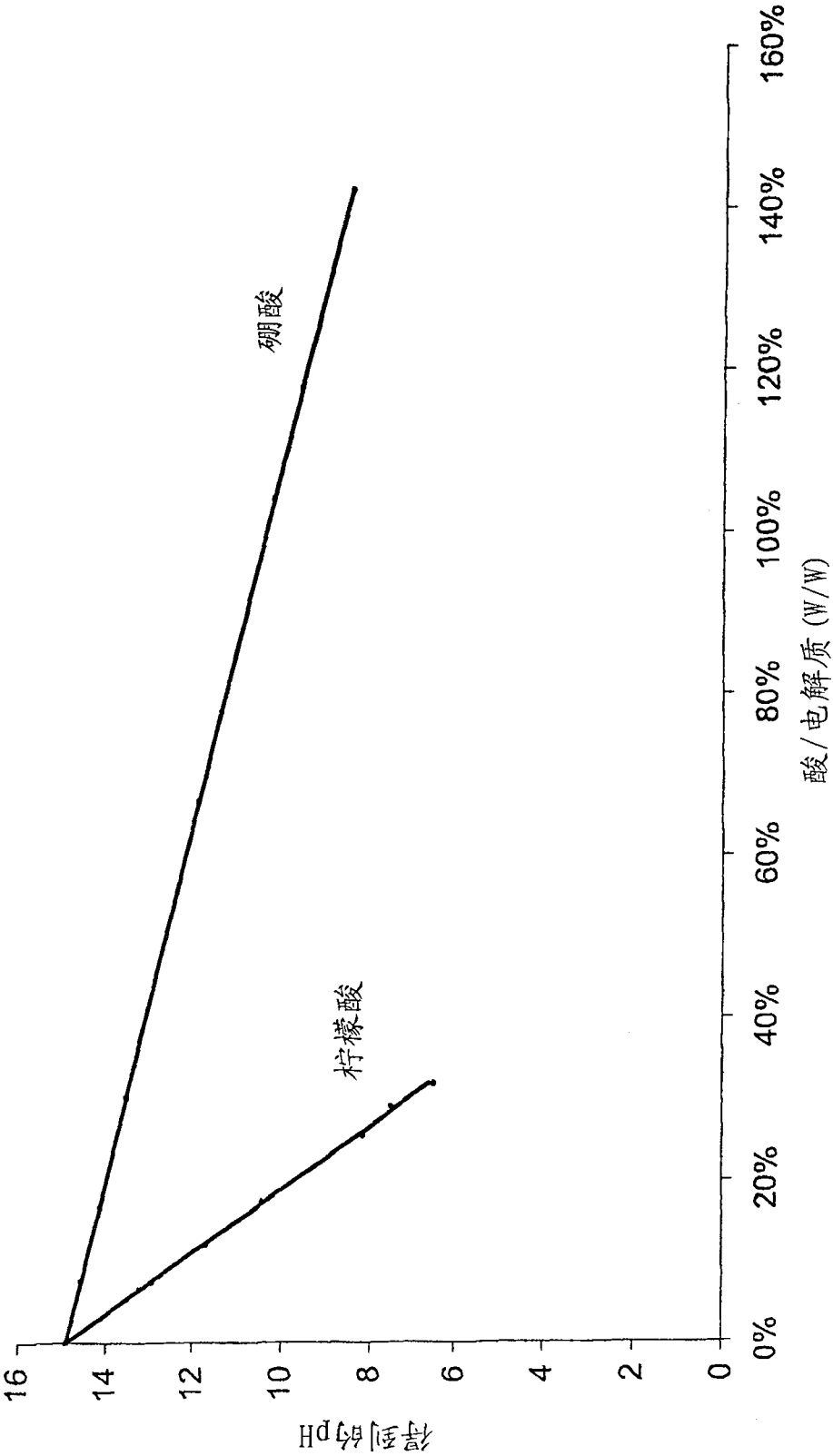


图 2

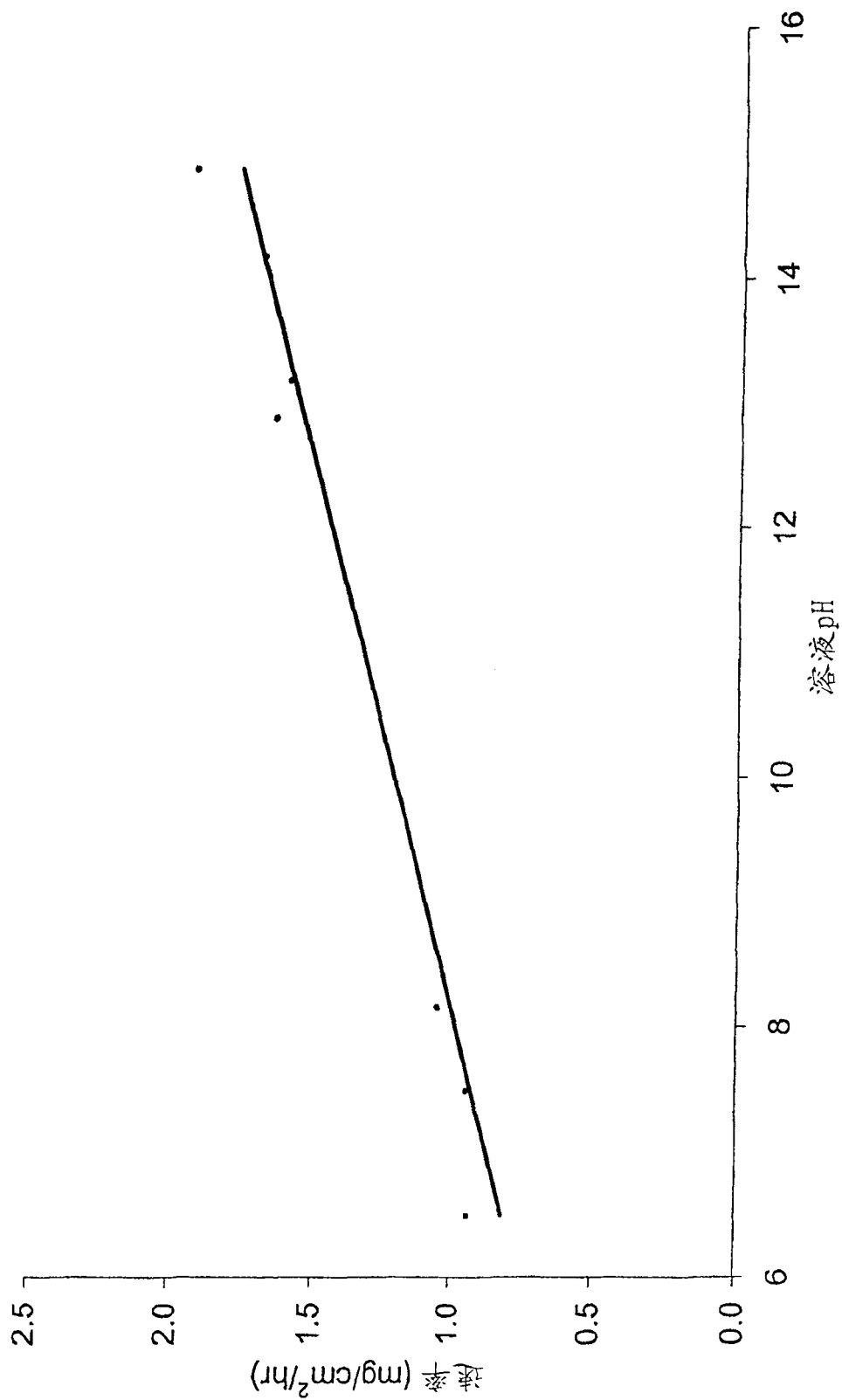


图 3

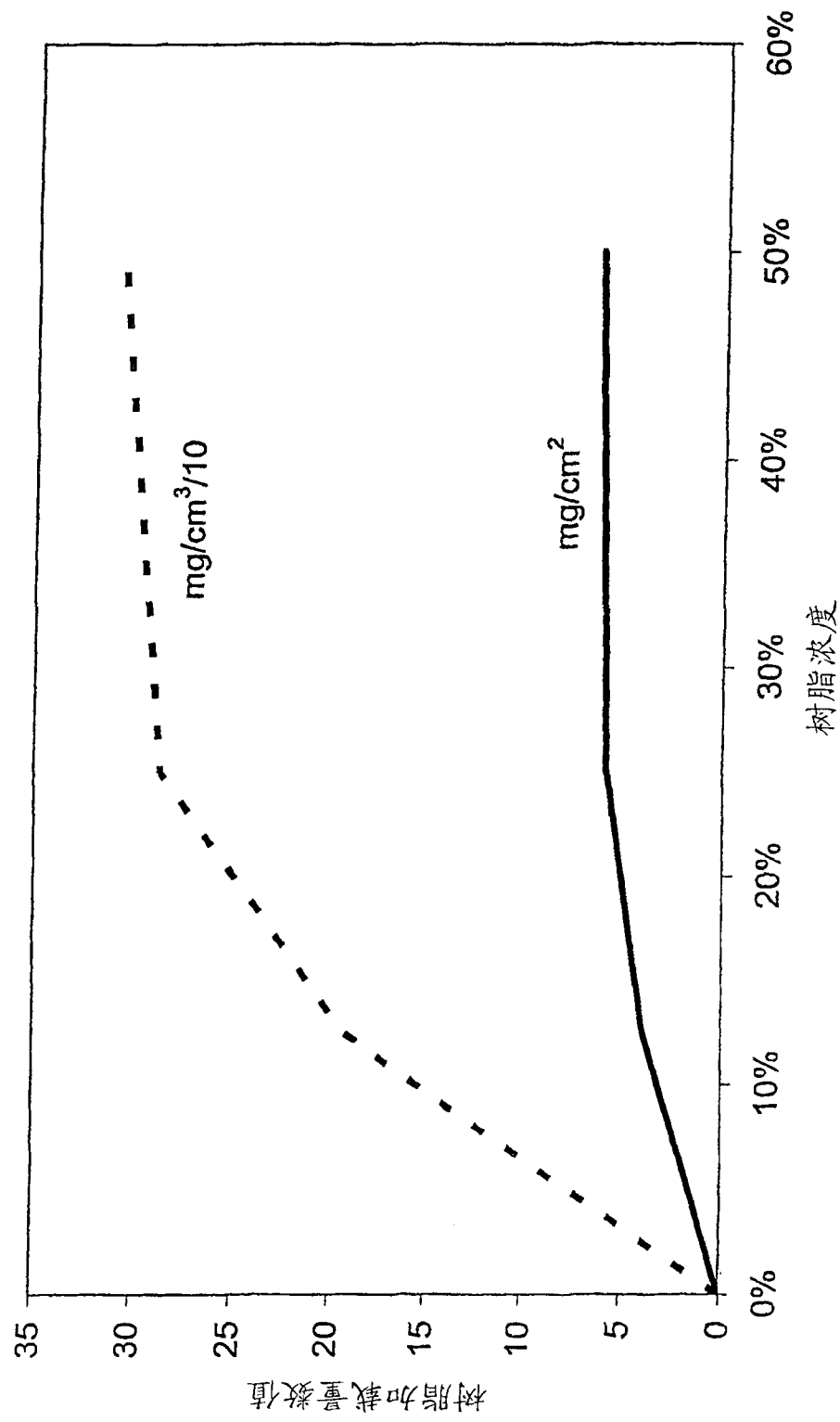


图 4

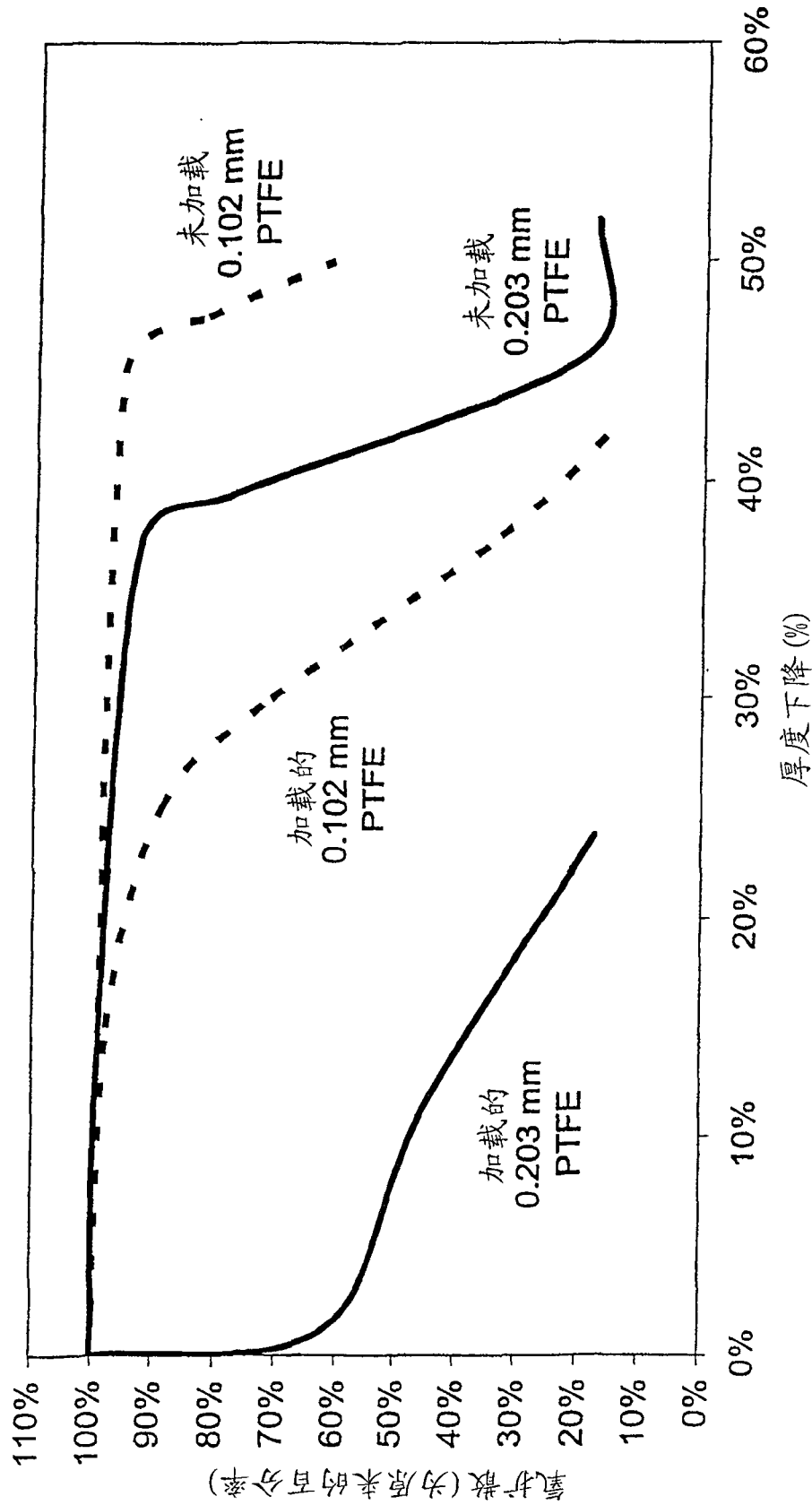


图 5