[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 8/08 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019050.9

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100511804C

[22] 申请日 2004.6.25
[21] 申请号 200480019050.9
[30] 优先权
[32] 2003.7.3 [33] US [31] 10/613,686
[86] 国际申请 PCT/US2004/020692 2004.6.25
[87] 国际公布 WO2005/008823 英 2005.1.27
[85] 进入国家阶段日期 2006.1.4
[73] 专利权人 吉莱特公司
地址 美国马萨诸塞
[72] 发明人 Z·姜 G·辛特拉
[56] 参考文献
JP55-108172 A 1980.8.19
US 5518838 A 1996.5.21
审查员 王占良

[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
代理人 任宗华

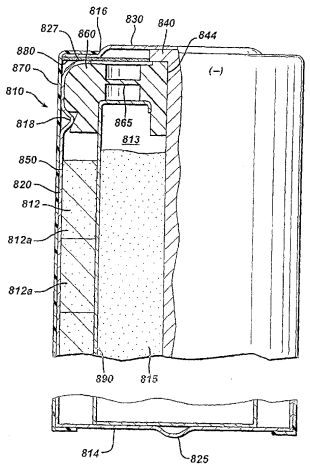
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 4 页

[54] 发明名称

具有改进的阳极的碱性电池

[57] 摘要

形成阳极的方法，所述阳极包括用于碱性电池(810)的锌。该方法包括混合锌粒与优选含聚乙烯醇的粘合剂、表面活性剂和水，形成湿糊剂(815c)。将该湿糊剂模塑成电池的阳极空腔(813)的大致形状，然后加热蒸发水。形成锌粒之间具有细微孔隙空间的固体多孔锌物料。可将固体物料插入到电池的阳极空腔内，然后添加含水碱性电解质，优选含氢氧化钾的电解质。固体物料吸收含水电解质并膨胀，填充阳极空腔，形成最终的新鲜阳极。



1. 形成用于碱性电池的阳极的方法，该方法包括下述步骤：

a)形成含锌粒、胶凝剂、聚乙烯醇粘合剂和水的混合物；

b)干燥所述混合物以蒸发至少部分其内的水，从而产生含所述锌粒的尺寸稳定的物料，其中所述尺寸稳定的物料是含锌粒的固体多孔物料，并且其中在干燥所述混合物之前，将所述混合物模塑成碱性电池的阳极空腔的形状；

c)将所述尺寸稳定的物料插入到碱性电池的阳极空腔内；和

d)添加流体到该阳极空腔内，由此所述流体被所述物料吸收，从而形成所述阳极，其中所述流体包括含水碱性电解质。

2. 权利要求 1 的方法，其中在步骤(d)中，当所述流体在其内被吸收时，所述固体多孔物料膨胀。

3. 权利要求 1 的方法，其中在干燥所述混合物之前，所述混合物至少用隔板材料包裹。

4. 权利要求 1 的方法，其中含水碱性电解质包括氢氧化钾。

5. 权利要求 1 的方法，其中通过加热所述混合物进行在步骤 b)中的所述干燥。

6. 权利要求 1 的方法，其中聚乙烯醇的分子量介于 85000 至 146000。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述胶凝剂包括交联丙烯酸聚合物。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述胶凝剂包括聚丙烯酸和聚丙烯酰胺的淀粉接枝共聚物。

9. 权利要求 1 的方法，其中在干燥之前的所述混合物进一步包括总量为锌的 200 至 1000ppm 的铟。

10. 权利要求 1 的方法，其中在干燥之前的所述混合物进一步包括表面活性剂。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述表面活性剂包括有机磷酸酯。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述固体多孔物料在环境空气中储

存。

13. 一种电化学电池，它包括外壳，正电和负电端；通过权利要求 1 的方法制造的含锌、胶凝剂和聚乙烯醇的阳极；碱性电解质水溶液；隔板；和含阴极活性材料的阴极。

14. 权利要求 13 的电池，其中所述电池是初级电池。

15. 权利要求 13 的电池，其中含水电解质包括氢氧化钾。

16. 权利要求 13 的电池，其中聚乙烯醇的分子量介于 85000 至 146000。

17. 权利要求 13 的电池，其中阴极包括二氧化锰。

18. 权利要求 13 的电池，其中锌包括平均粒径介于 30 至 1000 微米的锌粒。

19. 权利要求 13 的电池，其中锌包括平均粒径介于 30 至 400 微米的锌粒。

20. 权利要求 13 的电池，其中所述胶凝剂包括交联丙烯酸聚合物。

21. 权利要求 13 的电池，其中所述胶凝剂包括聚丙烯酸和聚丙烯酰胺的淀粉接枝共聚物。

22. 权利要求 13 的电池，其中所述阳极进一步包括表面活性剂。

23. 权利要求 22 的电池，其中所述表面活性剂包括有机磷酸酯。

具有改进的阳极的碱性电池

本发明涉及用于碱性电池的锌阳极。本发明涉及阳极，所述阳极通过使含水碱性电解质加入到其中的含锌粒的固体多孔物料预成形以形成最终阳极而制备。

常规的碱性电化学电池具有含锌的阳极和含二氧化锰的阴极。电池典型地由圆柱形外壳形成，但具有平坦表面的外壳或者盘状钮扣电池也是可能的。外壳最初形成有扩大的开放端和相反的闭合端。在供应电池内容物之后，将具有绝缘芯棒的端部盖帽(cup)插入到开放端内。通常通过在绝缘芯棒的边缘上卷曲外壳边缘并绕绝缘芯棒径向压缩外壳，以提供紧密封接，从而密封电池。与阳极电接触的端部盖帽板可连接到芯棒上，形成负电端。在相反的闭合端处的电池外壳的一部分形成正电端。

初级碱性电化学电池典型地包括含锌阳极活性材料的阳极，碱性电解质，含二氧化锰阴极活性材料的阴极，和在阳极与阴极之间的电解质可渗透的隔板膜。(阳极活性材料此处定义为一旦电池放电时经历有用的电化学反应的阳极材料)。隔板可典型地包括例如与常规的胶凝剂(例如羧甲基纤维素钠或丙烯酸聚合物的钠盐)和电解质混合的锌粒。胶凝剂(当其与碱性电解质接触时被激活)起到在胶凝接枝内悬浮锌粒并维持它们彼此接触的作用。典型地，插入到阳极活性材料内的导电金属钉(nail)充当阳极集电器，它电连接到负电端的端部盖帽上。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。阴极典型地包括与导电添加剂，典型地石墨材料混合的粒状二氧化锰作为电化学活性材料，以提高导电率。任选地，聚合物粘合剂和其它添加剂，例如含钛化合物可加入到阴极中。

常规地以泵送到电池的阳极空腔内的淤浆形式制备用于碱性电池的锌阳极。典型地通过形成包括含水碱性电解质的胶凝的电解质混合

物，优选胶凝的含水氢氧化钾，从而制备淤浆。可例如通过混合胶凝剂，例如聚丙烯酸胶凝剂与含水碱性电解质，形成这种胶凝的电解质。然后含小量表面活性剂的锌粉共混物典型地混合到胶凝的电解质内，形成阳极淤浆混合物。阳极淤浆混合物常规地通过淤浆泵泵送到电池的阳极空腔内。尽管设计淤浆泵，以免空气进入淤浆混合物，但当将淤浆泵送到电池阳极空腔内时，泵典型地允许小量空气进入淤浆内。这导致在泵送到阳极空腔内的阳极混合物中形成空气空穴。这种空气空穴的尺寸可以是细微的，但更典型地当通过简单的X-射线照片，在没有放大的情况下检测阳极时，存在肉眼可见的许多这种空气空穴，任选地，可添加一些额外的含水电解质，以便在淤浆泵送到阳极空腔内之后，调节在阳极混合物内电解质的组成。然而，这种额外的电解质没有显著降低在阳极淤浆内空气空穴的数量。在阳极淤浆内这种空气空穴的存在倾向于降低阳极总的传导率，这是因为它降低在空气空穴区域内锌粒之间的接触程度。

在商业电池组装线中，这种锌淤浆倾向于堵塞分配管，从而导致组装线停工。此外，大批料的淤浆储存倾向于导致随着时间流逝某些锌粒的沉降或者沉淀，这最终可导致锌粒不均匀的分布。锌粒沉降或沉淀也可发生于已经在电池上分配的胶凝的锌淤浆上，例如在其中电池长时间储存或者经历某些摇动或振动的情况下。锌粒的这种沉淀会引起锌在阳极空腔内不均匀的分布和随后电的连续性的损失。此外，难以泵送阳极淤浆到非常小尺寸，尤其小的不规则形状的阳极空腔内。在这种情况下，必须更加注意锌粒的形状和淤浆的可流动性(稠度)，从而制备淤浆混合物，其中从总的传导率的角度考虑，所述淤浆的可流动性可能牺牲最终阳极。在小尺寸电池，例如小型钮扣电池中，可通过分配离散锌粒和胶凝剂的混合物到电池的阳极空腔内和外加的含水碱性电解质，形成胶凝的阳极，从而制备阳极。在商业生产中，这成为形成锌/空气电池用阳极的低效且速度受到限制的方法。它还可导致锌粒在胶凝的阳极内不均匀的分散。

在阴极中使用的二氧化锰优选是电解二氧化锰(EMD)，它通过直接

电解硫酸锰和硫酸浴而制造。EMD 是理想的，因为它具有高的密度和高的纯度。EMD 的电阻率非常低。典型地将导电碳材料加入到阴极混合物中，以改进在单独的二氧化锰颗粒之间的导电率。这种导电添加剂还改进二氧化锰颗粒与电池外壳(housing)之间的导电率，其中所述电池外壳还起到阴极集电器的作用。合适的导电添加剂可包括例如导电碳粉，例如炭黑，其中包括乙炔黑，片状结晶天然石墨，片状结晶合成石墨，其中包括膨胀或者页状石墨。石墨，例如片状天然或者膨胀石墨的电阻率典型地可介于约 $3\times10^{-3}\Omega$-cm 至 $4\times10^{-3}\Omega$-cm。

希望省去对制备阳极作为锌的淤浆混合物的需要。相反需要制备预成形固体形式的阳极，它可作为干燥固体插入到阳极空腔内，且不需要泵送淤浆混合物到阳极空腔内。

本发明涉及形成用于碱性电池的含锌阳极的方法。形成本发明阳极的方法适合于制备用于碱性电池，尤其初级(不可再充电)的碱性电池的锌阳极。这种电池典型地具有含粒状锌的阳极，含二氧化锰的阴极和含水碱性电解质，优选含氢氧化钾的碱性电解质。本发明的方法也可用于制备在具有除了二氧化锰以外的阴极的碱性电池内含粒状锌的阳极，条件是这种电池使用含水碱性电解质，例如包括含水氢氧化钾的含水碱性电解质。本发明的方法可用于制备用于碱性电池的锌阳极，而与电池总的形状无关。例如，电池可以是圆柱电池，钮扣电池或平板电池，条件是该电池使用含水碱性电解质。可使用本发明的阳极，而与碱性电池的阳极空腔的形状无关。例如，本发明的阳极适合于在不规则形状的阳极空腔，例如在 U.S.6482543B1 中所述的阳极空腔内使用。

本发明的方法也可用于制备适合于在锌/空气电池中使用的锌阳极。这种电池典型地使用含粒状锌和含水碱性电解质，通常含氢氧化钾的含水碱性电解质的阳极。这种锌/空气电池通常以例如在助听器中使用的钮扣电池形式使用。锌/空气电池也可以是延长的圆柱形电池形式。锌/空气电池用空气去极化且典型地具有含二氧化锰的阴极。二氧化锰可充当阴极催化剂，或者部分作为在电池放电过程中经历有用的

电化学反应的活性阴极材料。

本发明的一个方面涉及制备锌的含水湿糊剂和模塑该糊剂成碱性电池用阳极空腔的大致形状。这可方便地通过施加湿糊剂到其内具有空腔的钢、陶瓷或塑料阴模内而进行，该空腔具有电池阳极空腔的大致形状。糊剂在压力下填充空腔，从而具有空腔的形状。在环境温度下，糊剂可以在模腔内压塑短的时间，典型地 2-3 秒。按照这一方式模塑的糊剂形成可容易地从阴模中取出的锌的湿物料(湿的预成形体)。锌的湿物料(湿的预成形体)具有充足的结构完整性，结果它可单独自立在阴模外侧，同时保持其模塑形状。然后加热单独自立的湿的预成形体，使水蒸发，从而导致固体、干燥、多孔的锌物料(固体预成形体)，其可一直储存，直到电池准备用于组装。

如下所述形成湿的锌物料(湿糊剂)：使用电/机械共混器，将锌粒、表面活性剂、水凝胶粘合剂、聚乙烯醇粘合剂和水的混合物共混成糊剂，直到糊剂具有均匀的稠度。调节粘合剂和水在共混物内的用量，以控制糊剂稠度。碱性电解质没有加入到湿糊剂中。湿糊剂然后插入到在钢、陶瓷或塑料阴模内的空腔中。模腔具有电池阳极空腔的大致形状，但优选略微较小。湿糊剂可具有非常类似于湿胶粘剂(cement)的稠度，因此可便利地挤出到模腔内。在环境温度下，可在模腔内压塑湿糊剂短的时间段，典型地约 2-3 秒，以便它被压实且完全具有空腔的形状。例如，湿糊剂可填充到具有所需阳极空腔的大致形状的模腔内。模腔的外端可毗邻可拆卸的固体基板(base)。可使用杵子的第一次冲击压实在模腔内的湿糊剂，形成压实的湿锌物料(湿的预模塑体)。可除去阴模基板，和杵子的第二次冲击迫使湿的锌物料(湿的预模塑体)流出模腔。在湿的锌物料内的粘合剂，尤其聚乙烯醇，有助于赋予湿物料充足的结构完整性，以便它尺寸稳定。聚乙烯醇充当胶水，将锌粒把持在一起。湿物料的尺寸稳定，亦即，保持至少其大概的总体形状，且可自立在阴模外侧。当然，术语“尺寸稳定”还延伸到且包括当在阴模内成形时获得，之后从模具中取出完全保持其形状的湿物料。可使用使湿糊剂成型的其它方法，例如可将湿糊剂插入到开放

的模具内；可施加压力到模具内湿糊剂的表面上，压实在其内的湿糊剂，形成压实的湿锌物料。然后可翻转模具，释放压实的物料。从模腔或模具中排出的湿的锌物料优选接近它将插入其内的模腔的形状。

形成湿的锌物料(湿的预成形体)的湿糊剂优选包括锌粒、表面活性剂、水凝胶粘合剂，聚乙烯醇粘合剂和水的混合物。表面活性剂优选二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂，例如以商品名“RM-510”商购于Rhone-Poulenc的表面活性剂。粘合剂包括a)一种或多种水凝胶粘合剂，它可以是可商购的胶凝剂形式，和b)聚乙烯醇粘合剂。优选的水凝胶粘合剂是以商品名“CARBOPOL C940”商购于B.F.Goodrich的交联丙烯酸聚合物胶凝剂。可单独使用CARBOPOL C940粘合剂。然而，优选地，添加以商品名“WATERLOCK A-221”商购于Grain Processing Co.的接枝到淀粉主链上的水解的聚丙烯腈，形成总的水凝胶粘合剂。添加聚乙烯醇以提供湿糊剂结构完整性，以便它可被模塑。

从模腔中取出的湿的锌物料(湿的预成形体)可具有下述组成：锌(80-94wt%)，表面活性剂，例如二壬基苯酚磷酸酯RM-510表面活性剂(0.05-0.2wt%)，含例如CARBOPOL C940粘合剂(0.5-3wt%)和WATERLOCK A-221粘合剂(0.05-0.33wt%)和聚乙烯醇(0.2-1wt%)的全部粘合剂(0.5-3wt%)，水(3-18wt%)。聚乙烯醇的分子量优选介于约85000至146000。这种聚乙烯醇可以以固体形式商购获得。在将它加入到锌粒中之前，可方便地将它与水一起溶解。从模腔中取出的湿的锌物料(湿的预成形体)当置于平坦表面上时至少保持它的大概的总体形状。亦即，其尺寸稳定。任选地，可绕湿的锌物料(湿的预成形体)包裹隔板材料。可通过将湿的锌物料在有或无隔板材料绕其包裹的情况下，以自立形式放置在暴露于周围空气下的烘箱内，从而干燥湿的锌物料。所需地在介于约55℃至120℃的温度下，例如在约55℃的温度下，加热在有或无隔板施加到其上的湿的锌物料，蒸发在其内的至少一部分水。要理解，此处所使用的术语干燥或干燥的应当指通过加热等处理湿的锌物料，以便除去在其内的至少一部分游离水。优选地，包含在湿的锌物料内的基本上所有的游离水在加热步骤期间蒸发，从

而形成干燥、固体多孔锌物料(固体预成形体)。

固体多孔锌物料(固体预成形体)具有接近电池阳极空腔的形状。若在干燥之前，用隔板材料包裹湿的锌物料，然后，所得固体多孔锌物料还具有完整地绕所述固体多孔锌物料且典型地粘合到其上的隔板。锌粒保持悬浮在干燥固体物料内的紧密网络内。固体锌物料(固体预成形体)可所需地具有下述组成：锌(96-99wt%)，表面活性剂，例如二壬基苯酚磷酸酯 RM-510 表面活性剂(0.06-0.25wt%)，含例如 CARBOPOL C940 粘合剂(0.5-3wt%)和 WATERLOCK A-221 粘合剂(0.05-0.37wt%)和聚乙烯醇(0.22-1.2wt%)的全部粘合剂(0.5-3wt%)。固体多孔锌物料(固体预成形体)的孔隙度介于约 25 至 50%，典型地介于约 40 至 50%(孔隙度是在物料内的孔隙空间的体积除以物料总的表观体积)。干燥的固体锌物料(固体预成形体)用出现在单独的锌粒之间的细微的孔隙空间的空穴来表征，其导致固体预成形体介于约 25 至 50%，典型地介于约 40 至 50%的孔隙度。这些细微的孔隙空间最先用水填充，所述水从湿的锌物料(湿的预成形体)中蒸发。令人惊奇地，聚乙烯醇充当胶水在固体多孔锌物料(固体预成形体)内将锌粒把持在一起。聚乙烯醇令人惊奇地提供充足的结构完整性，以防止固体多孔锌物料(固体预成形体)坍塌并确保它把持其总体形状。固体多孔锌物料因此尺寸稳定，亦即，以其自立形式保持至少大概的总体形状。当然，术语“尺寸稳定”还延伸到且包括当单独地自立时，完全保持其形状的固体多孔锌物料。因此，它可储存保持，直到准备用于电池中。在电池组装过程中，固体预成形体可插入到碱性电池的阳极空腔内。然后，添加含水碱性电解质，优选含氢氧化钾的含水碱性电解质。固体预成形体立即吸收含水碱性电解质，于是该物料优选膨胀为阳极空腔的全部形状，从而形成最终的新鲜阳极。聚乙烯醇充当胶水，在湿的锌物料(湿的预成形体)和干燥的固体多孔锌物料(固体预成形体)二者内将锌粒粘合在一起。水凝胶粘合剂主要充当胶凝剂，亦即，它们吸收含水电解质溶液且还引起固体预成形体膨胀，当电解质溶液加入其中时。聚乙烯醇稳定且对碱性化学电解质具有化学抗性。

将固体(或尺寸稳定的)多孔锌物料插入到碱性电池的阳极空腔内，然后向其中添加含水碱性电解质形成阳极的本发明方法，于是不具有与现有技术的方法有关的缺点，现有技术的方法泵送胶凝的阳极淤浆到阳极空腔或者在没有施加固体多孔锌物料的情况下，在阳极空腔内首先混合离散的锌粒、胶凝剂和含水电解质。

图 1 是具有通过本发明方法制造的锌阳极的碱性电池的截面视图。

图 2 是具有通过本发明方法制造的锌阳极的碱性电池的圆柱形钮扣电池的截面视图。

图 3A 是显示用本发明的湿锌糊剂填充的模腔的视图。

图 3B 是显示在模腔内压实湿的锌物料之后，所得湿的锌物料的示意图。

图 3C 是显示在烘箱内干燥压实的湿锌物料产生干燥的固体多孔物料的示意图。

图 3D 是显示干燥的固体物料产品的示意图。

图 4 是显示在水蒸发形成固体多孔锌物料(固体预成形体)之后，在锌粒之间的孔隙空间的扫描电子显微照片。

图 1 中示出了利用本发明阳极混合物的代表性碱性电池。碱性电池 810 是初级(不可再充电)电池。碱性电池 810 包括具有闭合端 814 和开放端 816 的圆柱形钢，优选镀镍钢外壳 820。制备预模塑的干燥固体多孔锌物料(固体预成形体)815c(图 3D)并将其插入到在外壳 820 内的电池阳极空腔 813 中。固体预成形体是孔隙度介于约 25 至 50%，典型地介于约 40 至 50%的多孔预成形体。固体多孔锌物料(固体预成形体)815c 优选具有硬质固体的稠度且尺寸稳定，亦即，它保持结构完整性，以便在电池外侧时至少维持其大概形状。固体多孔锌物料(固体预成形体)815c 优选干燥，并可储存，一直到电池组装的时刻，这是因为在其内的成分在干燥环境内不具有反应性。固体多孔锌物料 815c 预成形为阳极空腔的形状，但具有稍微较小的直径，以便它可容易插入到阳极空腔中。在优选的实施方案中，当固体预成形体 815c

最初插入到阳极空腔内时，选择固体预成形体 815c 的外径比阳极空腔 813 的内径小约 10 至 40%。在预成形的固体锌物料(固体预成形体)815c 插入到阳极空腔内之后，含水碱性电解质，优选包括含水氢氧化钾的碱性电解质加入到阳极空腔 813 中。含水电解质被固体多孔锌物料吸收，其膨胀到阳极空腔的直径和全部形状，从而形成最终的新鲜阳极 815。

在预成形的固体多孔锌物料(固体预成形体)815c 插入到阳极空腔 813 内之前，制备阴极混合物 812。阴极混合物 812 含有导电材料，例如片状结晶天然石墨或者片状结晶合成石墨，其中包括膨胀和石墨碳纳米纤维及其混合物。阴极混合物 812 包括 KOH 电解质水溶液，和可湿法制备该混合物，且在将该混合物插入到电池内之前，包括含水 KOH。例如，外壳 820 可用阴极混合物填充，和阴极混合物的中心部分可挖空，留下图 1 所示的环形阴极 812。湿的阴极混合物可在电池内的同时压实。优选地，阴极混合物 812 在插入到电池内之前，被压实成多个表面湿润的固体圆盘 812a，然后可在电池内的同时另外压实。

隔板片材 890 可贴着阴极圆盘 812a 的内表面放置。一般来说，在锌/MnO_2 碱性电池中常规地使用的隔板可用于具有本发明阳极 815 的本发明电池 810 内的隔板上 890。隔板 890 可以是纤维素膜或者由含聚乙烯醇和人造丝纤维的非织造材料形成的膜。隔板 890 可具有单层的这种非织造材料或者可以是具有粘合到非织造材料上的玻璃纸外层的复合材料。非织造材料典型地可含有约 60wt%-80wt%的聚乙烯醇纤维和介于约 20 至 40wt%的人造丝纤维。可布置隔板 890，以便玻璃纸层与或者阴极 812 或者阳极 815 相邻。以上所述的隔板是已知的且在相关的常规在锌/MnO_2 碱性电池中使用且还适合于在本发明的碱性电池 810 中使用。在隔板 890 置于合适位置之后，本发明的固体多孔锌物料(固体预成形体)815c 可插入到阳极空腔 813 内。或者，固体多孔锌物料 815c 可具有绕其包裹的隔板 890，和在其上具有隔板的所述固体多孔物料然后可插入到阳极空腔 813 内。碱性电解质，优选含氢氧化钾的碱性电解质，然后加入到如上所述的阳极空腔内。电解质立即

被固体多孔锌物料 815c 吸收，于是该物膨胀并形成具有阳极空腔 813 的全部形状的最终新鲜的均匀阳极 815。最终新鲜的阳极 815 典型地为柔软、湿润、海绵状稠度。

在填充电池 810 之后，绝缘芯棒 860 插入到开放端 816 内。绝缘芯棒 860 可以是聚丙烯、滑石填充的聚丙烯、磺化聚乙烯或尼龙。芯棒 860 在其内可具有典型地为小的环形、椭圆或多边形形状的薄的部分 865。薄的部分 865 充当可断裂的膜，其中设计所述可断裂的膜断裂，从而释放在电池内过多的气体。这防止例如，若电池进行过度加热或者错误的操作条件的话，在电池内气体压力的过度累积。芯棒 860 优选绕图 1 所示的圆形台阶 818 扣配合，以便芯棒原地锁定在开放端 816 内。外壳 820 的周边 827 在绝缘芯棒 860 的顶部上卷曲。绝缘垫圈 880 施加在外壳 820 的卷曲的周边 827 上。绝缘垫圈 880 可以是聚乙烯涂布的纸垫圈。端部盖帽 830 焊接到集电器 840 的顶部。延长的集电器 840 然后插入(受力适配)到绝缘芯棒 860 的孔隙 844 内，以便端部盖帽 830 开始支撑绝缘垫圈 880。集电器 840 可选自发现可用作集电器材料的各种已知的导电材料，例如黄铜、镀锡黄铜、青铜、镀铜或镀铟的黄铜。在试验电池中所使用的集电器 840 是黄铜。可绕集电器 840 预施加常规的沥青密封剂，之后将其插入到孔隙 844 内。绕外壳 820 施加膜标签 870。端部盖帽 830 变为碱性电池 810 的负电端，和在外壳 820 的闭合端的尖头 825 变为正电端。

图 1 所示的电池 810 可以是 AA 电池。然而，该图所示的碱性电池不打算限制到任何特定的尺寸。因此，本发明的方法可用于制备 AAA、AAA、C 和 D 尺寸的圆柱形碱性电池以及钮扣形状的碱性电池或者棱柱形电池或者外壳具有平坦或曲线表面的电池用阳极。本发明的方法可用于制备用于锌/空气电池，例如在助听器中常用的锌/空气钮扣电池用的锌阳极。

碱性电池不打算限制到任何特定的阴极化学上，只要阳极 815 通过本发明方法制备即可，本发明的方法包括 a)形成预成形的尺寸稳定的锌物料，b)将预成形的物料插入到电池的阳极空腔 813 内，和 c)添

加含水电解质到阳极空腔内，形成最终新鲜的阳极 815。上述电池(图 1)可以是 AAAA、AAA、AA、C 或 D 圆柱电池。这些标准的电池尺寸是本领域认可的且通过美国国家标准学会或者欧洲国际电工委员会(IEC)设定。此处参考的 AA 圆柱电池具有由美国国家标准学会(ANSI)电池规格 ANSI C18.1M，Part 1-1999 给出的如下所述的标准的总尺寸：从正到负端的总长度介于 49.2mm 至 50.5mm，和总的外部电池直径介于 13.5mm 至 14.5mm。电池也可以是平坦或者棱柱形状的电池或

最终新鲜的阳极 815 优选不含汞(小于 50 份汞/百万份总的阳极金属含量(通常锌)，优选小于 20 份汞/百万份阳极内的全部锌)。本发明的电池 810 还优选不含外加量的铅，因此可基本上不含铅，亦即，总的铅含量小于阳极内锌的 30ppm，所需地小于 15ppm。最终新鲜的阳极 815 所需地含有用量介于约 50 至 1000ppm 锌，优选介于约 200 至 1000ppm，所需地介于约 200 至 500ppm 锌的铟。

可以以圆柱形电池 810(图 1)或(图 2)所示的钮扣或者钱币电池 110 形式制造例如锌/二氧化锰碱性电池。圆柱形电池 810 或者钮扣电池 110 可分别包括含二氧化锰的常规碱性电池阴极混合物 812 或 170。这种阴极混合物可典型地包括例如 MnO_2，80-90wt%，石墨，例如膨胀石墨，约 4 至 10wt%，和约 5 至 10wt%的含水 KOH 电解质(含水 KOH 电解质是 30-40wt%的 KOH 浓度，优选 35 至 40wt%的 KOH 浓度)。含水 KOH 电解质优选还含有约 2wt%的 ZnO。阴极混合物也可任选地包括约 0.1-0.5wt%的聚乙烯粘合剂。

最终新鲜的阳极组合物 815(图 1)或 150(图 2)包括：锌合金粉末 62-80wt%，优选介于约 66 至 70wt%(99.9wt%的锌，其含有总量介于约 200 至 1000ppm 锌，典型地介于约 200 至 500ppm 锌的铟)；含 38wt% KOH 和约 2wt% ZnO 的 KOH 水溶液；聚乙烯醇粘合剂(介于约 0.15 至 1.0wt%，优选介于约 0.2 至 0.8wt%)；水凝胶粘合剂，其包括以商品名“CARBOPOL C940”获自于 B.F.Goodrich(例如 0.25-2wt%)的交联丙烯酸聚合物胶凝剂和优选淀粉接枝共聚物，例如以商品名“WATERLOCK A-221”获自 Grain Processing Co.的聚丙烯酸和聚丙烯酰胺的淀粉接枝共聚物(介

于 0.01 至 0.3wt%)；以商品名“RM-510”商购于 Rhone-Poulenc 的二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂(0.025 至 0.15%)。锌合金可典型地含有介于约 200 至 500 重量份的铟/百万重量份的锌。这种锌合金的平均粒度介于约 30 至 1000 微米，所需地介于约 30 至 400 微米，典型地介于约 100 至 400 微米。要理解，在不规则形状颗粒的情况下，粒度以颗粒的长尺寸为基础。锌粒可以是球形或者主要是球形或者可以是主要是非球形，例如多边形或者环形。应当理解，此处所使用的术语锌应当包括这种锌合金粉末，因为该合金粉末几乎全部由锌组成且在电化学中起到与锌一样的作用。

尽管上述粘合剂，但命名为胶凝剂的 CARBOPOL C940 和 WATERLOCK A-221 优选结合聚乙烯醇粘合剂，形成本发明的阳极混合物，也可使用其它胶凝剂粘合剂结合聚乙烯醇。例如，用于锌淤浆的胶凝剂可选自各种已知的胶凝剂。优选的胶凝剂基本上不溶于电池电解质中，结果胶凝剂不会在阳极和阴极之间迁移。当本发明的最终阳极静置储存时，优选的胶凝剂还不损失水。可用作粘合剂与聚乙烯醇结合用于本发明的阳极混合物的合适的胶凝剂可以是例如羧甲基纤维素或交联羧甲基纤维素、甲基纤维素、交联聚丙烯酰胺、交联丙烯酸聚合物，例如获自于 B.F.Goodrich 的 CARBOPOL C940，淀粉接枝共聚物，例如获自 Grain Processing Co.的 WATERLOCK A-221 聚丙烯酸和聚丙烯酰胺的淀粉接枝共聚物，和碱水解的聚丙烯腈，例如获自 Grain Processing Co.的 WATER-LOCK A-400。尽管可单独或结合使用任何这些胶凝剂，但至少一种胶凝剂可有利地选自交联丙烯酸聚合物，例如 CARBOPOL C940 或 SIGMA POLYGEL 4P 胶凝剂，或淀粉接枝共聚物，例如 WATERLOCK A-221 共聚物。另外，如上所述地添加聚乙烯醇，优选 M.W.介于约 85000 至 146000 的聚乙烯醇，形成本发明的湿的阳极混合物，然后可将其干燥，并转化成本发明的干燥的固体多孔物料(干燥的固体预成形体)，将其又插入到碱性电池的阳极空腔内。含水碱性电解质，优选含氢氧化钾的含水碱性电解质然后加入到固体多孔锌物料中，于是电解质被吸收到固体物料内，从而引起该物料盘状并转化成最终的阳极。聚乙

烯醇粘合剂以及丙烯酸聚合物 CARBOPOL C940 粘合剂在碱性电解质中是非常化学稳定的，且尤其当与本发明的阳极结合使用时是所需的粘合剂。聚乙烯醇尤其提供外加的结构完整性并在紧密的网络内保持锌粒在一起，以便可形成自立的固体多孔物料(固体预成形体)。

根据本发明，首先制备湿的锌糊剂 815a 并模塑，形成与阳极空腔的形状接近的湿的预成形物料 815b。这可常规地通过倾倒或挤出湿糊剂 815a 到图 3A 的钢或者塑料阴模 600 的模腔 630 内而进行。阴模 600 具有空腔 630 穿过其中的主体部分 610。阴模主体位于可拆卸的基板 620 上(图 3A)。模腔 630 的形状与电池阳极空腔接近。在压力下，通过施加压力到杵子顶部 640 上，将杵子 645 例如在 2-3 秒内注入到模腔 630 内，从而引起湿的锌糊剂 815a 变得压实并模塑成空腔 630 的形状，从而模塑湿的锌糊剂 815a。典型地，可施加适中的力到杵子上，所需地约 400 磅的力，典型地介于约 10 至 300 磅。对于直径介于例如约 3 至 7mm 的模腔 630 来说，通过杵子 645 的冲击，以这一方式将这一力施加到湿的锌糊剂 815a 的暴露表面上。取决于模腔 630 的直径或宽度以及存在于阴模内的湿的锌糊剂的含量来调节力的大小。与较大直径的空腔和较大量的湿的锌糊剂相比，较小直径的空腔和较小量的湿的锌糊剂要求较小的冲击作用力。阴模基板 620 然后可从阴模主体 610 上拆卸。可通过杵子 645 的二次冲击(如图 3B 中的返回位置所示)，使模塑的湿的锌物料(湿的预成形体)815b 推过模腔 630。从模腔 630(图 3B)中排出的湿的预成形体 815b(图 3B)尺寸稳定，亦即具有足够强的结构完整性，以便它可自立在阴模外侧，同时保持至少其大概的模塑形状。

因此，在优选的实施方案中，湿的锌物料 815b(预成形体)可放置在平坦的托盘或者表面 720 上，然后可将其插入到烘箱 700(图 3C)内。任选地，隔板 890 可绕湿的锌物料 815b 包裹，以便在其上具有隔板 890 的湿的锌物料 815b 置于烘箱 700 内。在这一情况下，隔板 890 可绕湿的锌物料 815b 包裹，以便在例如图 1 所示的结构内，它覆盖至少所述湿的物料 815b 的底部和侧部表面。这可通过绕湿的锌物料 815b

的表面包裹单片隔板 890 而实现。或者，隔板 890 可以以长条形式施加，例如以彼此呈直角且在其中间部分相交的两条长条形式施加。这一相交的长条可置于湿的锌物料 815b 的下方，并向上折叠长条，以覆盖至少所述湿的锌物料 815b 的侧部和底部表面，从而导致例如图 1 所示的结构。隔板 890 可以是在碱性电池中常规地使用的电解质可渗透的材料。隔板 890 可粘合到湿的锌物料 815b 上。具有绕湿的锌物料 815b 包裹的隔板 890 避免在将阳极材料插入到阳极空腔内之前，将隔板插入到阳极空腔内的需要。

在烘箱 700 内，在升高的温度下，所需地介于约 55℃至 120℃，典型地在约 55℃下，在环境空气(惰性气体)中，加热有或无隔板 890 绕其包裹的湿的锌物料 815b(湿的预成形体)。这种加热蒸发包含在其内的至少一部分游离水，从而导致干燥和多孔的锌物料(固体预成形体)815c。若用隔板 890 包裹湿的锌物料 815b，则固体锌物料 815c 也具有完整地绕所述固体锌物料 815b 且典型地粘合到其上的隔板 890。干燥的锌物料 815c(图 3D)尺寸稳定，因此可在没有改变至少其大概形状的情况下自立。它可储存在密封的容器内，直到电池组装的时刻。有或无隔板 890 绕其包裹的锌物料 815c(固体预成形体)然后插入到电池的阳极空腔 813 内，并添加含水电解质，从而使锌物料膨胀，形成最终的新鲜阳极 815。

如下所述形成插入到模腔 630 内的湿的锌糊剂 815a：使用电/机械共混器，将锌粒、表面活性剂、水凝胶粘合剂、聚乙烯醇粘合剂和水的混合物经典型地约 2-3 分钟的时间段共混成糊剂，直到糊剂具有均匀的稠度。调节粘合剂和水在共混物内的用量，以控制糊剂稠度。湿糊剂然后插入到与阳极空腔形状接近，但优选略微较小的具有模腔 630(图 3A)的钢、陶瓷或塑料阴模内。例如，模腔 630 的直径可典型地比阳极空腔 813 的内径小约 10 至 40%。在约 2-3 秒内，在压力下，湿糊剂具有阴模的形状。然后从阴模中完整地取出湿糊剂，并具有与阳极空腔的形状接近的湿的锌物料(湿的预成形体)形式。在湿物料内的粘合剂，尤其聚乙烯醇，赋予该物料充足的结构完整性，结果模塑

的湿的预成形体可在阴模外侧自立。

形成湿的锌物料 815b(湿的预成形体)的湿糊剂包括锌粒、表面活性剂、水凝胶粘合剂、聚乙烯醇粘合剂和水的混合物。在没有添加含水电解质的情况下形成湿糊剂。表面活性剂优选是二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂，例如以商品名“RM-510”商购于 Rhone-Poulenc 的表面活性剂。粘合剂包括 a)一种或多种水凝胶粘合剂(胶凝剂)，和 b)聚乙烯醇粘合剂。优选的水凝胶粘合剂是以商品名“CARBOPOL C940”商购于 B.F.Goodrich 的交联丙烯酸聚合物胶凝剂。可单独使用 CARBOPOL C940 粘合剂。然而，优选添加以商品名“WATERLOCK A-221”商购于 Grain Processing Co.的接枝在淀粉主链上的水解聚丙烯腈，形成总的水凝胶粘合剂。水凝胶粘合剂在湿的预成形体内更多地充当粘合剂，这是因为湿的预成形体不包括碱性电解质(在碱性电解质存在下，水凝胶变为胶凝剂)。

湿的预成形体 815b 具有下述组成：锌(80-94wt%)，表面活性剂，例如二壬基苯酚磷酸酯 RM-510 表面活性剂(0.05-0.2wt%)，含例如 CARBOPOL C940 粘合剂(0.5-3wt%)和 WATERLOCK A-221 粘合剂(0.05-0.33wt%)和聚乙烯醇(0.2-1wt%)的全部粘合剂(0.5-3wt%)和水(3-18wt%)。

在烘箱内，所需地在介于约 55℃至 120℃的温度下，优选在约 55℃下，在环境空气(或者惰性气体)中，加热湿的预成形体 815b 约 2-3 小时或更少的时间段。这样加热使湿的预成形体内的至少一部分水蒸发，从而形成与阳极空腔的形状接近的固体、多孔锌物料(固体预成形体)815c。希望保持加热温度低于约 120℃以避免在湿的预成形体 815b 内聚乙烯醇和/或胶凝剂降解。固体预成形体 815c 可所需地具有下述组成：锌(96-99wt%)，表面活性剂，例如二壬基苯酚磷酸酯 RM-510 表面活性剂(0.06-0.25wt%)，含例如 CARBOPOL C940 粘合剂(0.5-3.3wt%)和 WATERLOCK A-221 粘合剂(0.05-0.37wt%)和聚乙烯醇(0.22-1.2wt%)的全部粘合剂(0.5-3.3wt%)。锌粒的平均粒度可以是约 30 至 1000 微米，典型地介于约 100 至 400 微米。固体多孔锌物料(固

体预成形体)可长时间地储存，基本上数月或者甚至数年，这是因为在其内不存在彼此反应或者与锌粒反应的组分。固体预成形体可储存在环境条件下的空气中，这是因为暴露于空气下不引起在干燥的预成形体内锌粒或其它组分显著的劣化。固体多孔锌物料(固体预成形体)815c 用出现在单独的锌粒之间的细微的孔隙空间的空穴来表征，其导致固体预成形体介于约 25 至 50%,典型地介于约 40 至 50%的孔隙度。在图 4 所示的固体多孔锌物料 815c 的扫描电子显微照片中清楚地看到在锌粒 822 之间的这些细微的孔隙空间 823。这些细微的孔隙空间最先用水填充，所述水从物料中蒸发。图 4 示出了在锌粒 822 之间的粘合剂材料 824，例如聚乙烯醇，和它们在固体多孔物料中将锌粒 822 把持在一起。令人惊奇地，聚乙烯醇，优选分子量介于约 85000 至 146000 的聚乙烯醇，充当胶水，在固体多孔锌物料(固体预成形体)内将锌粒把持在一起。聚乙烯醇赋予结果完整性，以防止在成形之后以及在储存过程中固体预成形体坍塌。在希望将固体预成形体插入到电池阳极空腔内之前，它可长时间储存放置，例如数月或者甚至数年。

当希望碱性电池负载有阳极材料时，将有或无隔板 890 绕其包裹的固体多孔锌物料 815b(固体预成形体)插入到电池的阳极空腔内。碱性电解质，优选氢氧化钾的水溶液，然后加入到阳极空腔内。所需地含氢氧化钾(浓度介于约 35 至 40wt%的 KOH，2wt%的 ZnO)的碱性电解质水溶液加入到阳极空腔内，其用量使得含水电解质对固体多孔锌物料(固体预成形体)的重量比介于约 0.25 至 0.75。含水电解质被吸收到固体预成形体内，从而引起该预成形体膨胀并紧密填充阳极空腔。添加含水碱性电解质还活化水凝胶粘合剂的胶凝特征。锌粒在比常规的锌淤浆阳极更紧密的网络内把持在一起，且当通过 X-射线照相术，在正常尺寸内观察阳极时，在最终阳极内不存在可视的空气空穴。锌粒的更加紧密的网络倾向于改进阳极的传导率和总的性能。聚乙烯醇充当胶水，将锌粒粘结在一起，而水凝胶粘合剂主要起到胶凝剂的作用，亦即，当电解质加入其中时，它们吸收电解质水溶液且还引起干燥的锌物料膨胀。

在图 2 所示的钮扣电池 110 中，形成具有开放端 132 和闭合端 138 的圆盘状圆柱形外壳 130。由镀镍钢形成外壳 130。电绝缘组件 140，优选具有真空芯的圆柱形膜插入到外壳 130 内，以便绝缘膜 140 的外表面毗邻外壳 130 的内表面，并给其作衬里。任选地，用聚合物材料或者沥青密封剂和类似物涂布外壳 130 的内表面，它是在绝缘体 140 和外壳 130 的内表面之间的界面。绝缘体 140 可由抗碱性电解质进攻的各种热稳定的绝缘材料，例如尼龙或者聚丙烯形成。

参考图 2 的钮扣电池，通过在环境温度下，在常规的共混器内，简单混合，直到获得均匀的混合物，从而制备含 MnO_2(EMD)、石墨、含水电解质的阴极混合物 170。石墨可以是片状天然结晶石墨、片状结晶合成石墨、膨胀石墨或其任何混合物。阴极组合物可以是参考圆柱形电池(图 1)的以上所述的那些。阴极 170 作为毗邻外壳 130 的闭合端 138 的内表面的一层或者压制圆盘形式施加。隔板片材 160 可覆盖阴极 170 施加。隔板 160 可以是以上相对于隔板 890(图 1)所述的常规的离子多孔隔板。在图 2 所示的具体实施方案中，隔板 160 可包括(毗邻阳极 150 的)纤维素或玻璃纸的外层和由纤维素(人造丝)和聚乙烯醇细微组成的非织造材料的里层组成。

可根据以上所述的本发明方法制备阳极 150，其中制备湿的锌物料(湿的预成形体)并模塑成接近圆盘状阳极空腔 153(图 2)的形状然后干燥湿的锌物料(湿的预成形体)，形成固体、多孔的锌物料(固体预成形体)。然后将固体预成形体插入到在隔板 160 上的阳极空腔内。然后将含水碱性电解质加入到阳极空腔 153 内并被固体预成形体吸收，形成最终的新鲜的阳极 150。将优选由镀镍钢形成的阳极覆盖层 120 插入到外壳 130 的开放端 132 内。含黄铜、镀锡黄铜、青铜、镀铜或镀铟的黄铜的阳极集电器 115 可任选地焊接到阳极覆盖层 120 的内表面上。外壳 130 的周边 135 在绝缘元件 140 的暴露绝缘体边缘 142 上卷曲。周边 135 咬合到绝缘体边缘 142 内，所述绝缘体边缘 142 接近外壳 130 并紧密密封在其内的电池内容物。阳极覆盖层 120 还充当电池的负电端，和在闭合端 138 处的外壳 130 充当电池的正电端。

使用常规的MnO_2阴极、隔板和使用锌淤浆以常规方式制备的阳极，制备对比的 AA 圆柱形电池 810。用相同的阴极组合物、隔板制备一组 AA 试验电池，所不同的是通过本发明方法制造阳极。用常规的阳极和阴极与隔板制备对比的 AA 电池 810。由泵送到阳极空腔 813 内的常规的锌淤浆混合物制备阳极。然后制备试验圆柱形 AA 电池 810。试验电池的阴极和隔板与在对比电池中使用的相同。隔板 890 是常规的离子多孔隔板，其由纤维素(人造丝)和聚乙烯醇细微的非织造材料的里层和玻璃纸的外层组成。然而，根据本发明的方法制备在试验电池内的阳极 815，其中将湿的锌物料(湿的预成形体)模塑成接近阳极空腔的形状。然后干燥湿的预成形体，形成如上所述的固体多孔锌物料(固体预成形体)。将固体预成形体插入到阳极空腔 813 内。将含水碱性电解质加入到阳极空腔内并被固体预成形体吸收，形成最终的阳极。对比 AA 电池和试验 AA 电池各自具有接近相同量的锌，亦即 4.6g。平衡电池，以便MnO_2的理论 mA-h 电容(基于 370mA-h/g MnO_2)除以锌的理论电容(基于 820mA-h/g MnO_2)为约 1。通过在 50mA 和 500mA 的恒定电流消耗下放电至 0.5 伏特的截止电压，测定电池的性能，使用寿命(mA-h)和能量输出(mW-h)。

实施例 1：(对比试验-常规阳极淤浆/常规MnO_2阴极)

制备图 1 所示的通用结构的试验圆柱形 AA 电池 810。在对比 AA 电池和试验 AA 电池中的阴极 812 具有下述代表性组成：80-90wt%的电解 MnO_2(例如，获自 Kerr-McGee 的 Trona D)、4-10wt%的膨胀石墨(Timcal E-BNB90，BET 表面积为 24.3m^2/g)、5-10wt% KOH 浓度为约 35-40wt%的 KOH 水溶液。下表报道的性能试验所使用的对比 AA 电池和试验 AA 电池的具体阴极组合物如下所述：

	阴极组成，wt%
MnO_2(EMD)	87
膨胀石墨(Timcal E-BNB90)	8
KOH 水溶液(36wt% KOH 和 2wt% ZnO)	5
	100.00

备注:

1.可使用下述真实密度转化成体积百分数:MnO_2(EMD),4.48g/cc;膨胀石墨(Timcal E-BNB90),2.25g/cc;和 36wt% KOH 水溶液,1.35g/cc。

按照常规的方式,通过制备以上在背景技术部分中所述的锌阳极淤浆,制备对比试验电池 810 的阳极。在将阳极淤浆加入到阳极空腔内之前,将约 1.25g 含 38wt% KOH 和约 2wt% ZnO 的 KOH 水溶液加入到电池外壳内,填充在 MnO_2 阳极内的孔隙。随后,使用在泵送阳极淤浆的操作中常用的常规淤浆泵,将阳极淤浆泵送到阳极空腔内。尽管仔细地防止空气进入淤浆混合物,但当将其引入到阳极空腔内时,在最终的阳极淤浆内仍存在数个可视的空气空穴。这种空气空穴在没有放大的情况下拍摄的 X-射线照片中是肉眼可见的。填充阳极空腔 813 的锌淤浆形成具有 4.6g 锌的阳极 815。最终的阳极 815 具有下述组成:70wt%的锌合金粉末(99.9wt%的锌,其含有总量为 500ppm 的铟),29.4wt%含 38wt% KOH 和约 2wt% ZnO 的 KOH 水溶液,0.44wt%的以商品名“CARBOPOL C940”商购于 B.F.Goodrich 的交联丙烯酸聚合物胶凝剂,和 0.032wt%以商品名“WATERLOCK A-221”商购于 Grain Processing Co.的接枝到淀粉主链上的水解聚丙烯腈,0.117wt%以商品名“RM-510”商购于 Rhone-Poulenc 的二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂。锌合金的平均粒度为约 320 微米。隔板 890 是常规的双层纤维素隔板,其使用含人造丝和聚乙烯醇的外层(面向阴极 812)和面向阳极 815 的玻璃纸的里层。

在恒定的 50mA 的速度下,使实施例 1 的新鲜的 AA 电池放电。在独立的试验中,在恒定的 500mA 的速度下,使不同批次的实施例 1 的新鲜 AA 电池 810 放电。

在 50mA 的放电下,在 0.5 伏特的截止电压时获得的电容为 3010 mA-h。在 50%电容时的平均电压为 1.22 伏特。在 0.5 伏特的截止电压时电池的能量输出为 3520mW-h。

在 500mA 的放电下,在 0.5 伏特的截止电压时获得的电容为

1550mA-h。在50%电容时的平均电压为1.06伏特。在0.5伏特的截止电压时电池的能量输出为1590mW-h。

当新鲜的锌阳极置于密封袋内并在60℃下储存4周时，通过测量从锌阳极中生成的气体量，进行电池的产气试验。产气量为0.0120ml/g阳极。

实施例2（由固体多孔锌物料得到的阳极/常规的MnO_2阴极）

以与实施例1相同的方式制备试验AA电池810，所不同的是阳极815由湿的锌物料(湿的预成形体)形成，所述湿的锌物料模塑成接近阳极空腔813的形状，然后干燥以产生本发明的固体多孔锌物料(固体预成形体)815c。将固体多孔锌物料815c插入到阳极空腔813内，然后添加含水氢氧化钾电解质(介于约35至40wt% KOH和2wt% ZnO的浓度)。固体多孔锌物料(固体预成形体)立即吸收碱性电解质并膨胀，形成说明书以上所述的最终的新鲜湿阳极。含MnO_2的阴极组合物与实施例1中使用的相同。电池具有与实施例1一样的4.6g锌，并平衡，以便锌的理论电容除以MnO_2的理论电容为约1。

湿的锌物料(湿的预成形体)具有下述组成：

	湿的预成形体，wt%
锌	89.20
表面活性剂 二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂(RM-510)	 0.101
粘合剂 CARBOPOL C940粘合剂 WATERLOCK A-221粘合剂 聚乙烯醇(M.W.85000-146000)	 0.978 0.101 0.305
水	9.32
	100.00

将湿的锌物料模塑成相接近的形状，但比阳极空腔的尺寸稍微小点。然后，通过在烘箱内，在约55℃下加热约2-3小时的时间段，蒸发水，干燥模塑的湿的锌物料(湿的预成形体)，从而得到孔隙度介于

约 40 至 50%的固体多孔锌物料(固体预成形体)。该固体多孔锌物料(固体预成形体)具有下述组成:

	固体多孔锌物料 (固体预成形体), wt%
锌	98.4
表面活性剂 二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂(RM-510)	 0.112
粘合剂 CARBOPOL C940 粘合剂 WATERLOCK A-221 粘合剂 聚乙烯醇	 1.08 0.112 0.336
	100.00

在将固体多孔锌物料(固体预成形体)插入到阳极空腔内之后，添加含 38wt% KOH 和约 2wt% ZnO 的含水氢氧化钾电解质，其用量为相对于 1 重量份固体预成形体约 0.7 重量份的含水电解质。该固体预成形体立即被含水电解质吸收并膨胀，填充阳极空腔，形成最终的新鲜阳极。当拍摄的电池的 X-射线照片的辅助下，在没有放大的情况下观察阳极时，最终的新鲜阳极在其内不具有任何可分辨的空气空穴。在新鲜阳极内的聚乙烯醇在紧密的网络内辅助把持单独的锌粒彼此紧密靠近。

在恒定的 50mA 的速度下，使实施例 2 的新鲜的 AA 电池放电。在独立的试验中，在恒定的 500mA 的速度下，使不同批次的实施例 2 的新鲜 AA 电池放电。

在 50mA 的放电下，在 0.5 伏特的截止电压时获得的电容为 2930mA-h。在 50%电容时的平均电压为 1.23 伏特。在 0.5 伏特的截止电压时电池的能量输出为 3450mW-h。

在 500mA 的放电下，在 0.5 伏特的截止电压时获得的电容为 1530mA-h。在 50%电容时的平均电压为 1.07 伏特。在 0.5 伏特的截止电压时电池的能量输出为 1630mW-h。

当新鲜的锌阳极置于密封袋内并在60℃下储存4周时，通过测量从锌阳极中生成的气体量，进行电池的产气试验。产气量为0.0122ml/g阳极。

实施例3

(由固体多孔锌物料得到的阳极/常规的MnO_2阴极)

以与实施例1相同的方式制备试验AA电池810，所不同的是阳极815由湿的锌物料(湿的预成形体)形成，所述湿的锌物料模塑成接近阳极空腔813的形状，然后干燥以产生本发明的固体多孔锌物料(固体预成形体)815c。将固体多孔锌物料815c插入到阳极空腔813内，然后添加含水氢氧化钾电解质(介于约35至40wt% KOH和2wt% ZnO的浓度)。固体多孔锌物料(固体预成形体)立即吸收碱性电解质并膨胀，形成说明书以上所述的最终的新鲜湿阳极。含MnO_2的阴极组合物与实施例1中使用的相同。电池具有与实施例1一样的4.6g锌，并平衡，以便锌的理论电容除以MnO_2的理论电容为约1。

湿的锌物料(湿的预成形体)具有下述组成，其中包括比实施例2低的锌组成：

	湿的预成形体，wt%
锌	86.65
表面活性剂	
二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂(RM-510)	0.106
粘合剂	
CARBOPOL C940粘合剂	1.27
WATERLOCK A-221粘合剂	0.106
聚乙烯醇(M.W.85000-146000)	0.633
水	11.17
	100.00

将湿的锌物料模塑成相接近的形状，但比阳极空腔的尺寸稍微小点。然后，通过在烘箱内，在约55℃下加热约2-3小时的时间段，蒸发水，干燥模塑的湿的锌物料(湿的预成形体)，从而得到孔隙度介于

约 40 至 50%的固体多孔锌物料(固体预成形体)。该固体多孔锌物料(固体预成形体)具有下述组成:

	固体多孔锌物料 (固体预成形体), wt%
锌	97.55
表面活性剂 二壬基苯酚磷酸酯表面活性剂(RM-510)	 0.119
粘合剂 CARBOPOL C940 粘合剂 WATERLOCK A-221 粘合剂 聚乙烯醇	 1.43 0.119 0.713
	100.00

在将固体多孔锌物料(固体预成形体)插入到阳极空腔内之后，添加含 38wt% KOH 和约 2wt% ZnO 的含水氢氧化钾电解质，其用量为相对于 1 重量份固体预成形体约 0.7 重量份的含水电解质。该固体预成形体立即被含水电解质吸收并膨胀，填充阳极空腔，形成最终的新鲜阳极。当拍摄的电池的 X-射线照片的辅助下，在没有放大的情况下观察阳极时，最终的新鲜阳极在其内不具有任何可分辨的空气空穴。在新鲜阳极内的聚乙烯醇在紧密的网络内辅助把持单独的锌粒彼此紧密靠近。

实施例 3 的新鲜的 AA 电池在恒定的 500mA 的速度下放电。

在 50mA 的放电下，在 0.5 伏特的截止电压时获得的电容为 1400mA-h。在 50%电容时的平均电压为 1.06 伏特。在 0.5 伏特的截止电压时电池的能量输出为 1470mW-h。

下表概述了试验结果:

表 1

在 50mA 下放电到 0.5 伏特的截止电压下，AA 尺寸的锌/MnO_2碱性电池的性能比较

	电容，mA-h	到 50%电容时的平均电压	能量输出，mW-h	阳极产气[1]，ml 气体/g 阳极
对比电池(阳极锌淤浆，实施例 1)	3010	1.22	3520	0.0120
试验电池(模塑锌阳极，实施例 2)	2930	1.23	3450	0.0122
试验电池(模塑锌阳极，实施例 3)	-	-	-	-

备注：

1. 当新鲜的锌阳极置于密封袋内并在 60℃下储存 4 周时，通过测量从锌阳极中生成的气体量，进行阳极产气试验。

表 2

在 500mA 下放电到 0.5 伏特的截止电压下，AA 尺寸的锌/MnO_2碱性电池的性能比较

	电容，mA-h	到 50%电容时的平均电压	能量输出，mW-h	阳极产气[1]，ml 气体/g 阳极
对比电池(阳极锌淤浆，实施例 1)	1550	1.06	1590	0.0120
试验电池(模塑锌阳极，实施例 2)	1530	1.07	1630	0.0122
试验电池(模塑锌阳极，实施例 3)	1400	1.06	1470	-

备注：

1. 当新鲜的锌阳极置于密封袋内并在 60℃下储存 4 周时，通过测量从锌阳极中生成的气体量，进行阳极产气试验。

上表报道的数据表明，使用通过本发明方法制造的模塑的锌阳极的 AA 锌/MnO_2碱性电池的总体性能通常与使用常规的锌阳极淤浆的相同电池相当。通过本发明方法制造的新鲜的模塑锌阳极的产气试验也与通过使用常规的阳极淤浆制造的新鲜的锌阳极的产气相当。

图1

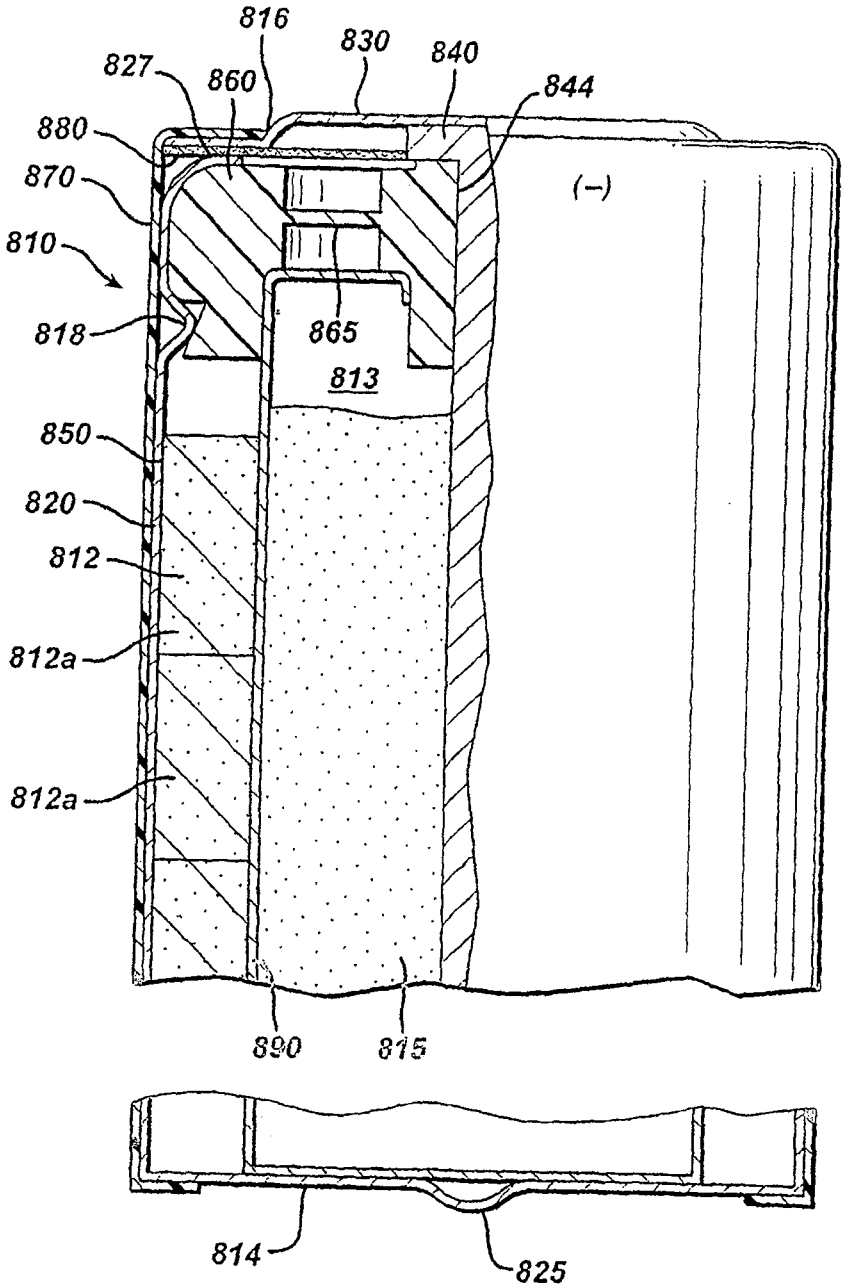

816
830
840
827
860
844
880
870
(-)
810
818
865
813
850
820
812
812a
812a
890
815
814
825

图2

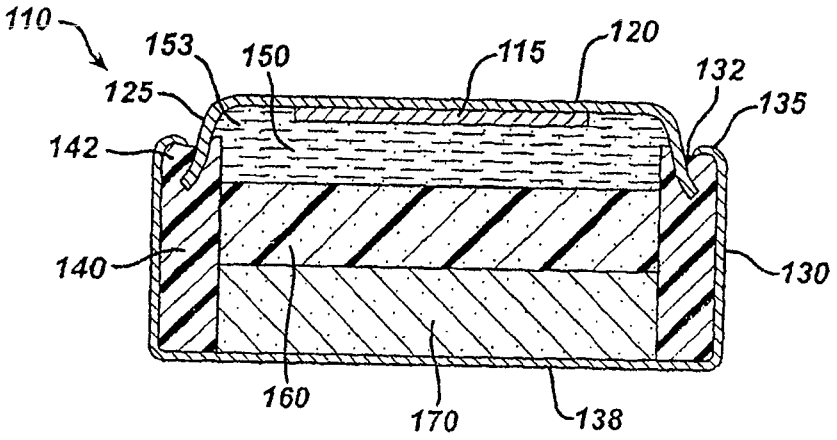


图 3A

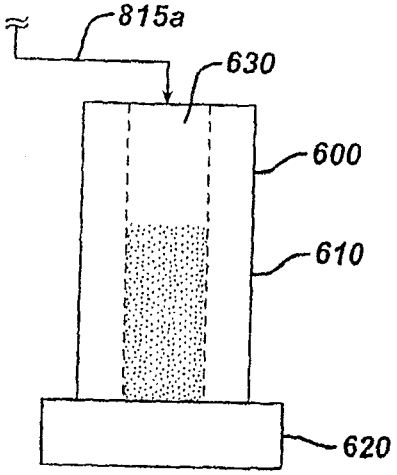


图 3B

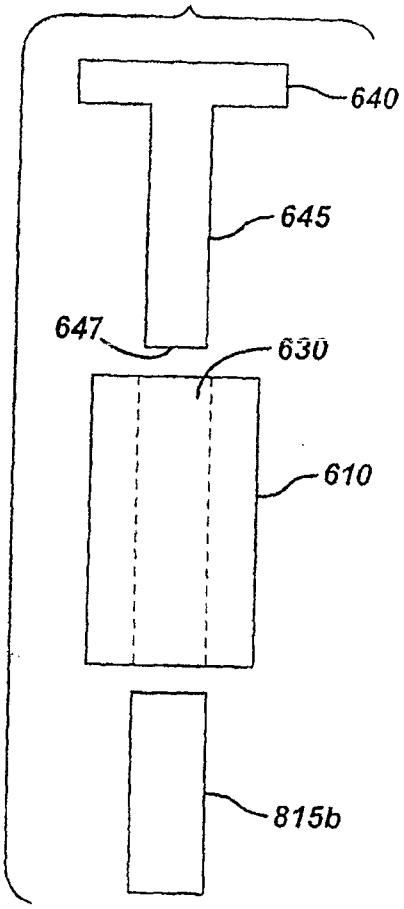


图 3C

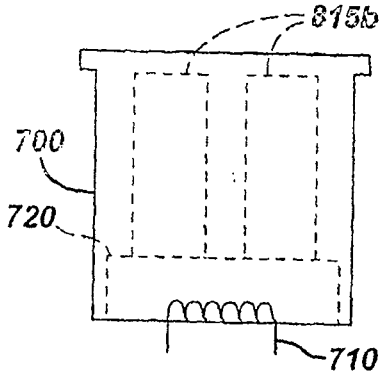


图 3D

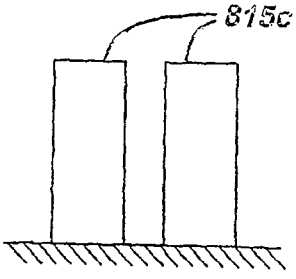


图4

