



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00814883. X

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1225046C

[22] 申请日 2000. 10. 25 [21] 申请号 00814883. X

[30] 优先权

[32] 1999. 10. 26 [33] US [31] 09/427,371

[86] 国际申请 PCT/US2000/041500 2000. 10. 25

[87] 国际公布 WO2001/037358 英 2001. 5. 25

[85] 进入国家阶段日期 2002. 4. 26

[71] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 爱德华·库里鲁浦 沙朗·卢

史蒂芬·麦克戴维特

大卫·L·帕帕斯

约瑟芬·E·桑特罗姆

审查员 王 芳

[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

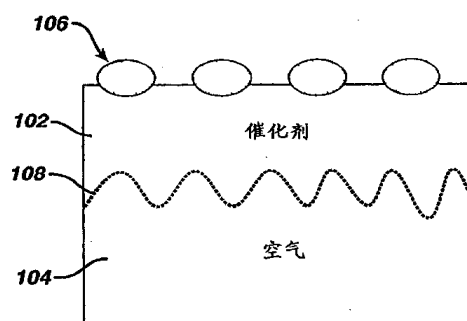
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 10 页

[54] 发明名称 金属空气电化学电池的阴极

[57] 摘要

公开一种起纹理的双层金属空气阴极(4)。此阴极包括一个含有按重量计 30% 至 70% 有机聚合物的第一层(104)，与一个含有按重量计 10% 至 30% 有机聚合物的第二层(102)，与一个催化剂。第一层与第二层在一个起纹理的界面(108)互相接触。



1.一种金属空气电化学电池的阴极，此阴极包括：

- (a) 一个包括按重量计 30%至 70%的聚合粘结材料的第一层；
- (b) 一个包括按重量计 10%至 30%的聚合粘结材料的第二层；与
- (c) 催化剂，

其中，催化剂存在于第一层和/或第二层，当催化剂同时存在于第一和第二层时，在每层中的催化剂可以是相同的或不同的，以及第一层与第二层在起纹理的界面互相接触。

2.权利要求 1 的阴极，其中此阴极包括按重量计从 0.1%至 20%的催化剂。

3.权利要求 1 的阴极，其中第一层包括催化剂。

4.权利要求 3 的阴极，其中第二层包括催化剂。

5.权利要求 4 的阴极，其中第一层与第二层含有不同的催化剂。

6.权利要求 1 的阴极，其中催化剂从由氧化锰，贵重金属，金属杂环与钴，及它们的混合物组成的组中选择。

7.权利要求 6 的阴极，其中催化剂是二氧化锰。

8.权利要求 7 的阴极，其中此阴极还包括一个银催化剂。

9.权利要求 1 的阴极，其中起纹理的界面被涂覆催化剂。

10.权利要求 9 的阴极，其中第一层包括一个与涂覆界面的催化剂不同的催化剂。

11.权利要求 10 的阴极，其中涂覆界面的催化剂从由铂与银催化剂组成的组中选择。

12.权利要求 11 的阴极，其中涂覆界面的催化剂是铂催化剂。

13.权利要求 12 的阴极，其中此阴极含有按重量计 0.1-3%的铂催化剂。

14.权利要求 1 的阴极，其中聚合粘结材料是聚四氟乙烯。

15.权利要求 1 的阴极，其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为 -0.25V 时有 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

16.权利要求 15 的阴极, 其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为-0.25V 时有 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

17.权利要求 16 的阴极, 其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为-0.25V 时有 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的流密度。

18.权利要求 17 的阴极, 其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为-0.25V 时有 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

19.一种金属空气电化学电池包括:

一个包括阳极壳与阳极凝胶的阳极;

一个阴极, 此阴极包括一个有至少一个空气进口并含有一个阴极结构的阴极壳, 阳极壳与阴极壳装配以构成一个电池; 与

一个电子地隔离阳极与阴极位于阳极凝胶与阴极结构之间的隔板,

其中阴极结构包括 (a) 一个包括按重量计 30%至 70%有机聚合物的第一层; (b) 一个包括按重量计 10%至 30%有机聚合物的第二层; 与 (c) 催化剂, 催化剂存在于第一层和/或第二层, 当催化剂同时存在于第一和第二层时, 在每层中的催化剂可以是相同的或不同的,

其中第一层与第二层在起纹理的界面互相接触。

金属空气电化学电池的阴极

技术领域

本发明总体涉及金属空气电化学电池。

背景技术

电池通常用于电能源。一个电池包括一个典型地称为阴极的负电极，与一个典型地称为阳极的正电极。阳极含有一个能被氧化的活性材料；阴极含有或消耗一个能被还原的活性材料。阳极活性材料能还原阴极活性材料。为了防止阳极材料与阳极材料的直接反应，阳极与阴极由一个典型地称为隔板的片状层互相隔离。

当电池用作装置例如助听器或蜂窝电话中的电能源时，使阳极与阴极电接通，使电子能流过装置而容许发生相应的氧化与还原反应以提供电力。一个同阳极与阴极接触的电解质含有流过两电极之间的隔板的离子以保持放电期间整个电池电荷平衡。

电池的一种结构是钮扣电池，它具有与钮扣相近的尺寸与圆柱体的形状。在钮扣电池中，阳极与阴极的容器包括一个称为阴极壳的下杯形结构，与一个装在阴极壳内的称为阳极壳的上杯状结构。阳极壳与阴极壳由一个例如绝缘衬垫或密封件的绝缘体隔离。阳极与阴极可一起翻边以构成容器。

在金属空气电化学电池中，氧在阳极被还原，而金属在阳极被氧化。通过容器上的空气进口从电池外部的大气向阴极供氧。氧通过阴极结构扩散至反应区。氧还原需要一个由空气、电解质与一个碳催化剂成分组成的三相反应区。阴极必须弄湿以便发生氧的还原。然而，如果出现过湿，阴极会完全湿透。当阴极湿透时，电池极化，即电池的功率输出急剧下降；此外，电解质会泄漏至电池外部。

发明内容

概括地说，本发明涉及金属空气电化学电池的阴极，与制造这些阴极的方法。用本发明的阴极制造的电化学电池比较能抵抗湿透问题，而且又能产生大的电流。因此本发明的方法与构造能用于制造尤其在高速率应用中具有良好性能特征的金属空气电池。

一方面，本发明以一种金属空气电化学电池的阴极为特征；此阴极包括(a)一个包括按重量计 30%至 70%的聚合粘结材料的第一层；(b)一个包括按重量计 10%至 30%的聚合粘结材料的第二层；与(c)一个催化剂。第一层与第二层在一个起纹理的界面互相接触。

所谓“起纹理的界面”包括至少一个起纹理的表面。起纹理的表面是不平滑的表面，即粗糙的表面，因而具有比有相同尺寸的平滑表面较大的表面积。因此这里提到的是宏观纹理，与观察到的电极中各颗粒上的微观纹理不同。起纹理表面的几何表面积比相同尺寸的平滑表面较大至少 10%，更好大至少 25%或 50%。本发明的双层起纹理的阴极提供几个优点，与阳极凝胶相邻的层有一个较低浓度的有机聚合物例如聚四氟乙烯 (PTFE)。低浓度的 PTFE 使此层较亲水，而此层的亲水性促进润湿。此层的充分润湿对于氧的还原是重要的。与空气进口相邻的层有较高浓度的 PTFE，使此层疏水。此层的疏水性帮助防止阴极湿透。两层在一个界面互相接触，此界面是起纹理的以便为三相（即空气，电解液，与催化剂）反应区提供一个较大的表面积。较大的表面积改善高速率放电期间的电池性能。

此阴极可用于制备一种具有很好放电能力的电化学电池。

另一方面，本发明以一种制造一种电化学电池阴极，包括组合碳与 AgMnO_4 以构成混合物然后用此混合物制备阴极的方法为特征。此阴极可用于制备金属空气电池或碱性空气电池。

使用 AgMnO_4 作为催化剂母体提供多个优点。例如， AgMnO_4 的分解导致 MnO_2 与 Ag 的精细分散。Ag 促进把 O_2 直接还原为 4OH^- 。这是有益的，因为 MnO_2 不能参与 4e^- 把 O_2 还原为 4OH^- 。那些在 4e^- 处理中不还原为 OH^- 的氧原子在两个 e^- 处理中可以被还原为过氧化物 (HO_2^-)。此

过氧化物的迅速消除将使阴极能产生较高的工作电压。Ag 与 MnO_2 都是有效的消除过氧化物的催化剂。再一个优点是 Ag 改善阴极的电导率。

另一方面，本发明以一种金属空气电化学电池的阴极为特征；此阴极含有锰与银而基本上不含钾。所谓“基本上不含钾”指的是在阴极接触电池内的电解质之前阴极基本上无钾。此阴极最好含有按重量计少于约 7% 的银或少于约 3% 的银。

另一方面，本发明以一种供锌空气电池用的在与 Hg/HgO 参考电极比较在电压为 -0.25v 时有至少 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度的阴极为特征。优选的阴极在与 Hg/HgO 参考电极比较的电压为 -0.25v 时可有至少 80、90、100 或 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

另一方面，本发明以一种电化学电池的阴极为特征。此阴极包括一个催化剂，而此催化剂使用 AgMnO_4 作为催化剂母体制备。

本发明要求保护的技术方案中，提供一种金属空气电化学电池的阴极，此阴极包括：(a) 一个包括按重量计 30% 至 70% 的聚合粘结材料的第一层；(b) 一个包括按重量计 10% 至 30% 的聚合粘结材料的第二层；与 (c) 催化剂，其中，催化剂存在于第一层和/或第二层，当催化剂同时存在于第一和第二层时，在每层中的催化剂可以是相同的或不同的，以及第一层与第二层在起纹理的界面互相接触。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极包括按重量计从 0.1% 至 20% 的催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中第一层包括催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中第二层包括催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中第一层与第二层含有不同的催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中催化剂从由氧化锰，贵金属，金属杂环与钴，及它们的混合物组成的组中选择。

根据本发明的上述阴极，其中催化剂是二氧化锰。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极还包括一个银催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中起纹理的界面被涂覆催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中第一层包括一个与涂覆界面的催化剂

不同的催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中涂覆界面的催化剂从由铂与银催化剂组成的组中选择。

根据本发明的上述阴极，其中涂覆界面的催化剂是铂催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极含有按重量计 0.1-3%的铂催化剂。

根据本发明的上述阴极，其中聚合粘结材料是聚四氟乙烯。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为 -0.25V 时有 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为 -0.25V 时有 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为 -0.25V 时有 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的流密度。

根据本发明的上述阴极，其中此阴极在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为 -0.25V 时有 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ - $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

本发明还提供一种金属空气电化学电池包括：一个包括阳极壳与阳极凝胶的阳极；一个阴极，此阴极包括一个有至少一个空气进口并含有一个阴极结构的阴极壳，阳极壳与阴极壳装配以构成一个电池；与一个电子地隔离阳极与阴极位于阳极凝胶与阴极结构之间的隔板，其中阴极结构包括 (a) 一个包括按重量计 30% 至 70% 有机聚合物的第一层；(b) 一个包括按重量计 10% 至 30% 有机聚合物的第二层；与 (c) 催化剂，催化剂存在于第一层和/或第二层，当催化剂同时存在于第一和第二层时，在每层中的催化剂可以是相同的或不同的，其中第一层与第二层在起纹理的界面互相接触。

根据文中对优选实施例的描述与权利要求书，本发明的其它特征与优点将显而易见。

附图说明

图 1 是一个金属空气电池的剖视图。

图 2a-b 与图 3a-c 是表示双层阴极的示意图。

图 4 是一个表示用于测量不同阴极的极化曲线的装置的示意图。

图 5 是一个表示本发明的阴极的极限电流的曲线图。

图 6 是一个表示使用不同的催化剂母体制造的阴极的极限电流的曲线图。

图 7 与图 8 是表示本发明的各种阴极的电流密度的曲线图。

图 9 是一个表示本发明的一种阴极的极限电流的曲线图。

图 10 是一个表示单层与双层阴极的极限电流的曲线图。

具体实施方式

本发明的阴极可用于电化学电池例如锌空气电池。本发明的阴极能产生高达 $115\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流。用本发明阴极制造的电化学电池在各种条件下呈现良好的放电性能。

此中描述的阴极也可用于其它的电池形式，例如 AAA 电池与棱柱形电池。此外，本发明的方法可用于制备空气辅助碱性电池的阴极。

锌空气电池可以是例如钮扣电池。参看图 1，钮扣电池包括一个阳极侧 2 与一个阴极侧 4。阳极 2 包括阳极壳 10 与阳极凝胶 60。阴极 4 包括阴极壳 20 与阴极结构 40。绝缘体 30 位于阳极壳 10 与阴极壳 20 之间。隔板 70 位于阴极结构 40 与阳极凝胶 60 之间，防止这两部分之间电接通。膜片 72 帮助防止电解质漏出电池。空气进口 80 位于阴极壳 20 上，使空气能交换流入与流出电池。空气扩散器 50 位于空气进口 80 与阴极结构 40 之间。

阳极壳 10 与阴极壳 20 一起翻边以构成电池容器，此容器有一个内部容积，或称电池容积。阳极壳 10 的内表面 82 与隔板 70 一起形成阳极容积 84。阳极容积 84 内装有阳极凝胶 60。阳极容积 84 的剩余部分为无效容积 90。

阳极壳包括一个三覆层或双覆层材料。双覆层材料通常为带有铜内表面的不锈钢。三覆层材料由有一个在壳内表面上的铜层与一个在壳外表面上的镍层的不锈钢构成。阳极壳可包括在内表面上的锡或其它介质。

最好，锡在同锌阳极与电解质接触的阳极壳内表面上。锡可以是一个在壳内表面上的连续层。此锡层可以是厚度在约 1 至 12 μm 之间，较好在约 2 至 7 μm 之间，更好为约 4 μm 的镀层。锡可以先镀在金属带上或后镀在阳极壳上。例如，可通过浸镀（例如使用可以从 Technics, Rhode Island 购得的镀液）沉积锡。镀层可有发亮的光面精整或糙面精整。此覆盖层也可包括银或金的化合物。

阴极壳由带有内、外镍层的冷轧钢构成。有一个绝缘体，例如绝缘衬垫，在阳极壳与阴极壳之间压配合。可弄薄衬垫以增大电池的容量。

壳结构可有其中阳极壳侧壁是直的直壁型，或折叠型。折叠型优先用于较薄壁的壳，例如壁厚为约 4 μm 或以下的壳。在一种折叠型中，冲压壳时产生的阳极壳的翻边位于壳外侧的顶部，离开电池的內部。此折叠型能透过减小锌同在阳极壳翻边处与暴露的不锈钢接触的可能性而减少潜在气体产生。直壁型能用于同 J 形或 L 形绝缘体结合。最好是 J 形，它能把翻边埋在绝缘体底座内。当使用折叠型时，绝缘体可以是 L 形。

电池的总高度与直径尺寸由国际电工技术协会（IEC）规定。钮扣电池可有各种尺寸：675 电池（IEC 名称“PR44”）有在约 11.25 至 11.60mm 之间的直径与在约 5.0 至 5.4mm 之间的高度；13 电池（IEC 名称“PR48”）有在约 7.55 至 7.9mm 之间的直径与在约 5.0 至 5.4mm 之间的高度；312 电池（IEC 名称“PR41”）有在约 7.55 至 7.9mm 之间的直径与在约 3.3 至 3.6mm 之间的高度；10 电池（IEC 名称“PR70”）有在约 5.55 至 5.80mm 之间的直径与在约 3.30 至 3.60mm 之间的高度。5 电池有在约 5.55 至 5.80mm 之间的直径与在约 2.03 至 2.16mm 之间的高度。此电池可有约为 0.1016mm 的阳极壳厚度。此电池可有约为 0.1016mm 的阴极壳厚度。

阳极壳可包括一个由锡或它的合金构成的同阳极凝胶接触的表面。阴极结构可包括一个催化剂混合物与一个同阴极壳电接通的电流收集器。催化剂混合物可包括聚四氟乙烯或其它的聚合粘结材料。

锌空气电池使用锌作为电化学反应活性阳极材料。阳极凝胶含有锌与电解质的混合物。锌与电解质的混合物可包括胶凝剂，它能帮助防止电解质从电池泄漏并帮助使锌颗粒悬浮在阳极内。阴极结构含有一种材料或

材料组合（例如一种锰化合物，或一种锰化合物与一种贵金属的组合），它能催化作为经过阴极壳底部的进口进入电池的大气的一个成分的氧气（ O_2 ）的还原。电池内的全部电化学反应导致锌金属被氧化为锌离子而来自空气的 O_2 被还原为氢氧离子（ OH^- ）。最后，在阳极内形成锌酸盐或氧化锌。当这些化学反应发生时，电子从阳极传输至阴极，向装置提供电力。

在贮存期间，空气进口典型地由一个通常称为密封片的活动片覆盖，此片提供在阴极壳底部使覆盖空气进口以阻止钮扣电池的内部与外部之间的空气流动。使用者在开动电池之前从阴极壳上剥去此密封片。这使来自空气的氧能从外部环境进入钮扣电池的内部。

参看图 2a，阴极结构有一个面向阳极凝胶的侧面 102 与一个面向空气进口的侧面 104。在双层阴极中，面向阳极凝胶的面典型地称为催化剂层或活化层，而面向空气进口的面称为空气层或疏水层。阴极结构还包括一个电流收集器 106，例如金属丝网，同阴极混合物接触。此电流收集器同阴极壳电接触。

两个阴极层在成纹理的界面 108 互相接触。成纹理的界面提供比无纹理的界面 110 较大的两层之间的表面积，如图 2b 所示。

阴极结构的面向阳极凝胶的侧面被一个隔板覆盖。此隔板可以是一个使电解质能与空气阴极接触的多孔的电绝缘聚合物，例如聚丙烯。阴极结构的面向空气进口的侧面典型地由一个能帮助防止阳极凝胶干燥与电解质从电池泄漏的聚四氟乙烯（PTFE）膜片覆盖。电池还可包括一个空气扩散器，或吸干材料，放置在 PTFE 膜片与空气进口之间。空气扩散器是一个帮助保持 PTFE 膜片与阴极壳之间的空气扩散空间的多孔的或纤维的材料。

电流收集器 106 可布置在阴极的催化剂面上，如图 3a 所示，或在催化剂层与空气层之间，如图 3b 所示，或在阴极的空气面上，如图 3c 所示。

阴极混合物可包括一种或多种供还原氧用的催化剂。这些催化剂包括但不限于锰化合物，贵金属，金属杂环与钴，及它们的混合物。

阴极可包括按重量计从约 0.1%至约 20%的催化剂。催化剂混合物含有有机聚合物（例如 PTFE）颗粒与碳颗粒的混合物；它还可包括一种或多种催化剂。在双层阴极中，催化剂层含有一种或多种催化剂。空气层也可含有催化剂，它们可以与催化剂层中含有的催化剂相同或不同。此外，催化剂层与空气层之间的界面可用一种催化剂覆盖，它可以与催化剂层和空气层中含有的催化剂相同或不同。此催化剂可用许多方法中的任一种方法施加，例如将催化剂溅射、涂刷、稀浆涂布或喷射到起纹理的界面上。最好，用一例如铂或银催化剂涂覆界面。当使用铂时，阴极通常含有按重量计少于约 3%的铂催化剂。

在空气阴极中氧化锰催化剂是有益的，因为它们补救阴极中的过氧化物，从而增高工作电压。例如，制备含氧化锰的催化剂混合物，可通过加热硝酸锰或通过还原高锰酸钾以产生各种氧化锰例如 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 与 MnO_2 。

当使用硝酸锰作为催化剂母体时，必须加热硝酸锰以便使氧化锰沉积在碳颗粒上。由于要求高温的结果，碳载体上会沉积一层不均匀扩散的氧化锰。

可通过还原高锰酸银制备一个解决此问题的双催化剂系统，以产生氧化锰与银的扩散体。 AgMnO_4 在室温上易溶于水并在室温下与碳反应；因此它不用加热就能沉积在碳颗粒上。应用 AgMnO_4 使能以精细分散的形式沉积 MnO_2 颗粒，从而提高阴极性能。

应用 AgMnO_4 作为母体还为细粒的银颗粒沉积在碳上创造条件。 Ag 便于把 O_2 直接还原为 4OH^- 。这是有益的，因为二氧化锰不能参与 4e^- 把 O_2 还原为 4OH^- 。还有一个优点是 Ag 改善阴极的电导率。 AgMnO_4 也可用作空气辅助碱性电池的催化剂母体。

催化剂混合物可制备如下。把碳颗粒（例如 **Black Pears 2000**（**Cabot,Billerica,MA**）, **Vulcan Xc-72**（**Cabot**）, **Shawinigan Black**（**SAB**）（**Chevron,San Francisco,CA**）, **Printex,Ketjenblack carbon particles**（**Akzo Nobel,Chicago IL**）, 或 **PWA**（**Calgon Carbon,Bittsburgh,PA**））浸入 AgMnO_4 的水溶液。最好使用按重量计为

少于约 5%的 AgMnO_4 。在某些实施例中,增加一种化学还原剂例如肼或胍把 AgMnO_4 还原为 Ag 与 MnO_2 。有时使能沉淀粉浆。当上层液体从深紫色变为无色时,使水能慢慢蒸发或倾析,而剩下一块碳饼。在空气中在 100—140℃温度范围内热处理碳饼几个小时。在其它实施例中,可通过喷雾干燥或通过把催化剂喷涂在载体上来沉积催化剂。

对于单层阴极,催化剂混合物可包括按重量计约 15%至 45%之间的有机聚合物,例如聚四氟乙烯。例如,阴极结构可包括约 40%的 PTFE,这能使结构更防潮,减少电解质从电池泄漏的可能性。阴极结构——没有隔板而带有一层层叠在网上的 PTFE 膜——对于 10cm^3 空气可有一个在约 300 至 300sec/in² 之间最好为约 400sec/in² 的空气渗透率。空气渗透率可使用 Gurley Model 4150 测量。阴极结构的空气渗透率能控制电池中氢气的排出,从而释放压力,改善电池性能,并减少泄漏。

最好,本发明阴极有双层结构,且空气层比催化剂层有较高的 PTFE 含量。空气层与催化剂层之间的界面最好起纹理。一个举例的双层阴极可制备如下。

可用来制备双层阴极的碳包括但不限于 Black Pears 2000 (Cabot,Billerica,MA),Vulcan XC-72 (Cabot),Monarch1300,Shawinigan Black,Printex, Ketjenblack particles, 与 PWA。催化剂层可包括这些碳中的任一种,可用催化剂处理它或不处理它。

可使用的催化剂包括但不限于氧化锰,贵金属,金属杂环,银、钴,与锰-钴基的尖晶石,或这些催化剂的混合物。可使用 Faradiser (Sedema,Inc.Belgium) 化学合成的二氧化锰 (CMD) 颗粒 (例如 FAR TR 或 FAR M)。这些颗粒有大的表面积与大的孔隙率。使用这些颗粒导致高速率的能力与高的工作电压。催化剂的装载按重量计可从 0.1%至 20%变化。催化剂的重量百分比通过催化剂的总量除以碳的总量计算。

碳与/或经催化的碳同 T-30 PTFE 分散体 (按重量计含 60%固体) 与异丙醇混合以构成一个捏塑体 (按重量计含 7-15%PTFE 固体),辊压于一个不锈钢丝网。通过相对于粗糙表面压辊催化剂层使它具有起纹理的结构,然后使它干燥。粗糙表面可以是一个 10 至 30 网眼的网。在 10 网

眼网的情况下，一个 $1 \times 1\text{in}^2$ 的网有 10×10 个方块。在 30 网眼网的情况下，一个 $1 \times 1\text{in}^2$ 的网有 30×30 个方块。催化剂层典型地为 0.24-0.40mm 厚。最好把网压入催化剂层一半深度。在如刚才所述构成催化剂层起纹理之后，在层上可看到网痕。

空气层包括上面列出的碳中的任一种，同 T-30PTFE 分散体（按重量计含 60% 固体）混合。把碳同 PTFE 与异丙醇混合以构成一个捏塑体（按重量计含 30—50%PTFE 固体）。然后辊压在催化剂层上。在干燥与热处理阴极之后，完工的催化剂典型地为 0.40—0.50mm 厚。

电化学电池还包括一个由阳极凝胶与电解质构成的阳极。阳极凝胶含有锌材料与胶凝剂。

锌材料可以是一种包括少于 3% 的汞，少于 2% 的汞，或无汞的锌合金粉末。此锌材料可同铅、镉、铋、锡或铝或这些元素的组合熔成合金。例如，此锌可同约 400 至 600ppm 之间（例如 500ppm）的铅，约 400 至 600ppm 之间（例如 500ppm）的镉，或约 50 至 90ppm 之间（例如 70ppm）的铝熔成合金。最好，此锌材料可包括铅，镉与铝，铅与镉、或铅与铋。另一方案，此锌材料可包括铅而无另外的添加金属。此锌材料可以是气吹锌或旋制锌。合适的锌颗粒描述在例如 U.S.S.N.09/156915（1998 年 9 月 18 日提交），U.S.S.N.08/905254（1997 年 8 月 1 日提交），与 U.S.S.N.09/115867（1998 年 7 月 15 日提交）的专利中，它们的每个全部被引用作为参考。此锌可以是粉末。锌颗粒可以是球形或非球形。例如，锌颗粒可以是针状（有至少为 2 的纵横比）。

锌材料包括大多数有在 60 网眼至 325 网眼之间尺寸的颗粒。例如，锌材料可有下列颗粒尺寸分布：

0-3wt% 在 60 网眼网上（mesh screen）；

40-60 在 100 网眼网上；

30-50wt% 在 200 网眼网上；

0-3wt% 在 325 网眼网上；与

重量百分比 0-0.5wt% 在盆(pan)上。

适合的锌材料包括可从 Union Miniere(Overpelt, 比利时)。Duracell

(美国), Noranda (美国), Grillo (德国), 或 TohoZinc (日本) 购得的锌。

锌空气阳极材料以下列方式装入电池。混合胶凝剂与锌粉末以构成干燥的阳极混合物。然后把混合物分配到阳极壳内并加入电解质以构成阳极凝胶。

胶凝剂是吸收性的聚丙烯酸脂。此吸收性的聚丙烯酸脂有每克胶凝剂少于约 30 克含盐的吸收性包络 (absorbency envelope), 按美国专利 No.4541871 中描述的方法测量, 在此引用该专利作为参考。阳极凝胶按照阳极混合物中锌的干重含有少于 3% 的胶凝剂。胶凝剂含量按重量计较好在约 0.2% 至 0.8% 之间, 更好在约 0.3% 至 0.6% 之间, 最好为约 0.33%。吸收性的聚丙烯酸脂可以是由悬浮聚合法制成的聚丙烯酸钠。适合的聚丙烯酸钠有在约 105 至 180 μm 之间的平均颗粒尺寸与约 7.5 的 PH 值。适合的胶凝剂描述在例如美国专利 No.4541871、No.4590227 或 No.4507438 中。

在某些实施例中, 阳极凝胶可包括一个无离子表面活性剂, 与一个铟或铅的化合物, 例如氢氧化铟或醋酸铅。此阳极凝胶可包括约在 50 至 500ppm 之间, 最好在 50 至 200ppm 之间的铟或铅的化合物。表面活性剂可以是无离子磷酸盐表面活性剂, 例如覆盖在锌表面上的无离子烷基磷酸盐或芳基磷酸盐(例如 RA600 或 PM510, 可从 Rohm & Haas 购得)。此阳极凝胶可包括涂覆在锌材料表面上的约在 20 至 100ppm 之间的表面活性剂。表面活性剂可用作放气抑制剂。

电解质可以是氢氧化钾的水溶液。电解质可包括约在 30% 至 40% 之间, 最好在 35% 至 40% 之间的氢氧化钾。电解质还可包括在约 1% 至 2% 之间的氧化锌。

本发明进一步描述在下列例子中, 这些例子不限制权利要求书中描述的本发明的范围。

例 1

Vulcan XC-72 碳从 Cabot (Billerica, MA) 购得, AgMnO_4 从 Alfa Aesar (Ward Hill, MA) 购得。将 13.05g 的 AgMnO_4 溶解在 2L 的 25

℃的水中以产生深紫色的溶液。在 AgMnO_4 溶解之后，将 100g Vulcan XC-72 碳搅拌在 AgMnO_4 的水溶液中。盖上溶液并搅拌 24 小时使催化剂能分布在碳的微孔中。混合浆液直至碳沉淀后上层液体为无色。然后倾析出上层液体。将剩余的混合物倒入不锈钢盆内。将混合物放入炉内在 140°C 下加热 8 小时。将得到的碳饼粉碎用于制造成品的电极。

使用 AgMnO_4 作为催化剂母体制备以碳重量为基准含有 5% MnO_2 催化剂的阴极。使用 Arbin 电化学试验装置测量这些阴极的极化曲线。参看图 4，用于测量极化曲线的装置包括一个底部切除的特氟隆瓶 120。阴极试样 122 是一个从阴极片下料的圆形件。一个镍片 124 焊接在阴极试样网上。一个橡胶盖 126 与 PTFE 垫圈（未表示）用来保持装置内的阴极试样。阳极 128 是由锌粉末与凝胶化的 KOH 组成的浆液。使用一个 Hg/HgO 参考电极 130。

阳极电流收集器 132 是一个卷成圆筒并焊接的铜丝网。一个镍片与铜丝网筒连接然后将整个装配镀锡。

电流每 90 秒跃增 4mA 在每步之间没有停止时间。跃增电流直至与 Hg/HgO 参考电极比较的阴极电压达到 -0.500V。报告的极限电流是与 Hg/HgO 相对的阴极电压在 -0.25V 时的电流值。此电压值相当于与锌相对的阴极电压为 1.1V。

参看图 5，在与 Hg/HgO 相对的阴极电压为 -0.25V 时阴极有一个 $51\text{mA}/\text{cm}^2$ 的极限电流。含有较高浓度 MnO_2 （例如 10% MnO_2/C ）的阴极性能较差（见图 5）。如图中所示，按重量计含有 10% MnO_2 的阴极有 $26\text{mA}/\text{cm}^2$ 的极限电流。

使用 AgMnO_4 作为催化剂母体的好处也可从图 6 中看到。使用 (a) AgMnO_4 ，(b) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ，(c) AgNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合物，与 (d) KMnO_4 作为催化剂母体制备阴极。使用 AgMnO_4 作为催化剂母体制备的阴极显示出最佳的性能；在截止电压下的极限电流约为 $52\text{mA}/\text{cm}^2$ 。使用 AgNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合物作为催化剂母体制备的阴极性能较差，虽然它含有 MnO_2 与 Ag。这些结果证明了 AgMnO_4 作为催化剂母体的优越性。

例 2

如例 1 中所述组合 AgMnO_4 (重量含量 5%) 与 Vulcan XC-72 碳。使用按重量计 50% 的含 Vulcan 碳催化剂与 50% 的 Monarch1300 碳制备阴极。

使用这些阴极制成 4 个半电池如下。将这些阴极分别放置在小瓶内。每瓶加入 1.0g 9N KOH, 然后每瓶加入 10-10.5g 阳极凝胶。在加入电解质 2 小时后测量两个电池的阴极的电流密度, 并且在加入电解质 72 小时后测量两个电池的阴极的电流密度。

参看图 7, 阴极在 2 小时后在与 Hg/HgO 参考电极相对的电压为 -0.25V 时有 115mA/cm^2 的电流密度。如上面讨论, 进行了对两个不同的半电池的测量; 两个值的平均值为 115。

在 72 小时后, 阴极有 66mA/cm^2 的电流密度。再次进行了两个单独的测量; 两个值的平均值为 66。这些结果证明了使用 AgMnO_4 作为催化剂母体制成的阴极能有很高的电流密度。

例 3

使用例 1 中所述的程序组合 AgMnO_4 与 Monarch 碳。使用如例 1 中所述的碳制备阴极。制备一凝胶化的电解质如下。Carbopl940 胶凝剂与 A221 存水介质(water-lock agent)加入 9N KOH 内; 最后的混合物含有按重量 1.6% 的卡巴浦尔与 0.71% 的存水介质。

将阴极分别放置在三个单独的小瓶(A, B, 与 C)内。对瓶 A 与 B 加入 1.0g 凝胶化的电解质。对瓶 C 加入 1.0g 9N KOH 液体电解质。三个小瓶的每个都加入阳极凝胶。使这些小瓶静置 1 小时或 24 小时。然后测量各阴极的电流密度。

参看图 8, 当使用凝胶化电解质而半电池已静置 24 小时时(A), 阴极在与 Hg/HgO 相对的电压为 -0.25V 时有 91.6mA/cm^2 的电流密度。进行了三次测量, 报告了此三次测量的平均值。

当使用凝胶化电解质而半电池已静置 1 小时时(B), 阴极在与 Hg/HgO 相对的电压为 -0.25V 时有 103.3mA/cm^2 的电流密度。进行了三次测量; 报告了三次测量的平均值。

当使用液体电解质而半电池已静置 1 小时时(C), 阴极在与 Hg/HgO 相对的电压为 -0.25V 时有 $70.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。进行了三次测量; 报告了三次测量的平均值。

例 4

将 40g 经 AgMnO_4 (5% MnO_2/C) 处理的 Monarch1300 碳同 40g 未经催化的 Monarch1300 与 22.86g 的 FaradiserTR CMD (sedema, Inc.) 混合。将约 150-200ml 异丙醇加入装在行星搅拌器中的碳混合物内以构成一种膏。将此膏彻底搅拌 20 分钟。将 19.05 克的 T-30 PTFE 分散体加入到碳膏并搅拌 1-2 分钟以构成一个捏塑体(按重量计含 10% 固体)。使用压力辊在镀镍的不锈钢丝网上滚压此捏塑体直到达到 0.30-0.35mm 的电极厚度。在使用压力辊子消除大部分醇之后, 10 网眼的聚乙烯网与电流收集器网对面的电极共同滚压以便把网的纹理压印在碳上。然后使此起纹理的层在环境条件下干燥一夜。

用 70 克 Vulcan XC-72 与 300-400ml 异丙醇制成一个膏。慢慢地加入 50 克 T-30PTFE 分散体并搅拌 1 分钟直至形成一个捏塑体(按重量计含 30% 固体)。使用压力辊子在起纹理的催化剂层顶面滚压此捏塑体直至电极厚度为 0.40-0.55mm。使电极空气干燥一夜。完工的电极在 280-300 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 4-8 小时。然后电极在空气侧上 PTFE 膜片层压, 在催化剂侧上与 Celgard5550 (Hoechst-Celanese) 隔板层压。

然后在半电池试验装置内进行电极相对于 Zn 参考电极与 Hg/Hgo 参考电极的极化曲线测试, 如上面所述。装配这些半电池并使它们在 51% 相对湿度下静置一夜。

参看图 9, 双层电极的极化曲线显示极限电流约为 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

参看图 10, 比较相同催化剂成分的双层电极与单层电极的极化曲线。在双层电极中, 电流收集器布置在空气侧、催化剂侧或在两层之间(如图 3a-c 中表示)。图中的 X 轴代表与 Hg/Hgo 参考电极相对的电压为 -0.25V。如图 10 中表示, 在这些条件下双层电极通常比单层电极(如 X 所示)性能较好。

在电流收集器布置在催化剂侧(如方块所示)或空气侧上(如菱形

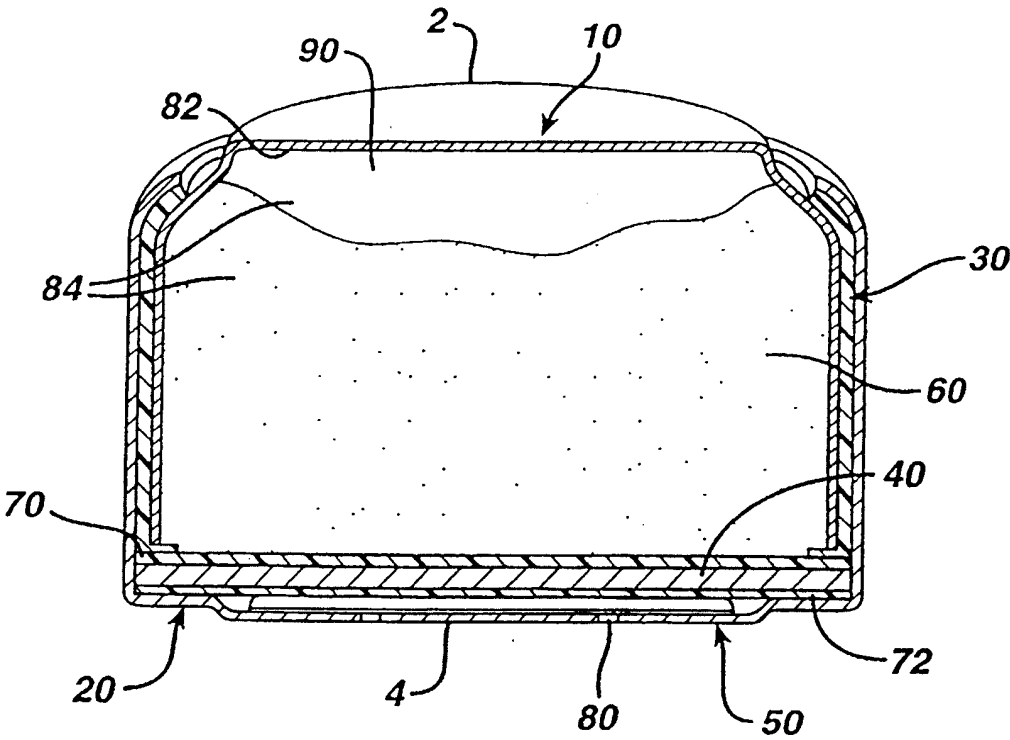
所示)的结构中,两层之间的界面起纹理。这些结构给出比电流收集器布置在两层之间而两层之间的界面不起纹理的阴极(如三角形所示)较好的性能。这些结果证明了使界面起纹理与电流收集器放置位置的效果。

此处引用作为参考的本申请中提到的所有出版物与专利,其引用程度与其所处时间所特别与分别引用各个出版物或专利的程度相同。

其它实施例

根据前面的描述,可对本文中描述的发明做出变化与修改使它适应于各种用途与条件将是显而易见的。这样的实施例也在下面的权利要求书的范围内。

图 1



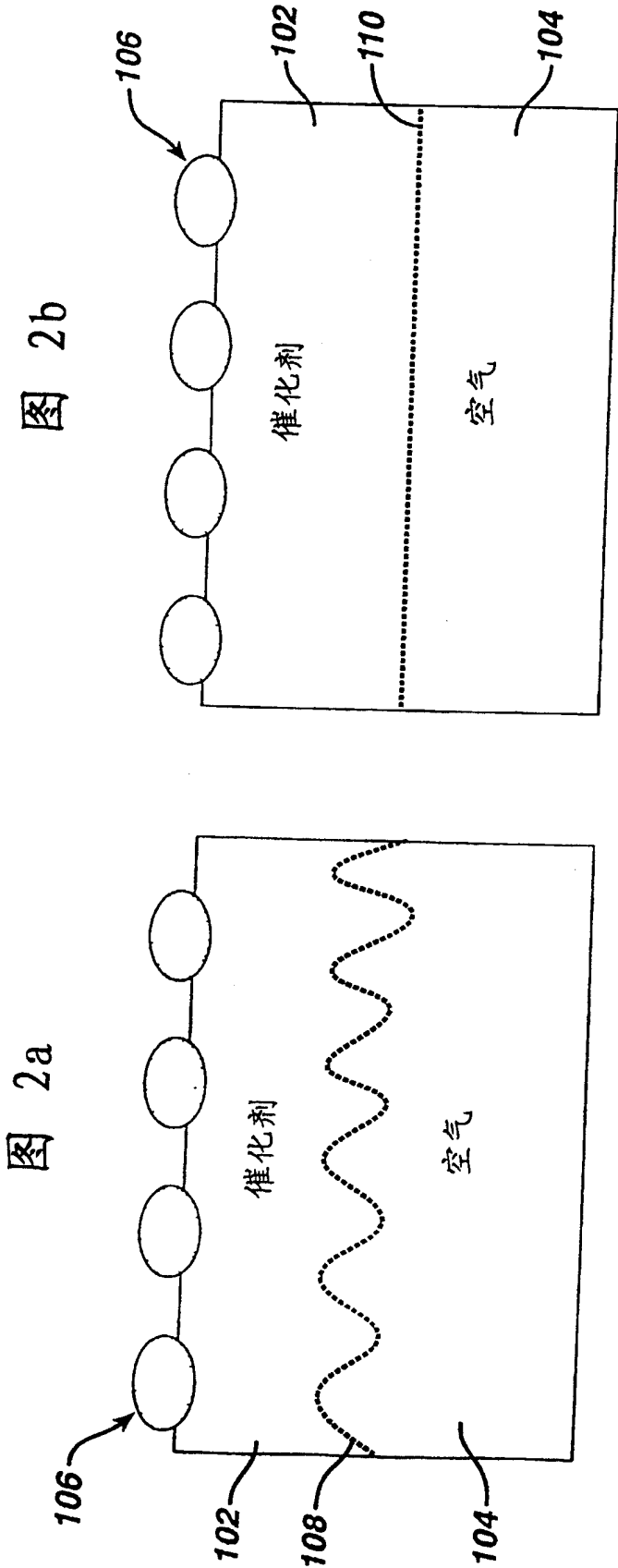


图 3a

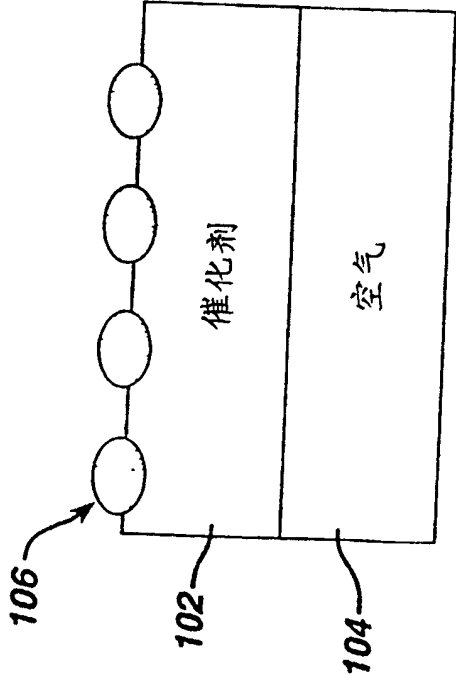


图 3b

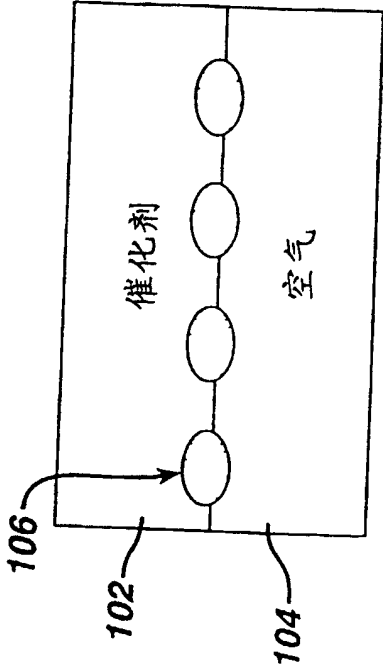


图 3c

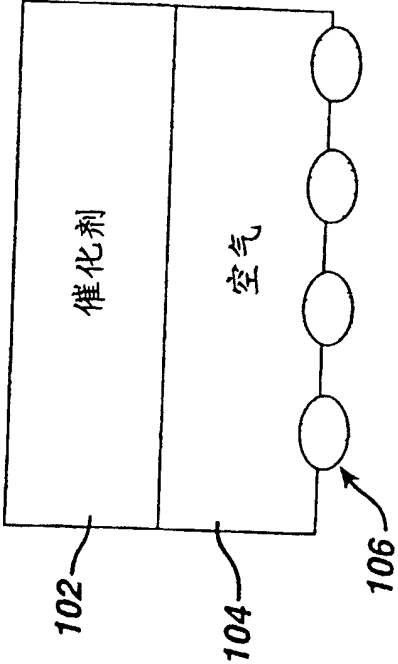


图 4

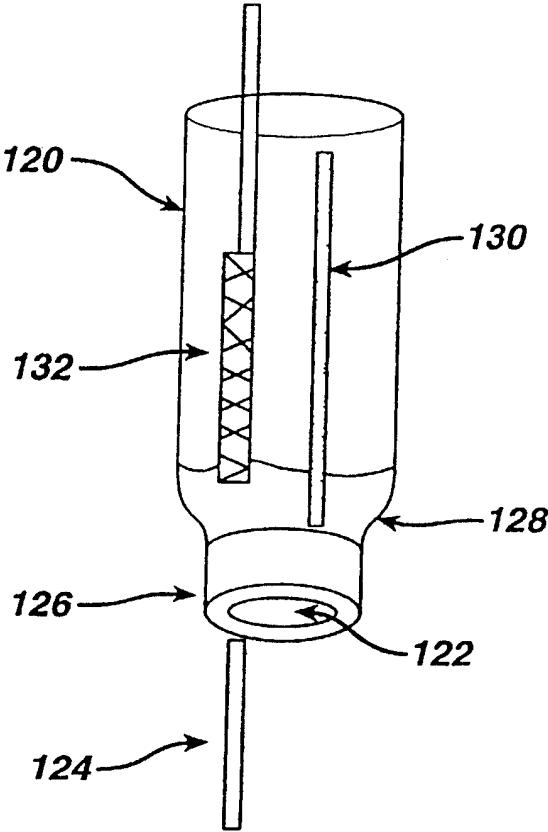


图 5

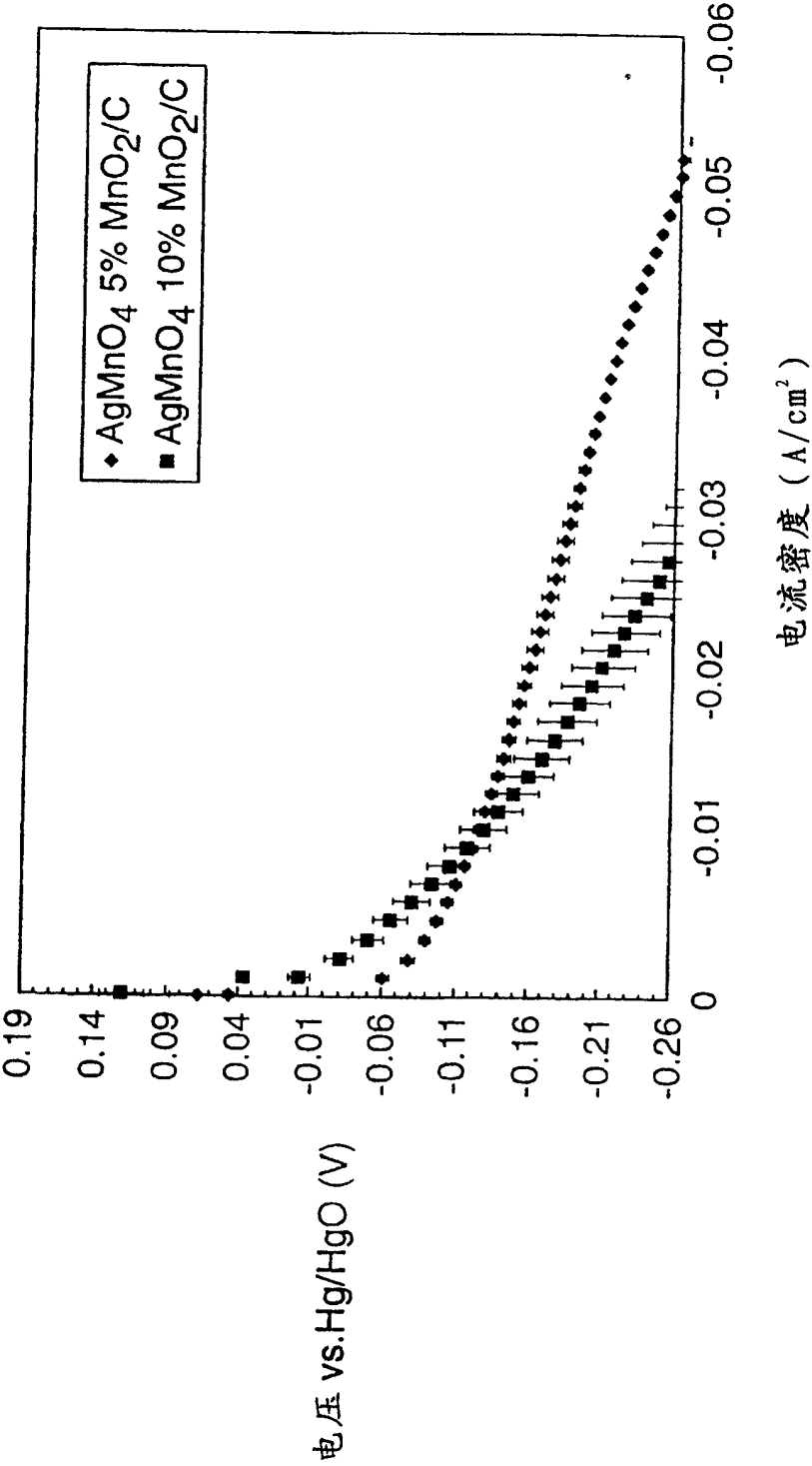


图 6

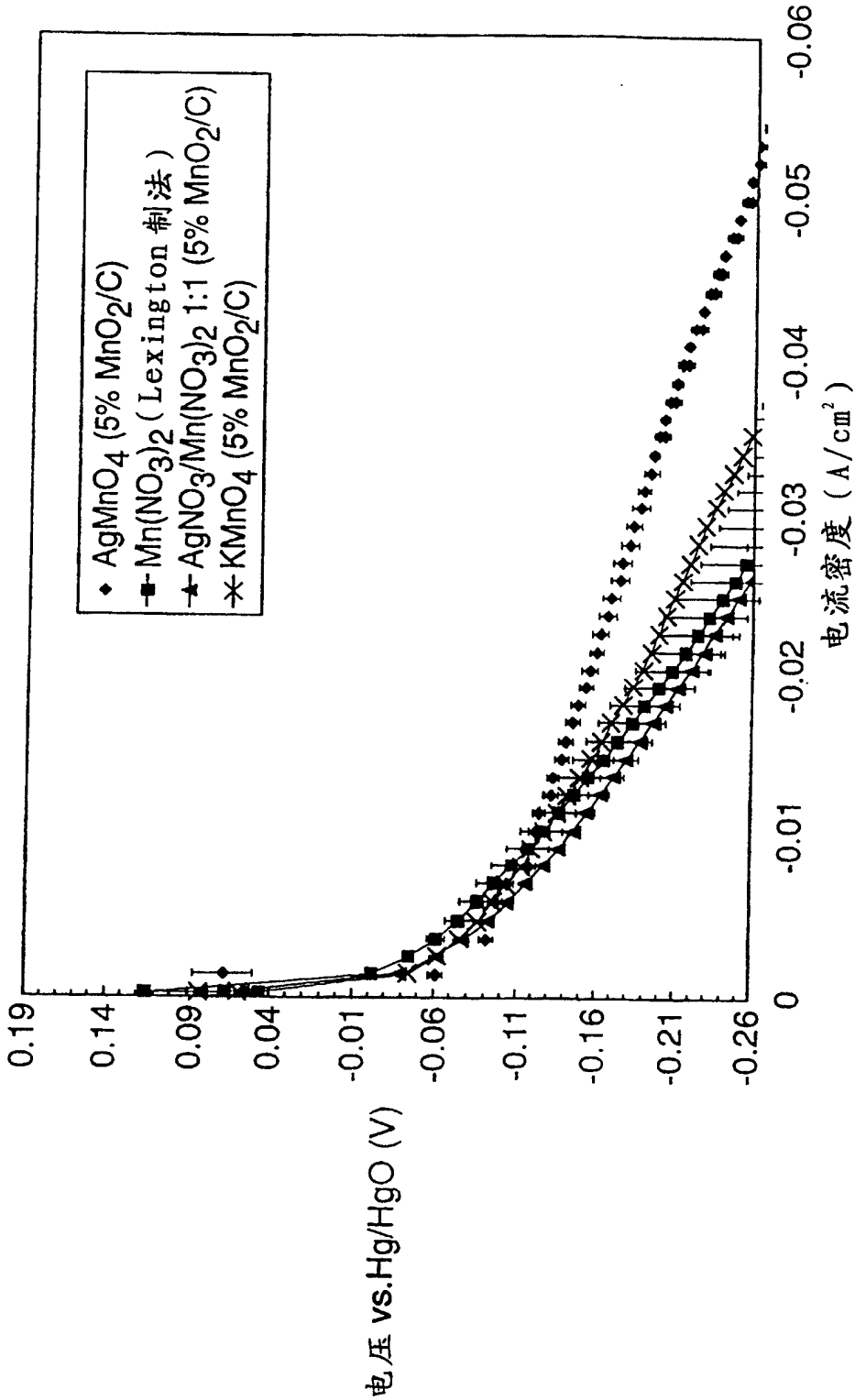


图 7

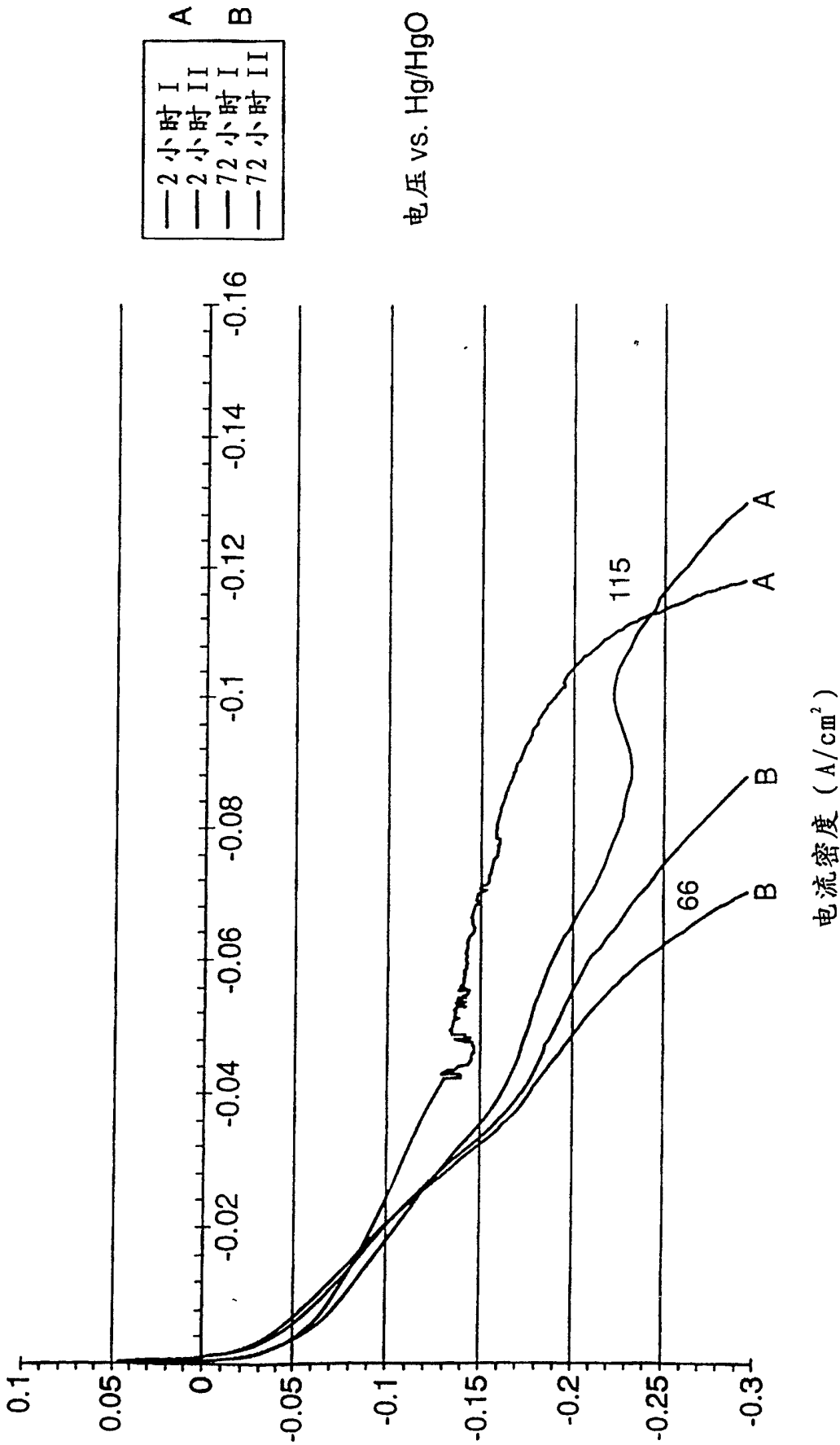


图 8

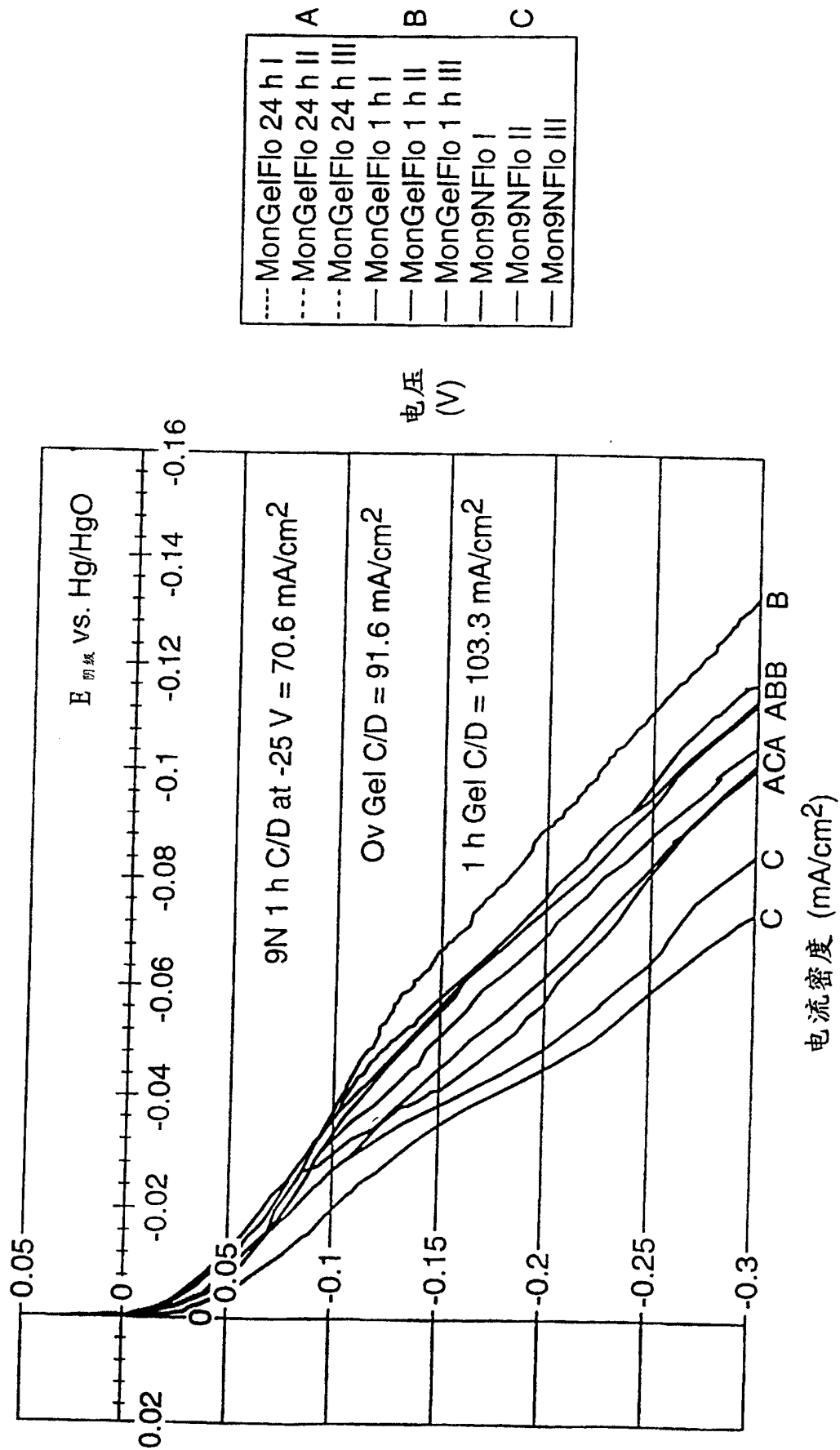


图 9

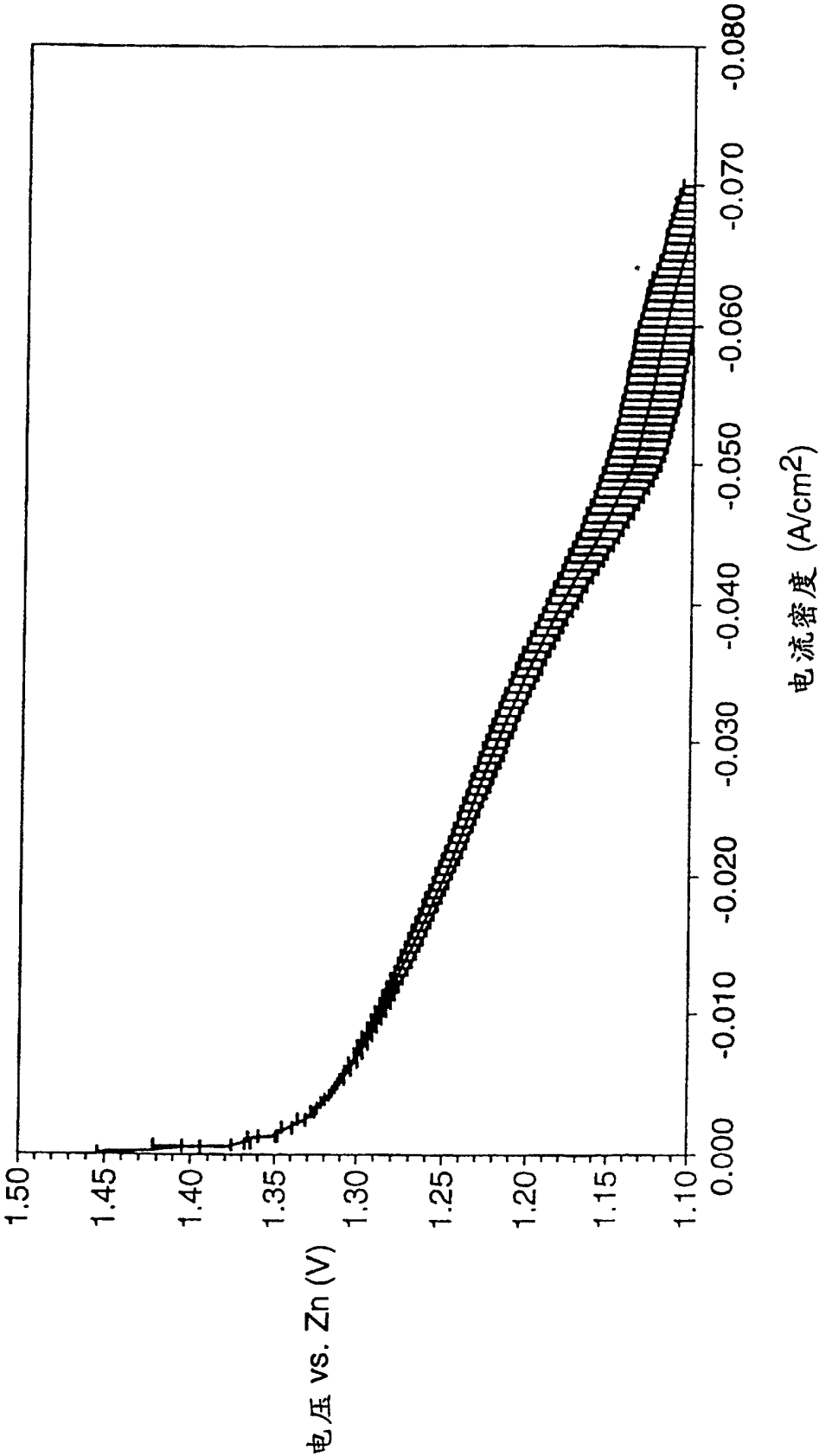


图 10

