

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/50

H01M 4/24 H01M 4/30

H01M 6/06 H01M 10/34



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814982.9

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185731C

[22] 申请日 1999.11.12 [21] 申请号 99814982.9

[30] 优先权

[32] 1998.11.16 [33] US [31] 09/192,863

[86] 国际申请 PCT/US1999/026721 1999.11.12

[87] 国际公布 WO2000/030193 英 2000.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.22

[71] 专利权人 杜拉塞尔公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 G·S·凯尔西 P·查利普伊尔

P·D·特雷纳 A·卡普兰

G·辛特拉 V·H·沃

J·D·西勒斯凯

审查员 刘 颖

[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

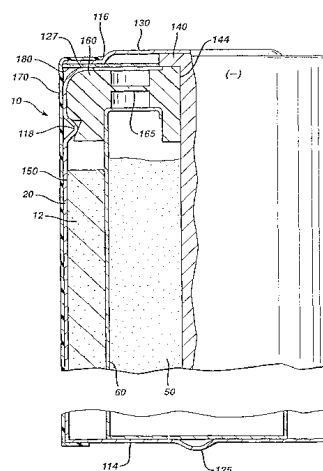
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 5 页

[54] 发明名称 改进阴极的碱性电池

[57] 摘要

公开了一种碱性电池(10)，具有含有二氧化锰的阴极(12)，其中阴极(12)在电池放电期间是半固体。电池(10)可具有含有锌的阳极(50)和含有氢氧化钾的电解质。包括二氧化锰的半固体阴极(12)可以是膏或油灰形式。半固体阴极(12)降低阴极极化效果，使得二氧化锰利用率(Amp-hr/g)提高，尤其是在约0.5-2Amp之间的高耗电电流下。



ISSN 1008-4274

1.碱性电化学电池,包括含有锌的阳极、含有包含二氧化锰的固体的阴极、以及含有与所述固体混合的氢氧化钾的电解质水溶液,其中阴极是孔隙率为45-70%的半固体,并且其中所述阴极的电解质溶液与所述阴极的固体的体积比为0.7-2.3。

2.权利要求1的碱性电池,其中电池的阴极在电池开始放电之前是半固体。

3. 权利要求1的碱性电池,其中阴极在电池放电至0.8V期间是半固体。

4. 权利要求1的碱性电池,其中当电池在0.5-2Amp之间的平均耗电电流下放电时,阴极的半固体状态具有提高 $\text{MnO}_2$ 的实际比容量的效果。

5. 权利要求1的碱性电池,其中当电池在0.5-1.5Amp之间的平均耗电电流下放电至0.8V时,阴极的半固体状态具有提高 $\text{MnO}_2$ 的实际比容量的效果。

6. 权利要求1的碱性电池,其中当电池在1Amp下放电至0.8V时, $\text{MnO}_2$ 的利用率百分比为40-70%,以在308mAmp-hr/g下的利用率为100%计算。

7.权利要求1的碱性电池,其中半固体阴极具有油灰状稠度,从而在20℃下以使钉的中心纵向轴和阴极表面之间形成的90°接触角安接直径1.6mm(1/16英寸)的钉时能容易穿透阴极,而不会使阴极破裂。

8.权利要求1的碱性电池,其中所述半固体阴极具有大于100厘沱的运动粘度。

9.权利要求1的碱性电池,其中二氧化锰约占半固体阴极的45-70wt%。

10.权利要求1的碱性电池,其中半固体阴极包括5-15wt%的为碳黑或乙炔黑形式的碳。

11.权利要求1的碱性电池,其中半固体阴极包括6-18wt%的以纯态

计算的氢氧化钾。

12.权利要求 1 的碱性电池，其中半固体阴极包括 9-27wt%的水。

13.权利要求 1 的碱性电池，其中所述电池气密封。

## 改进阴极的碱性电池

本发明涉及具有包括二氧化锰的阴极的碱性电池。本发明特别涉及具有包括锌的阳极、包括二氧化锰的阴极以及包括氢氧化钾的电解质的碱性电池，其中阴极是半固体材料。

一次（非充电）碱性电池的电池组分一般含有包括锌的阳极、碱性电解质、包括二氧化锰的阴极以及在阳极与阴极之间的电解质渗透隔膜。碱性电解质一般是氢氧化钾的水溶液，但也可采用氢氧化钠或锂的其它碱性溶液。电池组分一般装在圆柱形钢容器中。阳极材料包括与锌氧化物和传统胶凝剂例如羧甲基纤维素或丙烯酸共聚物以及电解质溶液混合的锌颗粒。胶凝剂使得锌颗粒就位并相互接触。阴极材料包括二氧化锰和少量电解质，也可包括少量碳或石墨以提高导电率。阴极材料是紧压电池壳内表面的固体材料，形成坚固的压实物质。离子多孔隔板材料一般是纤维素材料，位于阴极内表面之上。阳极材料一般插入电池壳的芯中，阳极和阴极通过隔板分离。称为阳极集电体的导电材料钉一般插入阳极材料中，并与形成电池负极端的端板电接触。

越来越需要一次碱性电池更适合高能量应用。现代电子设备例如手提电话、数字相机和玩具、闪光装置、遥控玩具、摄象机和高强度灯是该高能量应用的例子。该装置需要约 0.5-2Amp 之间一般在约 0.5-1.5Amp 之间的高放电电流速率。相应地需要在约 0.5-2W 之间的功率需求下运行。

传统碱性电池具有包括二氧化锰颗粒的固体阴极。由于其高密度，一般优选电解  $\text{MnO}_2$  (EMD)，通过电解方法方便地得到高纯度  $\text{MnO}_2$ 。也可使用其它  $\text{MnO}_2$  颗粒例如通过化学方法获取的  $\text{MnO}_2$ ，工艺上称为化学  $\text{MnO}_2$  (CMD)。该化学  $\text{MnO}_2$  (CMD) 的密度一般比电解  $\text{MnO}_2$  (EMD) 要小。传统碱性电池阴极中，二氧化锰成分高至约 70wt%-87wt%之间。传统的碱性电池阴极一般可由电解二氧化锰 (80-87wt %)、石墨 (7-10wt%) 和 7-11 当量 “KOH 水溶液” (5-7wt%) 组成。该混合物形成湿的固体混合物，使

用柱塞或其它压实装置完全压入电池壳中，形成紧密的固体阴极物质。可采用片或环状的阴极材料，以层叠布置形式插入电池，例如 U.S. 专利 5283139 中所示，然后再压制。每种情况下所得到的压制阴极是硬的固体材料。

U.S. 专利 5501924 公开了用于碱性电池的包括  $\text{MnO}_2$  的该传统固体阴极。例如，该参考文献公开了用于 D 型碱性电池的阴极，其中优选阴极由 71.7-81.7wt%  $\text{MnO}_2$ 、约 8.5wt% 石墨和约 7.9wt% 碱性溶液例如 45%KOH 溶液以及约 0.4wt% 去离子水和约 1.5wt% 的水中含有四氟乙烯的粘合剂溶液组成。阴极也含有约 0.1-10wt%  $\text{SnO}_2$  添加物，使  $\text{MnO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  的组合重量百分比优选是约 81.8 的常数（第 2 栏，46-58 行）。参考文献公开了该阴极材料放入钢壳中并模压成形。参考文献也公开了用于 AA 型碱性电池的阴极，其中阴极由 74.0-84.0wt%  $\text{MnO}_2$ 、约 7.3wt% 石墨和约 7.2wt% 碱性溶液例如 45%KOH 溶液以及约 0.1-10wt%  $\text{SnO}_2$  添加物，使  $\text{MnO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  的组合重量百分比优选是约 84.0 的常数（第 2 栏，63 行-第 3 栏，6 行）。本领域的技术人员可认识到，用于 D 或 AA 电池的所列举的阴极材料即使放入电池内之前，由于高固体含量和低液体含量，是一种松弛层叠的固体混合物材料。一旦在电池中模压，由于高含量  $\text{MnO}_2$  和固体含量，而液体含量相对低，该物质变成更为压实，形成压制固体阴极物质。该物质具有根据压制力的施加而容易压制成坚硬固体结构的性能。

U.S. 专利 5489493 公开了用于碱性电池的、包括  $\text{MnO}_2$  的阴极的孔隙率可通过将高孔隙率的二氧化锰（CMD）与低孔隙率的二氧化锰（EMD）混合来调节。参考文献公开了当材料以均质混合物组合时，优选阴极的平均孔隙率是 15%-35%，而更优选 20%-25%（第 4 栏，第 25-29 行）。参考文献公开了阴极材料一般包括约 80-85wt% 的总阴极，而加入电解质溶液数量足以润湿干成分。相对容器模压或压制混合物，或预模压成环，将环压入容器（第 5 栏，第 28-30 行）。本领域的技术人员可认识到，由于参考文献表明电池在阴极中具有高固体填充量（73.2vol%），相对容器所压制或模压的阴极材料导致材料压制成压实固体物质（第 2 栏，第 57-59 行）。

形成传统碱性电池阴极的策略是在混合物中采用高浓度的二氧化锰，以得到高容量（amp-hrs）。在高功率应用中，即高放电电流下，可发生有害效果例如阴极极化。极化源于阴极活性材料和电解质中离子迁移有限，这又降低了使用寿命。阴极极化的现象可能是由于高速率放电期间阴极中的氢氧离子聚集而引起。阴极中的氢氧离子的聚集防止这些离子到达阳极，需要氢氧离子在阳极维持锌的氧化，即与锌离子反应，形成锌氧化物附产物。在传统的固体  $\text{MnO}_2$  阴极中，在高放电电流下极化效应严重，例如约 1-1.5Amp 消耗，可能只得到 20%或更小的电池理论容量（Amp-hr）。因此，希望提供在高耗电下可靠提高二氧化锰利用率的方法（二氧化锰的实际比容量，Amp-hr/g），而不对电池性能产生有害影响。

同样，用于碱性电池的传统  $\text{MnO}_2$  阴极，由于是固体材料，不利之处在于压制期间或阴极压入电池之后的意外电池撞击，易于破碎。此外，需要工具以将固体材料压入电池。由于大量制备电池组件期间工具经常与硬的固体阴极接触而磨损，需要频繁更换工具。

因此，希望避免阴极破碎以及更换压实电池中阴极用的工具的需求。

在一个方面，本发明致力于碱性电池，尤其是一次（非充电）碱性电池，具有包括锌的阳极和包括二氧化锰的阴极，其改进在于当电池新的并优选在电池使用寿命期间，阴极是半固体状态。

在本发明的半固体状态阴极中的  $\text{MnO}_2$  的利用率（实际比容量，mAmp-hr/g）比传统压实固体  $\text{MnO}_2$  阴极要高得多，特别是在高耗电电流（0.5-2.0Amp 耗电电流）下。因此，采用半固体  $\text{MnO}_2$  阴极的密封碱性电池的实际电池容量（mAmp-hrs）比采用压实固体  $\text{MnO}_2$  阴极的传统碱性电池的要大。通常，当在 1Amp 下放电到 0.8V 时，在采用传统固体阴极的碱性电池中  $\text{MnO}_2$  的利用百分比是约 30%。与此相反，当在 1Amp 下放电到 0.8V 时，在采用本发明的半固体阴极的碱性电池中  $\text{MnO}_2$  的利用百分比是约 40-70%之间（基于在 308mAmp-hr/g 下  $\text{MnO}_2$  理论 100%利用率）。

在另一方面，采用本发明的阴极的碱性电池，当电池在 1Amp 下放电，每克  $\text{MnO}_2$  的能量密度约 0.10-0.30 之间，更通常约 0.12-0.25Watt-hrs，反之，采用传统固体阴极的相同电池在相同比率下放电的每克  $\text{MnO}_2$  能量

密度约 0.1 Watt-hrs.

在本发明的另一方面，碱性电池的半固体阴极包括二氧化锰，其占阴极的数量小于 80wt%，优选约 40-80wt%之间，一般在约 45-78wt%之间，更通常在约 45-70wt%之间。

在本发明的一个方面，包括二氧化锰的半固体阴极可以是具有可测量粘度的油灰或膏状或高粘性材料。

在另一方面，本发明的半固体阴极包括二氧化锰以及乙炔黑形式的碳。优选乙炔黑占约 5-15wt%的半固体阴极。希望本发明的半固体阴极也含有包括氢氧化钾的电解质溶液。半固体阴极也可包括例如聚四氟乙烯的粘合剂，希望占约 0-2wt%的阴极。乙炔黑提高半固体阴极的导电率，并提供内部网状以保持阴极的半固体状态。

在另一方面，本发明的半固体阴极可具有约 30-70%的孔隙率，优选在约 35-70%之间，更优选在约 40-70%之间。与在含有碱性电池阴极的固体  $\text{MnO}_2$  中传统采用的电解质含量相比，希望本发明的半固体阴极材料也具有占总阴极重量百分比的较高电解质含量。希望本发明的半固体阴极材料可具有占总阴极材料的约 6-18wt%的 KOH 含量(纯态)以及约 9-27wt%的总水含量。为计算目的，对于 KOH，在此使用以及该例子的术语 KOH(纯态)是纯 KOH 含量(即无水)。与此相反，传统碱性电池固体阴极含有 2.7wt%的 KOH(纯)和约 4.3wt%总水含量。

在另一方面，本发明的电池中的阴极材料具有占总固体的体积比约 0.4-2.3 之间的电解质溶液(包括单独加入阴极混合物中的任何附加水)，优选约 0.7-2.3 之间。半固体阴极最好包括约 15-45wt%的电解质溶液(包括在任何时间加入到阴极中的任何附加水)，优选约 20-45wt%。电解质溶液可以是 KOH 浓度最好约 30wt%-51wt%之间的 KOH 水溶液(包括在任何时间加入到阴极中的任何附加水)。

在另一方面，本发明阴极中的电解质水溶液含量可占约 15-45wt%的所述阴极，所述电解质水溶液(包括单独加入到阴极中的任何附加水)具有约 30-51wt%的氢氧化钾浓度。

参考附图，更为清楚理解本发明：

图 1 是具有外壳的碱性电池的横截面剖面图，外壳内表面与本发明的阴极材料接触。

图 1A 是  $\text{MnO}_2$  利用放电示意图，表示电压与每克  $\text{MnO}_2$  的  $\text{mAmp-hr}$  的关系，比较本发明的阴极与传统阴极。

图 2A 是圆柱形电池外壳的示意图。

图 2B 是本发明阴极材料位于其中的电池壳的横截面图。

图 2C 是恰好在芯棒（柱塞）插入阴极材料之前，具有阴极材料的电池壳的横截面图。

图 2D 是表示芯棒插入本发明阴极材料的电池壳的横截面图。

图 2E 是电池壳的横截面图，表示迫使阴极材料进入在芯棒和外壳之间的环状区域。

图 2F 是电池壳的横截面图，表示当芯棒推入阴极材料时轴环沿芯棒长度向上滑动。

图 2G 是电池壳的横截面图，表示阳极膏经芯棒的中心纵向开口注入外壳内。

图 2H 是电池壳的横截面图，表示阳极膏填充外壳的中心芯。

图 2I 是电池壳的横截面图，表示用阳极材料填充并已移开芯棒的外壳。

图 2J 是恰好在插入本发明的阴极材料之前芯棒的横截面图，离子多孔隔板沿芯棒卷绕。

图 3A 是电池壳的示意图。

图 3B 是制成盘状小圆片的本发明阴极材料的横截面图。

图 3C 是准备接受阴极小圆片的电池壳的示意图。

图 3D 是电池壳的横截面图，盘状阴极小圆片装入其中。

图 3E 是预备插入电池壳的芯中的离子多孔隔板示意图。

图 3F 是准备接收隔板的电池壳的横截面图。

图 3G 是电池壳的横截面图，阴极小圆片和隔板位于其中。

图 3H 是电池壳的横截面图，阴极、隔板和阳极膏装入其中。

已确定如果电池中的阴极在电池放电之前是半固体，优选电池放电

时仍保持半固体，用作碱性电池特别是一次（非充电）密封碱性电池的阴极活性材料的二氧化锰的比容量（Amp-hr/g）可极大提高。二氧化锰的比容量提高导致半固体的二氧化锰更有效的利用，特别在高耗电电流例如约 0.5-2Amp 之间、一般在约 0.5-1.5Amp 之间下电池放电期间引人注目。这对应于约 0.5-2Watt 之间、一般约 0.5-1.5Watt 之间的平均功率需求的应用。高的  $\text{MnO}_2$  利用率也通过高的能量密度（每克  $\text{MnO}_2$  的 Watt-hrs）来反应，这是在用于高耗电应用例如 0.5-2.0Amp 耗电电流下的密封碱性电池中使用本发明的阴极而引起的。

无论阴极的二氧化锰是化学二氧化锰（CMD）或电解二氧化锰（EMD）或其混合物，都可得到半固体阴极中  $\text{MnO}_2$  的比容量提高。

与传统固体  $\text{MnO}_2$  阴极相比，希望本发明的半固体阴极在高耗电电流（高功率应用）下可提供更高的  $\text{MnO}_2$  利用率（ $\text{MnO}_2$  的更高实际比容量，Amp-hr/g），即使两个阴极的孔隙率相同。因此，在大功率应用下孔隙率并不控制  $\text{MnO}_2$  的利用率，而认为阴极的半固体状态是导致在大功率应用（0.5-2Amp 耗电电流）下  $\text{MnO}_2$  的利用率提高的主要因素。推测半固体阴极在高耗电电流下产生高的  $\text{MnO}_2$  利用率，主要因为半固体材料提供更均匀的孔隙和电解质分布。在高耗电电流下半固体也允许良好的物质传递。此外，与传统固体物质阴极相比，半固体状态得到例如在约 40-70% 之间的高孔隙率阴极以及更高重量百分比和体积百分比的电解质负载。因此，一定程度上提高孔隙率是在高耗电电流下得到高  $\text{MnO}_2$  利用率的一个辅助因素，半固体状态允许得到提高的孔隙率。

在此使用的术语半固体试图广泛覆盖性能在实际固体和实际液体之间的中间态的所有物理状态。因此，术语半固体试图包括（例如，决不是任何限制）具有通常与油灰和膏有关的软结构和流变性能的物理状态。在此使用的术语半固体材料包括（例如，决不是任何限制）不象液体那样自由流动但通常需要外力才使材料经导管移动的材料。在此使用的术语半固体也（例如，决不是任何限制）可应用可挤压和可变形而不因外力作用而破裂的材料。在此使用的术语半固体也（例如，不是任何限制）包括高粘性物质，当垂直位置放置时缓慢经导管流出。在这方面，术语

半固体试图包括高粘度材料，例如，至少与糖浆一样粘，具有在 20℃ 可测量的运动粘度。

在本发明的半固体阴极中，用占阴极的重量百分比或体积百分比表示的  $\text{MnO}_2$  含量比含有  $\text{MnO}_2$  的传统压实固体阴极所得到的要小得多。例如，对于含有碱性电池阴极的传统压实固体  $\text{MnO}_2$ ， $\text{MnO}_2$  含量一般在约 80-87wt% 之间。当形成阴极，从而按照本发明为半固体态时，可降低  $\text{MnO}_2$  含量，例如，到小于占总阴极的约 80wt% 的水平。希望本发明的半固体阴极中的  $\text{MnO}_2$  含量可在约 40-80wt% 之间，更希望在约 45-78wt% 之间，通常在约 45-70wt% 之间。

由于半固体阴极中的  $\text{MnO}_2$  总量一般小于用于相同型号电池的传统压实固体阴极，半固体阴极的理论容量 (Amp-hrs) 小于传统压实固体  $\text{MnO}_2$  阴极的理论容量。然而，在高耗电电流 (约 0.5-2Amp 之间) 期间，与传统压实阴极相比，实际上半固体阴极中的高百分比  $\text{MnO}_2$  可还原 (放电) 到正常放电副产物  $\text{MnO}(\text{OH})$ 。即降低阴极极化，较好应用半固体阴极中的  $\text{MnO}_2$  材料，由此导致半固体阴极中的  $\text{MnO}_2$  的比容量 (Amp-hr/g) 要比传统压实固体阴极高。例如，在约 1Amp 的高耗电电流下，采用包括约 80-87wt% 的  $\text{MnO}_2$  的压实固体阴极的传统 Zn/ $\text{MnO}_2$  碱性电池中的  $\text{MnO}_2$  实际比容量约只为 96mAmp-hr/g。由于碱性电池中的  $\text{MnO}_2$  (EMD) 的理论容量是约每克  $\text{MnO}_2$  308mAmp-hr，1Amp 耗电电流下传统电池中的  $\text{MnO}_2$  实际利用率约只为 31%。然而，在采用本发明半固体  $\text{MnO}_2$  阴极的相同碱性电池中，1Amp 耗电电流下实际  $\text{MnO}_2$  比容量约 195mAmp-hr/g， $\text{MnO}_2$  利用率约 63%。因此，本发明的半固体阴极极大降低有害极化效应的程度，使得  $\text{MnO}_2$  实际利用率较高。本发明半固体阴极中的  $\text{MnO}_2$  利用率越高，电池价低，由于需要较少  $\text{MnO}_2$  活性材料供给电池以便取得高功率应用下的相同或更好总的实际容量。采用本发明半固体阴极的在 1Amp 下放电到 0.8V 的碱性电池中的  $\text{MnO}_2$  利用率百分比一般是约 40-70% 之间，更通常在约 44-68%。

(基于 308mAmp-hr/g 下的  $\text{MnO}_2$  理论 100% 利用率)。这表明对当在 1Amp 下放电到 0.8V 时具有 31% 的  $\text{MnO}_2$  利用率的典型传统电池 (阴极配方 A) 的极大改进，

由于更高的  $\text{MnO}_2$  利用率, 采用本发明阴极的电池具有例如 1Amp 下电池放电到约 0.8V 的断开电压时约每克  $\text{MnO}_2$  0.14-0.30Watt-hrs 的高能量密度, 反之, 相同速率下放电但采用传统固体阴极的相同电池的能量密度约每克  $\text{MnO}_2$  0.1Watt-hrs。

与传统用于含有碱性电池阴极的固体  $\text{MnO}_2$  相比, 已确定本发明的半固体阴极材料具有更高的 KOH 含量(测量纯 KOH, 即无水, 以占总阴极的重量百分比)。希望本发明的半固体阴极具有约占总阴极材料的 6-18wt% 之间的 KOH 含量(纯)。希望电池放电期间半固体阴极的总水含量约 9-27wt% 之间。希望本发明半固体阴极材料的孔隙率约 30-70% 之间, 更希望约 35%-70% 之间, 优选约 40-70% 之间, 例如, 在约 45-70% 之间。

通过确定由电解质、其它液体和俘获空气(包括固体孔隙内俘获的液体和空气的体积)所占据的体积以及用阴极表观体积除该体积并乘以 100, 可计算阴极孔隙率。(表观体积是样品外界内包含的样品总体积)。在固体混合成阴极之前, 利用常规氮替代法首先得到每种固体的真实密度, 可方便计算阴极孔隙率。(每种固体的真实密度是固体样品重量除以其实际体积, 实际体积即固体样品表观体积减去俘获空气所占据的体积)。然后将混合成阴极的各个固体重量除以其各自真实密度, 得到阴极中固体的真实体积。阴极的表观体积减去固体的真实体积, 该差值除以阴极表观体积  $\times 100$ , 得到孔隙率百分比。实际上, 阴极的孔隙率是由除固体之外的其中任何物质(液体和俘获空气)所占据的阴极表观体积的百分比。以上述方式确定在此出现和讨论的包括比较配方 A 的阴极配方的孔隙率。

通过计算阴极中的阴极固体真实密度与阴极固体表观密度之间的差值并用固体真实密度除差值并乘以 100, 也可确定相同的阴极孔隙率(%)。固体真实密度是除去电解质和任何其它存在的液体以及任何俘获的空气中的阴极样品重量和减去由电解质、液体和俘获空气所占据的体积的样品体积。阴极固体表观密度是除去电解质和其它液体以及俘获空气的阴极样品重量, 但具有电解质、其它液体以及位于其中的俘获空气的样品整体体积。该计算将产生孔隙率, 即由上述电解质、其它液体和俘获空气

所占据的样品的表观体积百分比。本发明的半固体阴极材料具有电解质溶液（包括单独添加的任何附加水）与总固体的体积比，约在 0.4-2.3 之间，优选约 0.5-2.3 之间，更优选约 0.7-2.3 之间。所述成分的体积比是在已混合形成阴极混合物之后。半固体阴极包括约 15-45wt%之间的电解质溶液（包括单独添加的任何附加水），优选约 20-45wt%之间。电解质溶液可以是 KOH 水溶液，希望具有约 30wt%-51wt%之间的 KOH 浓度（包括单独添加到阴极混合物的任何附加水）。

图 1 表示采用本发明半固体  $\text{MnO}_2$  阴极 12 的典型电池 10。图 1 所示的电池是 AAA 型或 AA 型碱性电池。然而，采用本发明的半固体阴极材料的电池化学并不限于任何特定型号电池。本发明的阴极材料，例如，可在 AAAA、AAA、AA、C 和 D 型号碱性电池中采用。因此，电池 10 可包含传统碱性电池阳极化学物质，包括含零添加水银（每百万份总电池重量小于 50 份水银，优选每百万份总电池重量小于 10 份水银）及其改型。该典型阳极化学物质，例如，在 U.S. 专利 5401590 中公开，在此引用作为参考。

$\text{Zn/MnO}_2$  电池 10 可代表除  $\text{MnO}_2$  阴极 12 之外以传统方式制备的传统一次碱性电池。典型碱性电池 10 可采用包括颗粒锌的阳极 50、传统氢氧化钾电解质和传统隔板。优选锌阳极没有“添加水银”。零添加水银电池不含添加的水银，但可能只含有存在于市售纯锌中的残余量水银，如果有的话，甚至可能存在于其它电池元件中。在该电池中的总水银量为小于 50 份水银/每百万份总电池重量，一般小于 10 份水银/每百万份总电池重量。然而，本发明也可应用于包含水银的  $\text{Zn/MnO}_2$  一次碱性电池。电池中的包括除阴极 12 之外的阳极活性材料、电解质和隔板的所有组分可由传统用于该电池中的材料组成。阴极 12 包括本发明的半固体阴极材料。阴极是半固体，一般具有油灰或膏的稠度，例如，密封油灰或粘合膏的稠度。本发明阴极 12 也具有高粘度材料例如糖浆的流动性能，例如，具有可测量的粘度，例如，具有至少 100 厘泊的运动粘度。希望阴极包括小于约 80wt% 的  $\text{MnO}_2$ ，例如，约 40-80wt% 的  $\text{MnO}_2$ ，一般在约 45-78wt% 的  $\text{MnO}_2$ ，通常更在约 45-70wt% 的  $\text{MnO}_2$ 。在该典型碱性电池 10 中，阳极材料 50 形成电池

的中心芯，而阴极材料 12 位于阳极材料周围，隔板位于二者之间。阴极材料与电池壳的内表面接触，电池壳一般是镀镍钢或不锈钢。

用相同传统凝胶锌阳极成分、隔板和 KOH 电解质制备 AA 型碱性电池 10。制成如下阴极半固体膏组分，用作碱性电池的阴极材料。但是采用传统压制固体  $\text{MnO}_2$  阴极（配方 A）替代半固体膏，制备相同 AA 型电池。电池在 1Amp 连续速率下放电到 0.8V 断开，确定电池中  $\text{MnO}_2$  的实际比容量（应用）。表 1 表示结果。

配方 A（传统压实固体阴极）

|                      | <u>wt%</u> | <u>Vol%</u> |
|----------------------|------------|-------------|
| $\text{MnO}_2$ （EMD） | 86.0       | 65.2        |
| 石墨                   | <u>7.0</u> | <u>10.8</u> |
| 俘获空气                 | 忽略         | 6.5         |
| 电解质:                 | <u>7.0</u> | <u>17.5</u> |
| 38wt%KOH（9 当量）       | 100.0      | 100.0       |

孔隙率: 24%

Vol%电解质与 Vol%总固体的比率: 0.23

备注: KOH（纯 2.7wt%；总  $\text{H}_2\text{O}$  含量 4.3wt%）

配方 1（半固体阴极油灰/膏）:

|                      | <u>wt%</u>   | <u>Vol%</u> |
|----------------------|--------------|-------------|
| $\text{MnO}_2$ （EMD） | 48.44        | 22.6        |
| 碳黑                   | 8.94         | 9.6         |
| （Shawinigan 乙炔黑）     |              |             |
| 聚四氟乙烯                | 0.17         | 0.2         |
| （PTFE TE5211）        |              |             |
| 粘土（Laponite RDS）     | 0.42         | 0.9         |
| 水                    | 3.80         | 7.9         |
| 电解质:                 | <u>38.23</u> | <u>58.8</u> |
| 38wt%KOH（9 当量）       | 100.0        | 100.0       |

孔隙率: 66.7%

Vol%电解质（包括 7.9vol%添加水）与 Vol%总固体的比率: 2.00

备注: KOH（纯）14.5wt%; 总 H<sub>2</sub>O 含量 23.7wt%

配方 2（半固体阴极油灰/膏）:

|                        | <u>wt%</u>  | <u>Vol%</u> |
|------------------------|-------------|-------------|
| MnO <sub>2</sub> （EMD） | 50.74       | 24.9        |
| 碳黑                     | 9.3         | 10.5        |
| （Shawinigan 乙炔黑）       |             |             |
| 电解质:                   | <u>40.0</u> | <u>64.6</u> |
| 38wt%KOH（9 当量）         | 100.0       | 100.0       |

孔隙率: 64.6%

Vol%电解质与 Vol%总固体的比率: 1.82

备注: KOH（纯）15.2wt%; 总 H<sub>2</sub>O 含量 24.8wt%

配方 3（半固体阴极油灰/膏）:

|                        | <u>wt%</u>  | <u>Vol%</u> |
|------------------------|-------------|-------------|
| MnO <sub>2</sub> （EMD） | 56.1        | 28.9        |
| 碳黑                     | 6.8         | 8.0         |
| （Shawinigan 乙炔黑）       |             |             |
| 电解质:                   | <u>37.1</u> | <u>63.1</u> |
| 38wt%KOH（9 当量）         | 100.0       | 100.0       |

孔隙率: 63.1%

Vol%电解质与 Vol%总固体的比率: 1.71

备注: KOH（纯）14.1wt%; 总 H<sub>2</sub>O 含量 23.0wt%

配方 4（半固体阴极油灰/膏）:

|                        | <u>wt%</u>  | <u>Vol%</u> |
|------------------------|-------------|-------------|
| MnO <sub>2</sub> （EMD） | 52.3        | 26.3        |
| 碳黑                     | 10.6        | 12.3        |
| （Shawinigan 乙炔黑）       |             |             |
| 电解质:                   | <u>37.1</u> | <u>61.4</u> |
| 38wt%KOH（9 当量）         | 100.0       | 100.0       |

孔隙率: 61.4%

Vol%电解质与 Vol%总固体的比率: 1.59

备注: KOH (纯) 14.1wt%; 总 H<sub>2</sub>O 含量 23.0wt%)

配方 5 (半固体阴极油灰/膏):

|                        | <u>wt%</u>  | <u>Vol%</u> |
|------------------------|-------------|-------------|
| MnO <sub>2</sub> (EMD) | 69.4        | 42.0        |
| 碳黑                     | 5.2         | 7.2         |
| (Shawinigan 乙炔黑)       |             |             |
| 石墨                     | 2.6         | 3.2         |
| 聚四氟乙烯                  | 0.4         | 0.5         |
| (PTFE TE30)            |             |             |
| 电解质:                   | <u>22.4</u> | <u>47.1</u> |
| 38wt%KOH               | 100.0       | 100.0       |

孔隙率: 47.1%

Vol%电解质与 Vol%总固体的比率: 0.89

备注: KOH (纯) 6.7wt%; 总 H<sub>2</sub>O 含量 15.7wt%)

配方 6 (半固体阴极油灰/膏):

|                        | <u>wt%</u>  | <u>Vol%</u> |
|------------------------|-------------|-------------|
| MnO <sub>2</sub> (EMD) | 73.0        | 49.2        |
| 碳黑                     | 7.0         | 10.8        |
| (Shawinigan 乙炔黑)       |             |             |
| 电解质:                   | <u>20.0</u> | <u>40.0</u> |
| 50wt%KOH               | 100.0       | 100.0       |

孔隙率: 40.0%

Vol%电解质与 Vol%总固体的比率: 0.67

备注: KOH (纯) 10.0wt%; 总 H<sub>2</sub>O 含量 10.0wt%)

一般备注:

1. Laponite RDS 粘土源于 Southern Clay Products Company; PTFE T30 和 TE5211 是源于 E. I. DuPont de Nemours&Co 的 TEFLON 树脂(40-60%

浓度)的悬浮水溶液。

2. 固体的 Vol% 基于固体真实密度。

3. 真实密度:  $\text{MnO}_2$  (EMD) = 4.48g/cc; 石墨 = 2.2g/cc; Shawinigan 乙炔黑 = 1.95g/cc; PTFE = 2.1g/cc; Laponite 粘土 = 1.0g/cc; KOH 电解质 (38wt%) = 1.36g/cc; KOH 电解质 (50wt%) = 1.51g/cc; KOH 电解质 (30wt%) = 1.29g/cc。

4. 由于半固体阴极中俘获空气的体积分布忽略, 本发明上述半固体阴极配方 1-5 的孔隙率基本上等于阴极中液体的 Vol%。因为固体阴极中的俘获空气, 比较配方 A 的固体阴极的孔隙率比阴极的液体的 Vol% 要高。

上述配方 A 通过首先在 V 形捏合机中混合颗粒  $\text{MnO}_2$  和石墨约 10 分钟或直至得到均匀混合物。然后加入 KOH 电解质溶液, 连续混合再约 5 分钟, 直至得到均匀混合物。当配方 A 压实进入电池, 形成硬的压实固体物质。在 20℃ 下以在钉的中心纵向轴和物质表面之间形成的 90° 接触角来安接钉 (直径 1/16 英寸) 不会使该固体物质穿透, 也不会使物质破裂。通常, 如果如上所述的直径 1/16 英寸钉接进该阴极的物质中, 包括  $\text{MnO}_2$  的传统固体阴极物理上会破坏例如破裂或断裂。

以类似方式制备配方 2、3 和 4, 首先在 V 形捏合机混合颗粒  $\text{MnO}_2$  和石墨约 10 分钟或直至得到均匀混合物。然后加入 KOH 电解质溶液, 连续混合再约 5 分钟, 直至得到均匀混合物。所得到的混合物配方 2、3 和 4 具有油灰或膏的稠度。因此, 混合物配方 2、3 和 4 摸起来软, 在 20℃ 下以在钉的中心纵向轴和物质表面之间形成的 90° 接触角安接钉 (直径 1/16 英寸) 容易使每种样品穿透, 而不会使混合物破裂。在此使用的术语“破坏”等同于“破裂”。在此使用的术语“钉”试验用于描述本发明阴极的典型物理性能, 而上述的术语“半固体”并不限于该试验。当混合物配方 2、3 和 4 注入电池以形成电池阴极时, 稠度变化不大。混合物配方 6 具有较高浓度的  $\text{MnO}_2$ , 通过混合形成湿润的膏状粉末混合物。该混合物在压力下可注入 (挤入) 电池壳, 因此, 形成具有软油灰稠度的半固体。在 20℃ 下以在钉的中心纵向轴和油灰表面之间形成的 90° 接触角

安接钉（直径 1/16 英寸）容易穿透软油灰，而不会使油灰破裂。

除附加成分 Laponite RDS（配方 1）制成 10%溶液之外，按如上所述的相同方式制备配方 1 和 5。即制备 10wt%Laponite RDS 的水溶液，该溶液随电解质加入到捏合物中，如果需要的话，再捏合（以约 40rpm）混合物一段时间，得到均匀油灰或膏。（上述成分将水含量与 Laponite RDS 分离开）。在配方 1 和 5 的情况下，聚四氟乙烯（PTFE TE5211 或 T30）随电解质也加入到捏合物中，再捏合混合物一段时间（40rpm 下约 10 分钟），直至得到均匀半固体混合物。混合物配方 1 是具有稠度的油灰或膏状物。摸起来软，在 20℃下以在钉的中心纵向轴和样品表面之间形成的 90° 接触角安接钉（直径 1/16 英寸）就能容易穿透每种样品，而不会使样品破裂。当混合物配方 1 注入电池以形成电池阴极时，稠度变化不大。混合物配方 5 具有较高浓度的  $\text{MnO}_2$  和较少液体，通过混合，形成湿润的膏状粉末混合物。该混合物在压力下可注入（挤入）电池壳，因此，形成具有软油灰稠度的半固体。在 20℃下以在钉的中心纵向轴和油灰表面之间形成的 90° 接触角安接钉（直径 1/16 英寸）就能容易穿透软油灰，而不会使油灰破裂。

利用具有对应上述配方的阴极成分的各种电池，制备相同 AA 型实验电池。每种情况下的电池成分相同，包括基本上同一阳极、隔板、集电体和 KOH 电解质，传统上所有电池成分（除本发明的半固体阴极膏之外）应用于市售碱性电池。每种情况下的阳极材料具有如下配方：锌合金粉末 62-69wt%（含有铜的 99wt%锌）、KOH 水溶液 38wt%（9 当量含有约 2wt% $\text{ZnO}$ ）；CARBOPOL C940（B.F. Goodrich）胶凝剂（约 0.5wt%）。每种情况下的隔板是传统纤维素离子多孔隔板。上述范围内的锌合金粉末对阴极性能影响不大。以传统方法平衡所试验的电池，从而  $\text{MnO}_2$  的 mAmp-hr 容量（基于每克  $\text{MnO}_2$  的 370mAmp-hr）除以锌合金的 mAmp-hr 容量是约 1。

比较 AA 电池含有上述传统固体阴极（配方 A），包括约 86wt% $\text{MnO}_2$ （EMD）和 7wt%石墨。通过相对电池壳表面对混合物施加外力并压实，该传统阴极（配方 A）以传统方法压实到电池壳内表面。所得的压实阴极是含有约 86wt% $\text{MnO}_2$  的压实固体材料。

利用对应本发明的配方 1-4 的半固体阴极，制备类似 AA 型电池。每种情况下的阴极半固体膏（配方 1-4）在压力下利用注射器或加压通过注射喷嘴可注入到空的圆柱形电池壳内。优选将本发明（配方 1-4）的阴极膏装入电池并使之紧靠电池壳表面的方如下所述。本发明（配方 1-4）的紧靠电池壳的内表面的所得阴极材料是具有膏状或油灰稠度的半固体。

当所有成分混合时，阴极配方 5 和 6 得到湿润的膏状粉末混合物。优选配方 5 和 6 压制成盘状小圆片 12、12b、12c 和 12d，约 10mm 高度（图 3B）。当混合物压制成小圆片时，混合物转化成软膏状稠度。然后小圆片单独以层叠布置放入壳内（图 3D）。插入小圆片，从而其外表面与电池壳 20 的内表面接触（图 3D）。在小圆片插入电池壳 20 之后，小圆片可再次略微压紧。甚至重压紧，小圆片仍保持膏状稠度，摸起来软。在 20℃ 下以在钉的中心纵向轴和小圆片表面之间形成的 90° 接触角安接钉（直径 1/16 英寸）就能容易穿透每个小圆片 12a-12d，而不会使小圆片破裂。配方 5 和 6 制备的小圆片在 1amp 下电池放电期间保持其软膏状稠度。另一方面，阴极半固体配方 5 和 6 可注入电池壳 20 内，而无需将混合物转变成小圆片。当混合物在压力下注入（挤入）时，转变成具有软膏状稠度的半固体。然而，优选在放入电池壳 20 内之前，采用半固体配方 5 和 6，以容易得到均匀密度的阴极。

上述阴极配方 1-5 在常规外界电池运行条件下，保持其半固体性能。

表 1  
放电特性<sup>1</sup>

| 阴极配方   | 容量        |          | 电池中<br>MnO <sub>2</sub> 克数 | 比容量<br>(每克 MnO <sub>2</sub> 的 mAmp-hr) | 利用率 <sup>2</sup> |
|--------|-----------|----------|----------------------------|----------------------------------------|------------------|
|        | (mAmp-hr) | Watt-Hrs |                            |                                        |                  |
| A(固体)  | 914       | 0.93     | 9.5                        | 96                                     | (31.2%)          |
| 1(半固体) | 556       | 0.52     | 3.7                        | 151                                    | (49.0%)          |
| 2(半固体) | 762       | 0.79     | 3.7                        | 195                                    | (63.3%)          |
| 3(半固体) | 633       | 0.62     | 4.5                        | 138                                    | (44.8%)          |
| 4(半固体) | 697       | 0.68     | 4.2                        | 166                                    | (53.9%)          |
| 5(半固体) | 1380      | 1.45     | 6.6                        | 209                                    | (67.9%)          |
| 6(半固体) | 990       | 0.93     | 6.4                        | 155                                    | (50.3%)          |

注意:

1. 在 1Amp 连续耗电下放电到 0.8V 断开。

2. 括弧内的值是  $\text{MnO}_2$  的利用率百分比(基础: 基于  $\text{MnO}_2$  还原成  $\text{MnO}(\text{OH})$ , 每克  $\text{MnO}_2$  在 308mAmp-hr 下的利用率为 100%)

从表 1 可看出, 采用本发明的半固体  $\text{MnO}_2$  阴极的所有电池表现出  $\text{MnO}_2$  利用率的提高, 即对于在 1Amp 高速率下电池放电到 0.8V 断开, 实际  $\text{MnO}_2$  比容量提高。采用阴极膏配方 2、4、5 和 6, 得到  $\text{MnO}_2$  利用率的最大改善。这些配方具有约 40-80wt%之间的  $\text{MnO}_2$  含量、约 5-15wt%之间的碳黑或乙炔黑以及约 15-45wt%之间的电解质(9 当量 KOH)。

从表 1 可看出, 与传统压实固体阴极(配方 A)相比, 优选配方 2 提供了约两倍的  $\text{MnO}_2$  利用率(mAmp-Hr/g  $\text{MnO}_2$ )。与传统压实固体阴极(配方 A)相比, 其它优选配方 5 和 6 分别提供了约 2.2 和 1.6 倍的  $\text{MnO}_2$  利用率(mAmp-Hr/g  $\text{MnO}_2$ )。当电池在 1Amp 高速率下电池放电到 0.8V 断开时, 使用阴极配方 2 的 AA 电池的实际总容量(762mAmp-Hr)达到采用传统阴极配方 A(914mAmp-Hr)的 AA 电池。同样, 使用阴极配方 2 的 AA 电池的总能量输出(0.93Watt-hrs)达到采用传统阴极配方 A 的相同电池(0.93Watt-hrs)。使用阴极配方 5 的 AA 电池的实际总容量(1380mAmp-Hr)超过采用传统阴极配方 A(914mAmp-Hr)的 AA 电池。同样, 在 1Amp 高速率放电下使用阴极配方 5 的 AA 电池的总能量输出(1.45Watt-hrs)超过采用传统阴极配方 A 的相同电池(0.93Watt-hrs)。在 0.1Amp 低恒电流耗电(100milliAmp)下也对采用阴极配方 5 的 AA 型电池放电。在该低电流耗电(100milliAmp)下的电池实际容量是 2250 mAmp-Hr, 可与采用比较配方 A 的相同电池的放电容量 2359 mAmp-Hr 媲美。

使用阴极配方 6 的 AA 电池的实际总容量(990mAmp-Hr)超过采用传统阴极配方 A(914mAmp-Hr)的 AA 电池。同样, 使用阴极配方 6 的 AA 电池的总能量输出(0.93Watt-hrs)等同于采用传统阴极配方 A 的 AA 电池(0.93Watt-hrs)。

鉴于电池含有阴极配方 2, 含有比传统(阴极配方 A)电池的 40%实际  $\text{MnO}_2$  数量还要少的  $\text{MnO}_2$ , 配方 5 和 6 含有比传统(阴极配方 A)电池

的 70%实际  $\text{MnO}_2$  数量要少的  $\text{MnO}_2$ ，该结果表明极大的进步。

图 1A 表示典型  $\text{MnO}_2$  利用率放电图。利用率分布 (图 1A)，电压与每克  $\text{MnO}_2$  的  $\text{mA}\cdot\text{hr}$ ，比较采用本发明阴极配方 2 和 5 的上述电池的放电图以及采用传统阴极 (配方 A) 的相同电池的放电。在 1Amp 连续耗电下放电到 0.8 断开电压，得到放电图。观察到沿本发明的阴极放电图的每个点处  $\text{MnO}_2$  利用率更大。

#### 采用本发明阴极的典型碱性电池

图 1 表示采用本发明阴极材料的典型碱性电池结构。碱性电池 10 包括具有封闭端 114 和开口端 116 的圆柱形钢外壳 20。外壳 20 填充有包括  $\text{MnO}_2$  的本发明半固体阴极 12 和包括锌的阳极以及电解质。电解质包括 KOH、ZnO 和胶凝剂的传统水溶液混合物。通过挤压膏或油灰状稠度的半固体材料进入电池以及将材料放置到外壳 20 的内表面中，可提供阴极 12。阴极 12 和阳极 50 可被传统离子多孔纤维素隔板 60 分离。在填充外壳 20 之后，绝缘塞 160 插入开口端 116 中。优选塞 160 沿圆周台阶 116 扣装，如图 1 所示，从而绝缘塞在开口端 116 固定就位。绝缘塞 160 可具有整体薄元件部分 165，如果电池内的气体压力超过预定水平，其可破裂。

沿绝缘塞 160 的顶部捻边外壳 20 的边缘 127。绝缘塞 160 气密封外壳 20，从而空气不能进入电池。绝缘垫圈 180 放置在外壳 20 的捻边边缘 127 上。绝缘垫圈 180 可以是聚乙烯涂覆纸垫圈。将终端帽 130 焊接到延长集电体 140 的头上。然后延长集电体 140 插入 (加力安装) 到绝缘塞 160 的开口 144 上，从而端帽 130 紧紧位于绝缘垫圈 180 上。绝缘塞 160 可以是聚丙烯、填充滑石的聚丙烯、磺化聚丙烯或尼龙。可从多种公知的发现可用作集电体材料的导电金属例如黄铜、镀锡黄铜、青铜、铜或镀铜黄铜中选择集电体 140。端帽 130 可由具有良好机械强度和耐蚀性的导电金属例如镀镍冷轧钢或不锈钢的导电金属组成，优选镀镍低碳钢。在插入开口 144 之前，沿集电体 140 周围涂覆传统的沥青密封剂。膜标签 170 可沿外壳 20 贴上。终端帽 130 变成碱性电池 10 的负极端，外壳 20 的密封端处的导管 125 变成正极端。

#### 装入半固体阴极的方法

参考内附的图 2A-2J, 表示将半固体阴极 12 装入具有开口端 116 的圆柱形电池外壳 20 中的优选步骤。阴极 12 是一般具有膏或油灰状稠度的半固体。阴极 12 可首先插入或挤入(压力下注射)外壳 20(图 2A), 从而填充外壳体积的测量部分。隔板 60(分离阴极和阳极的离子多孔板)沿圆柱形芯棒(插棒)40 卷绕。隔板 60 卷绕其上的芯棒 40 可经滑动轴环 30 插入, 滑动轴环的外侧直径略小于外壳 20 的内侧直径。芯棒 40 可具有中空的纵向芯 52。芯棒 40 可插入外壳 20 的开口端 116(图 2C), 从而芯棒 40(和轴环 30)的头 44 紧贴半固体阴极膏 12 的顶部表面安置(图 2D)。然后施加向下力 F 给芯棒 40, 使得芯棒的头 44 贴着阴极膏 12 的面向下推动。当头 44 向下推动, 沿环形物 22 逐渐对阴极 12 施加向上的力(图 2E), 并压紧外壳 20 的内表面。阴极 12 未变成固体物质, 但仍保持其半固体性能。沿环形物 22 的阴极膏的向上移动导致轴环 30 沿芯棒 40 的外表面向上滑动, 直至轴环 30 的一部分到达并由外壳开口端 116 突起(图 2F), 而同时芯棒 40 的头到达外壳 20 的底部。此时, 所有原先装入外壳(图 2B)的阴极膏现在充满环形物 22(图 2F)。

然后在压力下经芯棒 40 的中心芯 52 给阳极膏状材料 50 加压, 从而使芯棒向上移动, 而阳极材料的高度在电池中连续上升(图 2G)。最后, 当阳极材料的高度连续上升, 芯棒 40 的头 44 到达外壳的开口端 116, 可移开芯棒(图 2H)。在电池中剩下隔板 60, 以分离阳极材料 50 与阴极材料 12(图 2I)。然后通过插入如上所述的绝缘塞 160、终端帽 130 和集电体 140, 密封外壳 20 的开口端 116。

另一方面, 半固体阴极 12 在插入电池外壳 20 之前(图 3C), 可分成多个片状小圆片 12a-12d, 如图 3B 所示。小圆片一般可具有插入 AA 型外壳的约 10mm 的高度。对于上述配方, 在插入外壳 20 之前, 配方 5 和 6 预先制备成高度约 10mm 的片状小圆片。把半固体阴极加工成片状盘有助于实现阴极密度的更好均匀性。在插入外壳 20 之后, 可略微再加压给小圆片, 但即使在略微加压之后, 仍然保持其半固体性能。因此, 在 20℃ 下以在钉的中心纵向轴和油灰表面之间形成的 90° 接触角安接钉(直径 1/16 英寸)就能穿透容易每个小圆片 12a-12d, 而不会使小圆片破裂。

然后将具有开口端 62 和密封端 64 的传统圆柱形隔板 60 插入外壳 20 的芯中，从而平贴位于阴极小圆片 12a-12d 的内表面上（图 3G）。之后用阳极膏混合物 50 填充外壳的芯。然后通过插入如上所述的绝缘塞 160、终端帽 130 和集电体 140，密封外壳 20 的开口端 116。

尽管针对特定实施例描述了本发明，应理解可进行改型而不脱离本发明的概念。因此，本发明并不限于特定实施例，而其范围由权利要求来反应。

图 1

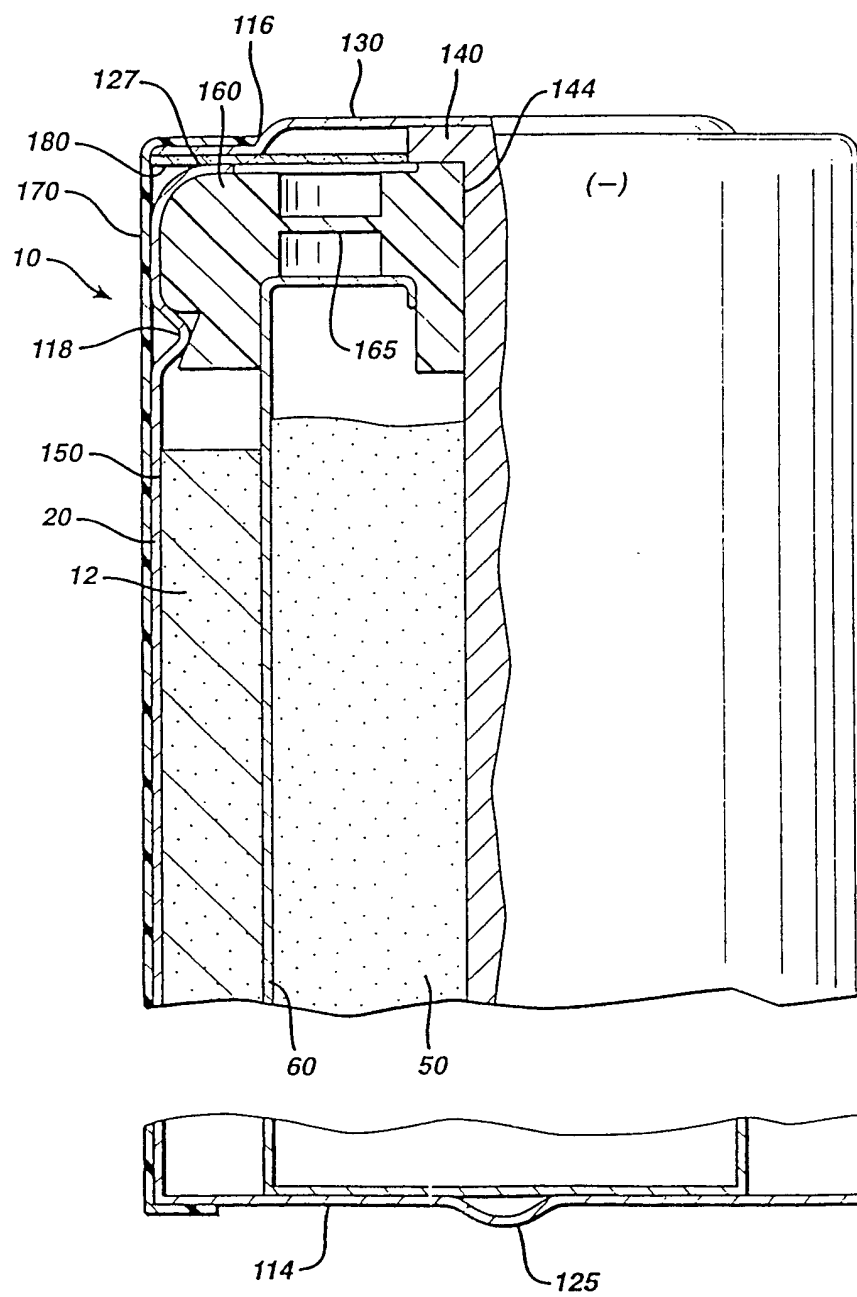
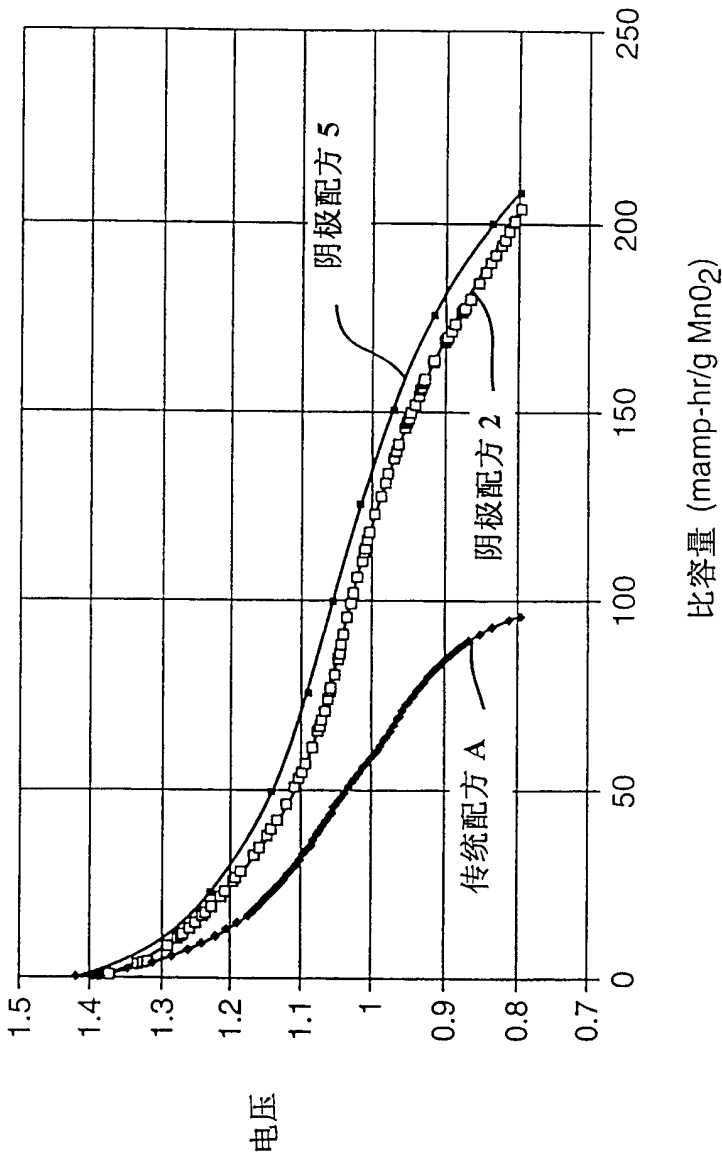
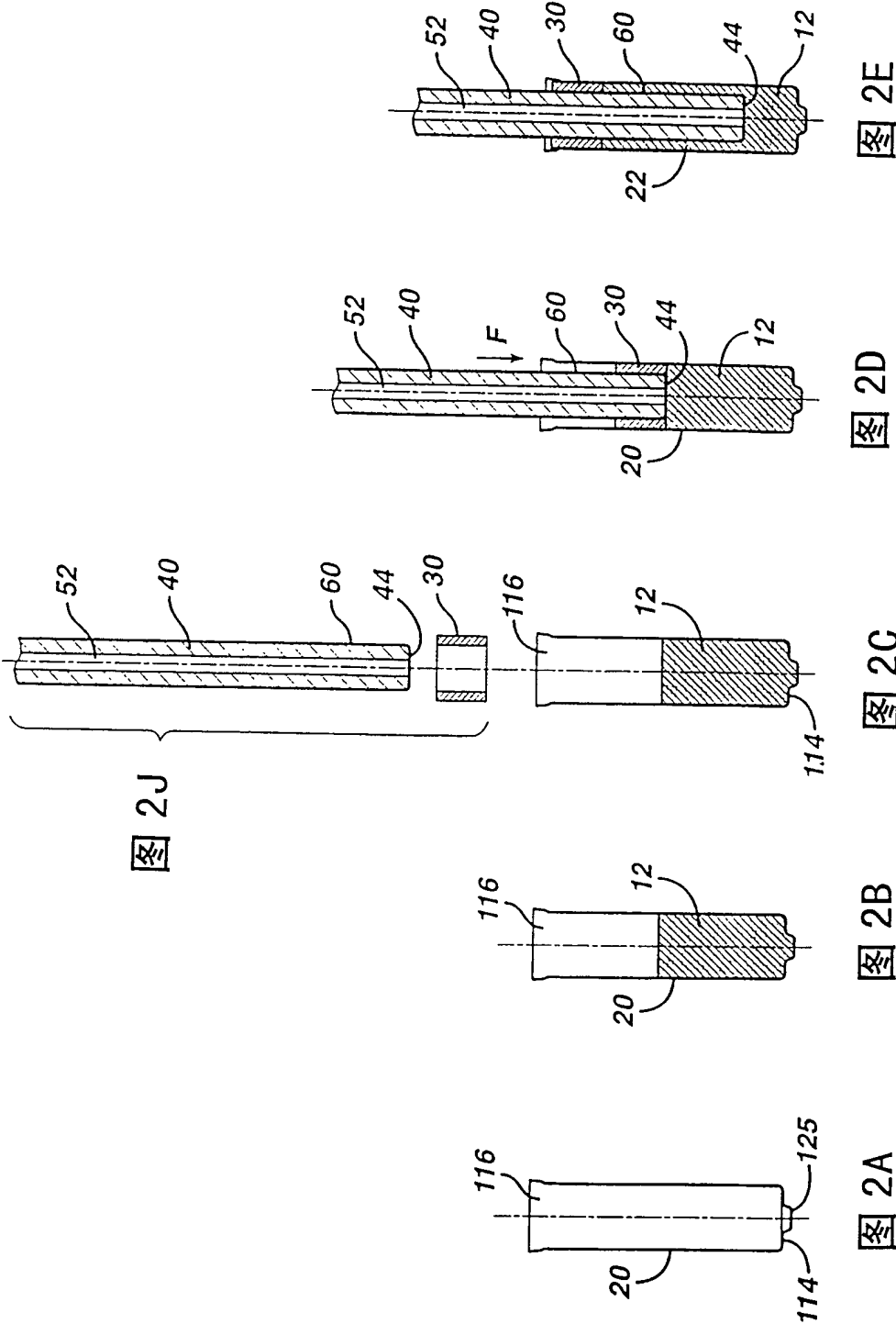


图 1A





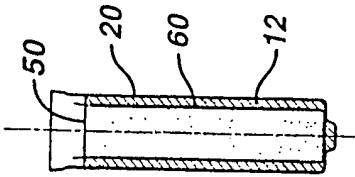


图 2I

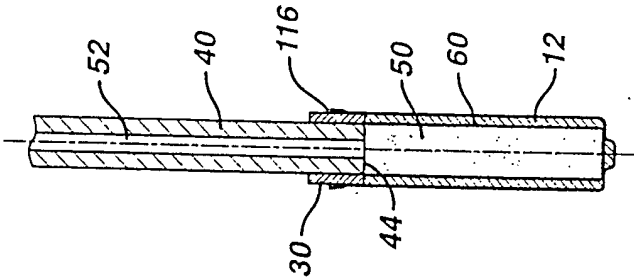


图 2H

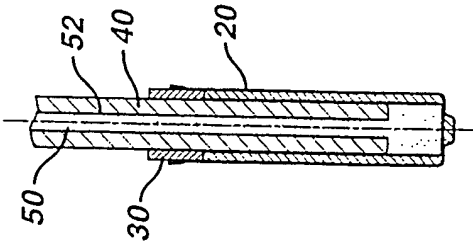


图 2G

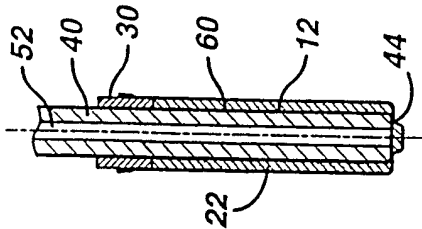


图 2F

