

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/24

B22F 9/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00809488.8

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188922C

[22] 申请日 2000.4.27 [21] 申请号 00809488.8

[30] 优先权

[32] 1999. 6.30 [33] DE [31] 19930214.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/003798 2000.4.27

[87] 国际公布 WO2001/003209 德 2001.1.11

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.25

[71] 专利权人 格里罗工厂股份公司

地址 德国杜伊斯堡

[72] 发明人 W·格莱泽尔

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

[54] 发明名称 金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解
介质组成的混合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解介质组成的混合物。本发明的混合物包括下列特征：金属颗粒和/或合金颗粒是形状不规则的，具有不均匀的表面，堆密度小于致密金属和/或致密合金比重的 33 重量%，介质的体积大于干装料颗粒之间的间隙所相应的体积。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种由金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解介质组成的混合物，特征在于所述金属颗粒和/或合金颗粒形状不规则，并具有不均匀的表面，堆密度低于致密金属和/或致密合金比重的 33 重量%，
5 所述介质的体积大于与干装料颗粒之间间隙所相应的体积。
2. 根据权利要求 1 的混合物，特征在于所述介质通过胶凝剂固化。
3. 根据权利要求 1 或 2 的混合物，特征在于所述金属颗粒和/或合金颗粒由锌和/或锌合金组成。
- 10 4. 根据权利要求 3 的混合物，特征在于含有小于 65 重量%的锌和/或锌合金。
5. 根据权利要求 4 的混合物，特征在于含有小于 62 重量%的锌和/或锌合金。
- 15 6. 一种制备由金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解介质组成的混合物的方法，特征在于通过喷雾或造粒把液体金属或液体合金加工成不规则形状的颗粒，所述颗粒具有不均匀的表面，堆密度低于致密金属和/或致密合金比重的 33 重量%，并把所述颗粒引入到液体电解质中，所述液体电解质的体积大于干装料的金属颗粒或合金颗粒之间的间隙所相应的体积。
- 20 7. 根据权利要求 6 的方法，特征在于把所述颗粒引入到液体电解质中是在分离过大尺寸和/或过小尺寸的颗粒之后进行的。
8. 根据权利要求 6 的方法，特征在于所述电解质含有胶凝剂或向其中加入胶凝剂。
- 25 9. 具有不均匀表面且堆密度小于致密金属和/或致密合金比重的 33 重量%的不规则形状的金属颗粒和/或合金颗粒在制备与液体电解介质的混合物中的应用，其中，所述介质的体积大于干装料的颗粒之间的间隙所相应的体积。

金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解介质组成
的混合物及其制备方法

5 本发明涉及一种由金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解介质组成的混合物及其制备方法。

这种混合物是已知的并用于不同的目的，其中，金属颗粒和/或合金颗粒可以溶解在液体电解介质中从而释放电流的那些混合物特别重要。因此，特别地，这些混合物是其中颗粒可以溶解在酸或碱液
10 中的金属颗粒或合金颗粒的混合物。这种化学反应广泛用于产生电流，例如在电池或蓄电池中，即可充电电池中。

一种非常常用的混合物由锌颗粒或锌合金的颗粒和作为液体电解介质的碱溶液组成。这些混合物例如与二氧化锰和液体电解介质成分的混合物一起使用，两种混合物通常用一种隔板隔开。锌或锌合金
15 的颗粒根据各种已知方法从液体锌或液体锌合金制备，例如通过喷雾或造粒。根据工艺条件，可以调节颗粒尺寸、颗粒大小分布和颗粒的外形，通常筛分去除过大尺寸和过小尺寸的颗粒。

从 W0 98/50969 中已知，使用不与汞混合的锌或锌合金的颗粒用于电化学电池，其中应尽可能均匀地成型锌颗粒。在这种电化学电池
20 中至今所使用的锌颗粒是形状不均匀的，这导致在锌颗粒之间的电接触差，被认为是不利的。为了减少这种缺点，过去已经试图增大阳极中的锌颗粒浓度。但是，这减小了电解质和反应产物的可用空间。

在本文中评述了该技术的现有状态和至今使用的改善质量的方法。

25 根据 W0 98/50969，质量需要通过使用等尺寸的均匀形状的锌颗粒来改善。优选使用的是与程度不同的大量的其它锌粉末混合的均匀形状的薄片，从而降低振实密度。通过加入约 10%的这种薄片，锌含量可以从 67 - 71%降低到 62 - 64%。

这种混合物的缺点是，实际上由薄片与其它锌粉末难以制备其在
30 制备过程中不会离析的均匀混合物，从而导致不均匀的振实密度和不均匀的电池填充。

本发明的目的是提供一种由金属颗粒和/或合金颗粒与液体电解

介质组成的混合物，可以用容易的可重复的制备，不会导致离析，在引入电池和蓄电池时在功率、寿命和对深放电和机械冲击的抵抗性方面表现出最佳的性质，同时避免气体放出。

5 本发明目的由具有不均匀形状、不均匀表面、堆密度低于致密金属和/或致密合金的比重的 33 重量%的不规则形状的金属颗粒和/或合金颗粒及液体介质的体积大于与干装料颗粒之间的空隙所相应的体积来达到。

这种混合物在介质通过胶凝剂固化时，具有最佳的性质。优选使用的是其中金属颗粒和/或合金颗粒由锌和/或锌合金组成的混合物。10 这些混合物优选的是含有小于 65 重量%，更优选的是甚至小于 62 重量%的锌和/或锌合金。

例如，通过其中形成不规则锌颗粒的造粒方法，可以制备适用于根据本发明混合物的金属颗粒和/或合金颗粒，其具有不均匀的表面，体积密度低于致密金属和/或致密合金比重的 33 重量%。特别地，15 通过溶解气体的突然释放，通过金属熔体的固化和通过多孔铸件的形成来形成不规则的颗粒。这种颗粒具有非常宽的颗粒大小分布，是形状不规则的，并且具有不均匀的表面。因此，单位重量金属的表面相当大。但是，该颗粒能提供更直接的电接触。在液体电解介质中的胶凝剂的使用明显降低了对机械冲击的敏感性。

20 对于锌和锌合金时，体积密度低于致密金属和/或致密合金比重的 33 重量%意味着堆密度约为 2.3g/ml。使用上述不规则的颗粒也可能提供堆密度低于 2.3g/ml，因此制备混合物中含量小于 62 重量%的锌的电池填充物。在带有隔板和二氧化锰的碱性锌电池中，例如，这样的混合物在效率、寿命、对深放电和机械冲击的抵抗性方面具有优25 异的性能，同时避免了放出大量的气体。

这种金属颗粒和/或合金颗粒的堆密度例如根据 ASTM-B 212 确定。这种混合物在几乎所有的颗粒之间还具有足够的直接接触，而且在产生电流时对电解质和反应产物有足够的空间。

由于电解质的过量，这些混合物可以容易地用通常的方法计量。30 因此，有可能在保持电池的以前的制备方法下，引入含有更少的锌和更多电解质的混合物，但在制成的电池性能方面具有以前的电池所没有的优点。这些性能对提供恒定高功率并保证最小电压为 0.9 伏/电

池的电池是特别有利的。作为用于此目的的锌合金，已经证明含有 250ppm 铋、800ppm 镉、但小于 30ppm 铅的一种合金特别合适。当然，其它合金和合金范围也是适用的。

因此，本发明的目的不仅涉及金属颗粒和/或合金颗粒与液体电
5 解介质的混合物，而且涉及制备这种混合物的方法，其特征在于通过
喷雾或造粒把液体金属或液体合金加工成不规则形状的颗粒，这种颗
粒具有不均匀的表面，堆密度低于致密金属和/或致密合金比重的 33
重量%，还可在分离掉过大尺寸和/或过小尺寸的颗粒后，把颗粒引入
10 到液体电解质中，该电解质还可含有胶凝剂或向其中加入胶凝剂，液
体电解质的体积大于与干装料的金属颗粒或合金颗粒之间的间隙相
应的体积。

最后，本发明的目的涉及具有不均匀表面且堆密度低于致密金属
和/或致密合金比重的 33 重量%的不规则形状的金属颗粒和/或合金颗
粒在制备与液体电解介质的混合物中的应用，其中，该介质的体积大
15 于与干装料颗粒之间的间隙所相应的体积。

在附图 1 - 4 中，以 50 倍放大倍数表示了各种锌基合金颗粒。

图 1 表示主要为圆形颗粒的至今的常用产品，堆密度为
3.62g/ml。

图 2 - 4 表示堆密度为 2.40g/ml (图 2)、2.00g/ml (图 3) 和
20 1.85g/ml (图 4) 的相同的锌合金的不规则产品。

根据图 3 和 4 的产品在加工成与液体电解介质的混合物时，表现
出最佳的结果，所述混合物含有比干装料颗粒之间的空隙所相应的量
更多的液体介质。用这种混合物制造的电池在功率、寿命、对深放电
和机械冲击的抵抗性方面表现出最佳结果，同时避免气体的释放。

25

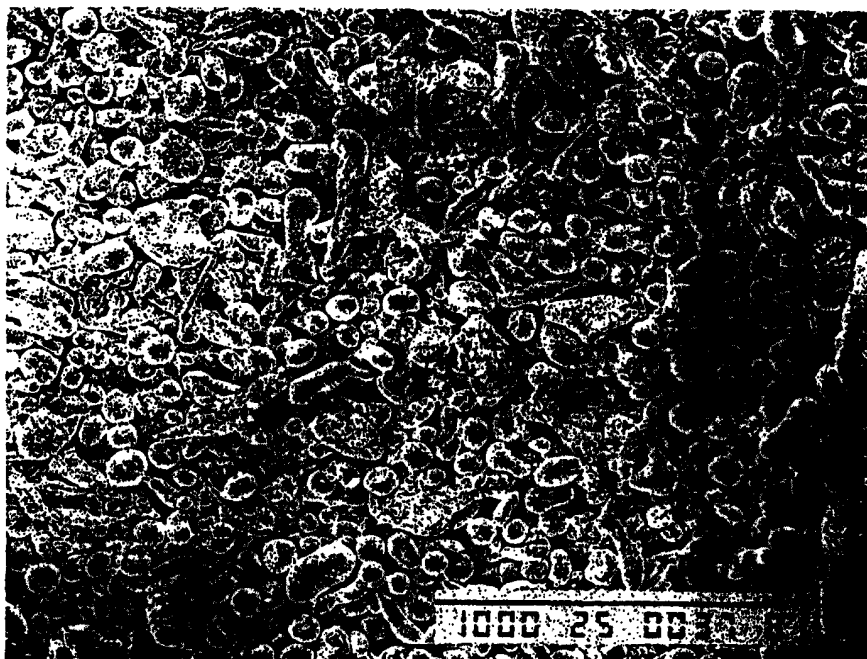


图 1



图 2



图 3



图 4