

MC-040819

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

H01M 4/62 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

C01B 31/00 (2006.01)

专利号 ZL 02803142.3

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1278439C

[22] 申请日 2002.10.1 [21] 申请号 02803142.3

[30] 优先权

[32] 2001.10.8 [33] EP [31] PCT/EP01/11583

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010990 2002.10.1

[87] 国际公布 WO2003/032415 英 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.6

[71] 专利权人 蒂米卡尔股份公司

地址 瑞士博迪奥

[72] 发明人 迈克尔·E·斯帕尔 亨里·威廉

审查员 芮定坤

[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

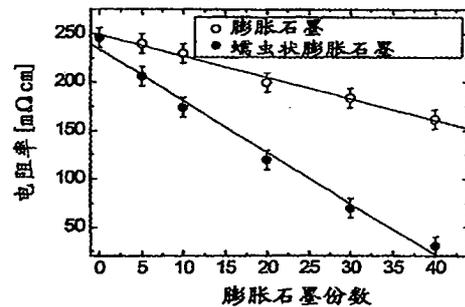
权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称

电化学电池

[57] 摘要

电化学电池，具有包含作为电活性组分的电解二氧化锰、化学二氧化锰、锂化锰酸盐、钴酸盐或镍酸盐和作为导电添加剂的石墨的正极，这是特征 1。电化学电池，具有包含作为电活性组分的电解二氧化锰、化学二氧化锰、锂化锰酸盐、钴酸盐或镍酸盐和作为导电添加剂的石墨的正极，其特征在于所述导电添加剂至少包括以其蠕虫状形式的热膨胀石墨，其中所述膨胀石墨在颗粒的 z-方向上的最初石墨颗粒膨胀度大于其最初 z-尺寸的 80 倍，优选在其最初 z-尺寸的 200 至 500 倍的范围内。



1. 电化学电池，该电池具有正极，正极包括作为电活性组分的电解二氧化锰、化学二氧化锰、锂化锰酸盐、钴酸盐或镍酸盐和作为导电添加剂的石墨，其特征在于，所述导电添加剂至少包括蠕虫状形式的热膨胀石墨，其中所述膨胀石墨在颗粒的 z-方向上的最初颗粒膨胀度大于其最初 z-尺寸的 80 倍。

2. 根据权利要求 1 的电化学电池，其中所述膨胀石墨在颗粒的 z-方向上的最初颗粒膨胀度在其最初 z-尺寸的 200 至 500 倍的范围内。

3. 根据权利要求 1 的电化学电池，其特征在于所述电池是碱性锌二氧化锰电池，该电池具有包括电解二氧化锰和/或化学二氧化锰的正极。

4. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池，其特征在于所述蠕虫状形式的膨胀石墨，其中原石墨颗粒在其 z-方向上膨胀到大于其最初尺寸的 300 倍。

5. 根据权利要求 4 的电化学电池，其中原石墨颗粒在其 z-方向上膨胀到大于其最初尺寸的 400 倍。

6. 根据权利要求 4 的电化学电池，其中原石墨颗粒在其 z-方向上膨胀到其最初 z-尺寸的 300 至 500 倍的范围内。

7. 根据权利要求 6 的电化学电池，其中原石墨颗粒在其 z-方向上膨胀到其最初 z-尺寸的 400 至 500 倍的范围内。

8. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池，其特征在于所述蠕虫状形式的膨胀石墨表现出在  $0.002 \text{ g/cm}^3$  至  $0.04 \text{ g/cm}^3$  的范围内的斯科特密度。

9. 根据权利要求 8 的电化学电池，其中所述蠕虫状形式的膨胀石墨表现出在  $0.005$  至  $0.04 \text{ g/cm}^3$  的范围内的斯科特密度。

10. 根据权利要求 8 的电化学电池，其中所述蠕虫状形式的膨胀石墨表现出在从  $0.002 \text{ g/cm}^3$ - $0.02 \text{ g/cm}^3$  的范围内的斯科特密度。

11. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池, 其特征在于导电添加剂包括蠕虫状形式的膨胀石墨作为 100% 的导电物质。

12. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池, 其中导电添加剂包括蠕虫状形式的膨胀石墨作为石墨导电物质中的粘合添加剂。

13. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池, 其特征在于膨胀蠕虫状石墨的 BET 值至少为  $20\text{m}^2/\text{g}$  或更高。

14. 根据权利要求 13 的电化学电池, 其中膨胀蠕虫状石墨的 BET 值高于  $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

15. 根据权利要求 14 的电化学电池, 其中膨胀蠕虫状石墨的 BET 值高于  $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

16. 根据权利要求 15 的电化学电池, 其中膨胀蠕虫状石墨的 BET 值高于  $45\text{m}^2/\text{g}$ 。

17. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池, 其特征在于作为导电石墨物质或作为导电石墨物质的一部分而添加的蠕虫状膨胀石墨的含量在重量比 5%-100% 的范围内。

18. 根据权利要求 17 的电化学电池, 其中所述蠕虫状膨胀石墨的含量在重量比 10%-50% 的范围内。

19. 根据权利要求 18 的电化学电池, 其中所述蠕虫状膨胀石墨的含量在重量比 10%-30% 的范围内。

20. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池, 其特征在于至少包括蠕虫状形式的膨胀石墨的导电添加剂的含量在重量比 7% 以下, 这是相对于作为电活性组分的电解二氧化锰和作为导电添加剂组分的石墨材料的总重量计算出的。

21. 根据权利要求 20 的电化学电池, 其中所述电添加剂的含量在重量比 1-6% 的范围内。

22. 根据权利要求 21 的电化学电池, 其中电添加剂的含量在重量比 2-5% 的范围内。

23. 根据权利要求 1 或 3 的电化学电池, 其特征在于利用不会改变或破坏蠕虫状形态的剪切力对天然片状剥落的石墨进行研磨, 从

而获得低于  $0.05\text{g/cm}^3$  的斯科特密度。

24. 根据权利要求 23 的电化学电池，其中采用自研磨方法对天然片状剥落的石墨进行研磨。

25. 一种制造蠕虫状形式的热膨胀石墨的方法，所述蠕虫状形式的热膨胀石墨具有在颗粒的 z-方向上大于其最初 z-尺寸 80 倍的最初石墨颗粒膨胀度，用于制造根据权利要求 1-24 中任意一项的电池的正极，其特征在于：(i) 利用插入剂对具有平均粒径在 100 微米和 1mm 之间的天然石墨薄片进行处理，并且相对于石墨薄片的重量计算，在膨胀前石墨薄片中的插入剂的含量至少为重量比 5%；(ii) 离析并随后清洗并烘干插入石墨；(iii) 在至少  $900^\circ\text{C}$  的温度进行热振动处理，从而使石墨片状剥落，其中对于片状剥落处理的处理时间在一秒以下。

26. 根据权利要求 25 的方法，其中所述蠕虫状形式的热膨胀石墨在颗粒的 z-方向的最初石墨颗粒膨胀度在其最初 z-尺寸的 200-500 倍的范围内。

27. 根据权利要求 25 的方法，其中所述热膨胀石墨与非膨胀石墨形成混合物。

28. 根据权利要求 25 的方法，其中所述插入剂的含量至少为重量比 8%。

29. 根据权利要求 28 的方法，其中所述插入剂的含量至少为重量比 10%。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中所述插入剂的含量在重量比 10-20% 的范围内。

31. 根据权利要求 25 的方法，其中在约  $1000^\circ\text{C}$  的温度下进行所述振动热处理。

32. 根据权利要求 25 的方法，其特征在于所述插入剂是 100% 的发烟硝酸、氧化氮气体  $\text{NO}_x$ 。

33. 根据权利要求 25 的方法，其中所述插入剂是与 5-30% 的发烟硝酸、过氧化氢或者等量的过氧二硫酸铵混合的硫酸，所述过氧化

氩是 30%水溶液，重量比 5-40%。

34. 根据权利要求 25-33 任意一项的方法，其特征在于所获得的蠕虫状形式的热膨胀天然石墨具有在  $0.05\text{g/cm}^3$  以下的斯科特密度。

35. 根据权利要求 34 的方法，其中所述热膨胀天然石墨具有在  $0.002\text{g/cm}^3$  和  $0.04\text{g/cm}^3$  之间的斯科特密度。

36. 根据权利要求 35 的方法，其中所述热膨胀天然石墨具有在  $0.005$  和  $0.04\text{g/cm}^3$  之间的斯科特密度。

37. 根据权利要求 25-33 任意一项的方法，其特征在于利用自研磨方法对蠕虫状形式的膨胀石墨进行研磨，直至获得低于  $0.05\text{g/cm}^3$  的斯科特密度值。

## 电化学电池

## 技术领域

本发明涉及电化学电池，尤其涉及具有包括电解二氧化锰（EMD）、化学二氧化锰（CMD）或锂化锰酸盐、钴酸盐或镍酸盐的正极的电池。本发明特别涉及碱性锌二氧化锰电池，更特别涉及包括作为电活性组分的电解二氧化锰和作为导电添加剂的石墨的阴极环的改进。

## 背景技术

人们所知的碱性锌二氧化锰电池通常采用小颗粒形式的二氧化锰和作为导电添加剂的石墨材料的混合物作为正极（阴极）。由于二氧化锰颗粒具有相当低的电导率，因此石墨材料提高了正极的电导性。因此重要的一点在于，使在一定体积的电池中二氧化锰与石墨的比率最佳化。石墨体积的增加降低了电池容量并由此减少了电池的能量密度，但是降低了电池的内阻，反之亦然，石墨体积的降低提高了电池容量和电池的能量密度，但增加了电池的内阻。

为了增加碱性电池的能量密度和功率密度，人们提出了对电解二氧化锰的质量进行改进以及在电池阴极中增加电解二氧化锰的含量。但是，为了在特定的阴极体积中获得更多的电活性阴极材料空间，需要降低起着导电添加剂作用的石墨的含量，这样则会导致电池内阻的提高。

在 EP0675556 中，人们提出由膨胀石墨代替常规碳颗粒作为导电添加剂，此膨胀石墨具有在 0.5-15 $\mu\text{m}$ （微米）范围内的特定粒径分布。膨胀石墨允许在特定体积内采用更大量的二氧化锰，由此获得更加优化的二氧化锰与碳的比率。对于相同的石墨含量而言，膨胀石墨比常规的人造或天然石墨提供更好的导电性，尤其是在阴极混合物

中以低于 7% 的石墨含量。但是 EP0675556 中没有提及用于制造膨胀石墨的任何膨胀率或膨胀石墨以粒状形式（例如以蠕虫状）存在。

在 WO99/46437 中公开了用于由薄片状石墨制造膨胀石墨的方法。该方法包括：提供薄片状石墨颗粒，采用至少 2wt%（优选高达 3wt%）含量的可膨胀插入化合物例如高浓度的硫酸或硝酸插入（intercalating）薄片状石墨，以高温使受处理的石墨膨胀，最后空气研磨膨胀后的石墨。受膨胀的石墨的最初膨胀程度（即，在研磨前）比其最初体积大 125 倍。

WO99/34673 公开了一种电化学电池，该电池具有包含膨胀石墨作为导电材料的阴极。主要的是该膨胀石墨由以下方法制成，采用可膨胀插入化合物处理薄片状石墨，由此以至少 2wt%（优选高达 3wt%）含量采用插入化合物，以高温使处理后的石墨膨胀，最后研磨并碾碎膨胀后的石墨以将热膨胀石墨颗粒分开，从而获得具有杯形或棒球手套形结构的膨胀石墨晶体。这种杯形或棒球手套形结构是在 WO99/34673 中描述的发明的特征。

所述的膨胀石墨是现有材料。为了制成膨胀石墨，优选以高温处理天然净化的石墨薄片，作为选择，这种处理通过真空浸渍完成，例如，采用硫酸（ $H_2SO_4$ ）和过氧化氢（ $H_2O_2$ ）的混合物或硫酸和硫酸铵（例如过氧二硫酸盐）的混合物，直至这些化合物在石墨层之间浸透并相应地插入石墨晶体结构的石墨薄片中。在对插入后的石墨进行过滤和清洗之后，在惰性气体气氛下以在插入化合物的分解温度之上的温度加热酸处理后的石墨，此温度通常在  $700^\circ C$  以上，优选在约  $1000^\circ C$  以上，由此获得膨胀或片状剥落的石墨材料。然后将膨胀的石墨产物进行研磨，以获得其最终的粒径分布。

和导电物质中常规的高结晶人造和天然石墨相比，膨胀石墨的缺点在于其困难的工作性和加工性，尤其当它与阴极的电活性组分混合时，它降低了润滑性能和抗氧化性。在阴极生产过程中，降低的润滑性能导致了刀具磨损的增加。膨胀石墨以及阴极中的二氧化锰的氧化导致了自放电，并且降低了含有膨胀石墨的电池的保存期限。为了

克服这些问题并同时发挥膨胀石墨尤其在导电性方面的优势，潜在的解决方案是采用膨胀石墨和常规石墨的混合物作为导电添加剂。

由非膨胀石墨代替一部分膨胀石墨造成了导电添加剂导电性的降低。现在我们发现如果采用膨胀石墨的特殊形态，即蠕虫状形式的热膨胀石墨，就可以显著降低甚至消除混合物中的这一缺陷。在此采用的表达“蠕虫状形式的热膨胀石墨”或者“蠕虫状膨胀石墨”是指在热膨胀之后直接获得的蠕虫状的相应形态的膨胀石墨形式。尤其是它表明了热膨胀之后直接获得的天然形式的蠕虫状膨胀石墨没有或未曾再通过任何机械力（例如剪切力）进行处理，因为这样会破坏天然的蠕虫状形态。这意味着，例如为了降低斯科特密度，蠕虫状形式的天然片状剥落石墨可以利用不会改变或破坏蠕虫状形态的剪切力例如采用自身研磨方法进行研磨。在其最初的  $z$ -尺寸上的相应的其结晶  $c$ -轴中充分膨胀的热膨胀石墨具有蠕虫状形态，即，折叠式或蠕虫状结构。在本发明中采用的以其蠕虫状形式的膨胀石墨可具有不同的平均粒径。如果具有小粒径的石墨薄片膨胀，那么膨胀后的石墨将具有小的粒径；如果具有更大粒径的石墨薄片膨胀，那么膨胀后的石墨将具有更大的粒径。但是这两种粒径在根据本发明的应用中都具有好的性能。但是，在此给出的优选值是优选采用的。

值得一提的是，无论是粒径还是颗粒形状都不能表明以蠕虫状形态的石墨的存在。膨胀石墨的结构清楚地表明了蠕虫状形态。在膨胀的蠕虫状石墨这样的高各向异性材料的情况下，通过激光衍射测定的粒径分布与真正的粒径存在着高偏差，这是因为该方法是以球形颗粒为基础的。当膨胀石墨展现出对于蠕虫状形态的典型结构时，和其它形式的膨胀石墨相比，蠕虫状膨胀石墨仅获得了性能的提高。蠕虫状形式的膨胀石墨可以由在垂直于石墨层的结晶  $c$ -方向上石墨原料的膨胀程度来确定。热膨胀导致了垂直于石墨颗粒平面的石墨颗粒的  $z$ -尺寸的显著增加。通常，在结晶  $c$ -方向上给出折叠式形态的蠕虫状形式的这种膨胀使得根据斯科特密度测量的容积密度的显著降低以及 BET 比表面积显著提高。

对于在本发明中蠕虫状形式的膨胀石墨的关键特征在于：(i)膨胀石墨的最初膨胀率；以及(ii)蠕虫状形式的膨胀石墨不被后处理破坏，例如，利用剪切力的研磨和/或碾碎会破坏所述的蠕虫状形态。

已经发现，对于形成蠕虫状形态所需的最初颗粒膨胀程度至少为非膨胀石墨薄片的 z-尺寸的 80 倍。优选地，膨胀石墨薄片在 z-方向上最初膨胀程度在其最初 z-尺寸的 200 至 500 倍的范围内。

蠕虫状形式的膨胀石墨本身已为人们所知，并且在例如美国专利 3323869、美国专利 3398964、美国专利 3404061 以及美国专利 3494382 中进行了描述，在此将其内容引作参考。

### 发明内容

本发明在权利要求中得以限定。本发明涉及电化学电池，该电池具有正极，正极包括作为电活性组分的电解二氧化锰(EMD)、化学二氧化锰(CMD)或者锂化钴酸盐、锰酸盐或镍酸盐和作为导电添加剂的石墨，其特征在于，所述导电添加剂至少包括以其蠕虫状形式的热膨胀石墨，其中所述膨胀石墨在 z-方向上的最初颗粒膨胀度大于其最初 z-尺寸的 80 倍，优选在最初非膨胀石墨颗粒的 z-尺寸的 200 至 500 倍的范围内。

所述电化学电池优选是碱性锌二氧化锰电池，该电池具有包括电解二氧化锰和/或化学二氧化锰的正极，优选包括电解二氧化锰。

优选地，所述膨胀石墨在 z-方向上的最初颗粒膨胀度大于最初未片状剥落的石墨薄片的 z-尺寸的 300 倍，优选在其最初 z-尺寸的 300 至 500 倍的范围内，优选大于其最初 z-尺寸的 400 倍，优选在其最初 z-尺寸的 400 至 500 倍的范围内。

对于在 z-方向上是最初石墨薄片的 z-尺寸的 200 至 500 倍的石墨颗粒膨胀而言，获得了具有在  $0.04$  和  $0.002\text{g/cm}^3$  之间的斯科特密度和在  $25$  和  $55\text{m}^2/\text{g}$  之间的 BET 比表面积的蠕虫状膨胀石墨材料。对于在 z-方向上是最初石墨薄片的 z-尺寸的 300 至 500 倍的石墨颗粒膨胀而言，获得了具有在  $0.02$  和  $0.002\text{g/cm}^3$  之间的斯科特密度和

在 35 和 55m<sup>2</sup>/g 之间的 BET 比面积的蠕虫状膨胀石墨材料。对于在最初 z-尺寸的 200 至 400 倍之间的石墨颗粒膨胀而言，观察到在 0.04 和 0.005g/cm<sup>3</sup> 之间的斯科特密度以及在 25 和 45m<sup>2</sup>/g 之间的 BET 比表面积。对于在最初 z-尺寸的 80 倍的石墨颗粒膨胀而言，获得在 0.05g/cm<sup>3</sup> 以下的斯科特密度和 20m<sup>2</sup>/g 以上的 BET 值。

导电添加剂可包括蠕虫状形式的膨胀石墨，这些膨胀石墨既可以作为 100% 的导电物质，也可以作为在石墨导电物质中的粘合添加剂。如果膨胀石墨在导电物质中用作石墨添加剂，这样石墨组分包括石墨/蠕虫状膨胀石墨混合物，那么石墨优选是具有高度不等轴颗粒形状的人造或天然的片状石墨粉末，正如人们所知的那样在碱性锌二氧化锰电池中用作石墨粘合剂组分。

本发明还涉及包括作为电活性组分的电解二氧化锰和作为导电添加剂的石墨的组成，其中所述导电添加剂至少包括蠕虫状形式的热膨胀石墨，此热膨胀石墨具有在颗粒的 z-方向上大于其最初 z-尺寸的 80 倍的最初颗粒膨胀度，优选在其最初 z-尺寸的 200 至 500 倍的范围内。优选地，在此组成中的膨胀颗粒具有如上所述的斯科特密度。

本发明还涉及制造所述组成的方法。

#### 附图说明

图 1 表示随着在石墨导电添加剂中混合的膨胀石墨的含量的提高，阴极物质（环）电阻率的线性降低。

图 2 表示作为二氧化锰/石墨阴极混合物的函数的阴极环的抗挠强度和混入石墨导电添加剂中的膨胀石墨份数之间基本上呈线性的关系。

图 3 和图 3A 表示蠕虫状改性膨胀石墨的扫描电子显微图片。

图 4 表示包括含 20wt% 的膨胀石墨的导电混合物的阴极物质的抗挠强度。这些混合物利用两种不同的混合条件获得。

图 5 表示含有 EMD 和导电添加剂的阴极物质的电阻率。

图 6 描述包含 EMD 和导电添加剂的阴极环的抗挠强度。

图 7 描述包含 EMD 和导电添加剂的阴极物质的电阻率。

图 8 示意性地示出将膨胀石墨和石墨或膨胀石墨、石墨和电解二氧化锰混合的三种基本可能性。

#### 具体实施方式

蠕虫状形式的膨胀石墨优选具有  $0.05\text{g/cm}^3$  以下的斯科特密度，优选在  $0.002\text{ g/cm}^3$ - $0.04\text{ g/cm}^3$  的范围内，优选在  $0.005\text{g/cm}^3$ - $0.04\text{ g/cm}^3$  的范围内，优选在  $0.002\text{g/cm}^3$ - $0.02\text{ g/cm}^3$  的范围内。优选地，蠕虫状形式的膨胀石墨由粗糙蠕虫状颗粒构成以同样有效地用作加强材料。

斯科特密度测量是表征粉末状材料的表观密度的标准方法（参考：ASTM B 329）。通过将烘干的碳粉末经过斯科特体积计，测定出斯科特密度。将此粉末收集在  $1(\text{英寸})^3$ （相当于  $16.39\text{cm}^3$ ）的容器中并称量以精确到  $0.1\text{mg}$ 。重量与体积的比率对应于斯科特密度。为了表征小粒的石墨，斯科特密度是暗示性地描述粒径以及粒子各向异性的程度的参数。由如上所述的激光衍射测定的粒径分布不能作为表征膨胀石墨的方法来采用，因此在此没有给出。为了表征膨胀的天然石墨在阴极材料中的使用，更相关的材料参数是斯科特密度以及 BET 比表面积。

蠕虫状石墨是膨胀石墨，该膨胀石墨已经在石墨颗粒的 z-方向上比其最初 z-尺寸至少膨胀了约 80 倍，优选大于 200 倍。上面给出了更优选的值。

根据本发明采用的蠕虫状膨胀石墨的 BET 值优选至少为  $20\text{m}^2/\text{g}$  或更高，优选高于  $25\text{m}^2/\text{g}$ ，优选高于  $35\text{m}^2/\text{g}$ ，优选高于  $40\text{m}^2/\text{g}$ ，优选高于  $45\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明采用的蠕虫状膨胀石墨的斯科特密度是  $0.05\text{g/cm}^3$ ，优选低于  $0.04\text{g/cm}^3$ ，优选低于  $0.02\text{g/cm}^3$ ，优选低于  $0.005\text{g/cm}^3$ ，尤其是在  $0.002\text{ g/cm}^3$  和  $0.04\text{ g/cm}^3$  之间和优选在  $0.005$  和  $0.04\text{ g/cm}^3$  之

间，优选在从  $0.002 \text{ g/cm}^3$ - $0.02 \text{ g/cm}^3$  的范围内。

已经示出了导电性测量，如果仅一部分膨胀（非蠕虫状）石墨用在主要由常规石墨构成的导电添加剂中，那么随着在石墨导电添加剂中混合的膨胀石墨的含量的提高，阴极环的电阻率线性地降低，如图 1 中所示。

对于石墨和膨胀（非蠕虫状）石墨的机械稳定性，在 Newton [N] 中测出阴极环的抗挠强度。发明人发现了在二氧化锰/石墨阴极混合物的抗挠强度和混入石墨导电添加剂的膨胀石墨的份数之间的关系，正如在图 2 中所示的那样。

我们发现，与在图 1 和图 2 中给出的值相比，如果采用蠕虫状形式的膨胀石墨来代替常规的膨胀和研磨石墨，就可以获得惊人得低的电阻率和惊人得高的机械稳定性。蠕虫状形式既可以用在阴极中的 100% 的导电添加剂，也可以作为对于石墨导电物质的添加剂，即，包括常规人造或天然石墨以及具有蠕虫状形态的膨胀石墨的导电添加剂。

如果蠕虫状形态的膨胀石墨能够在阴极环中保持稳定，那么就可以获得上述性能的惊人改进。蠕虫状形式的膨胀石墨本身是公知的。它是膨胀石墨的极端二维形式，表现出典型的折叠式结构，正如在图 3 的 SEM 图片中表示出的那样。

我们进一步发现，当采用蠕虫状形式的石墨、并且该蠕虫状石墨颗粒在其 z-方向上膨胀到其最初尺寸的至少约 80 倍（优选膨胀了 200 倍以上）并相应的具有低于  $0.05 \text{ g/cm}^3$  的斯科特密度值时，出现了电阻率向更低值呈线性趋势的惊人变化以及机械稳定性向更高值呈线性趋势的变化。图 4 表示当降低石墨/膨胀石墨导电混合物中膨胀石墨的斯科特密度时（提高了图 4 中的斯科特密度比），阴极环的抗挠强度的非线性提高。

图 5 表示当降低石墨/膨胀石墨导电混合物中膨胀石墨的斯科特密度时（提高了在图 5 中的斯科特密度比），阴极电阻率的非线性降低。在斯科特密度降低的过程中，膨胀石墨转化为其蠕虫状形态，导

致阴极性能的这些改进。

当在阴极中的常规石墨连续地由具有在限定值内的斯科特密度的蠕虫状膨胀石墨替代时（直到 100%），阴极环的抗挠强度增加到更强（图 6）。当在阴极中的常规石墨连续地由具有在限定值内的斯科特密度的蠕虫状膨胀石墨替代时（直到 100%），阴极环的电阻率降低得更明显（图 7）。

在现有的膨胀石墨的生产中，对膨胀石墨有规律地进行具有高剪切力的研磨处理。在所述研磨处理之后所获得的产品几乎没有蠕虫状形态。我们发现，如果在研磨处理中机械地处理膨胀石墨，倘若没有高剪切力和/或振动力（相应于足够低的力）施加于膨胀的天然石墨上，就会保持蠕虫形态的膨胀石墨。

作为导电石墨物质或作为导电石墨物质的一部分添加的蠕虫状膨胀石墨的含量优选在 5-100wt% 的范围内，优选在 10-50wt% 的范围内。最优选的范围是 10-30wt%，即，导电石墨物质由常规石墨和蠕虫状膨胀石墨构成，其中常规石墨与蠕虫状膨胀石墨的重量比是 95:0 至 5:100，优选为 90:50 至 10:50，更优选地为 90:70 至 10:30。此优选比率结合了电池阴极中（尤其在具有高能量密度的电池中）石墨和具有其蠕虫状形态的膨胀石墨双方的优点，蠕虫状膨胀石墨提高了阴极环的机械稳定性和导电性，该阴极环包含电解二氧化锰相对于石墨的高比率，石墨含量在 7wt% 以下。除了此性能上的优点之外，由于仅需要少量的蠕虫状膨胀石墨就可以实现这些优点，因此它还提供了成本-效率体系。

至少包括以其蠕虫状形式的膨胀石墨的导电添加剂的含量优选在 7wt% 以下，优选在 1-6wt% 的范围内，优选在 2-5wt% 的范围内，这是根据阴极组分的总重量计算出的，即，根据作为电活性组分的电解二氧化锰和作为导电添加剂的石墨材料的总重量。在碱性锌二氧化锰电池中作为电活性组分的电解二氧化锰本身是已知的，并且在本发明中也采用这些现有形式。

和蠕虫状膨胀石墨的采用相比，在常规石墨导电添加剂中混合

高于 30wt%的膨胀（非蠕虫状）石墨成分，就可以看到在抗挠强度方面的明显作用。在蠕虫状膨胀石墨含量低于 30wt%的石墨导电物质中就已经明显看出在阴极环抗挠强度方面蠕虫状膨胀石墨所带来的有益效果。

可以通过现有方法制备蠕虫状膨胀石墨，例如，在室温和 200℃ 的之间的温度下，利用浓缩的硫酸对平均粒径在 10 $\mu$ m（微米）和 10mm 之间的天然或人造石墨薄片、焦炭或无烟煤基碳进行处理。也可以采用高氯酸、过氧化氢、过氧二硫酸铵或发烟硝酸作为氧化剂。这种处理形成了氧化石墨盐，该盐具有石墨晶体结构的石墨层之间的插入分子（例如，硫酸根离子）。也可以采用其它插入剂，例如发烟硝酸、氧化氮或溴。过滤掉石墨盐，用水彻底地洗去插入液体以去除插入剂的痕迹，并烘干。然后在 400℃ 和 1200℃ 之间的温度下对石墨盐进行热振动处理，从而得到片状剥落的石墨。

考虑到含有蠕虫状膨胀石墨的碱性电池阴极环的电化学性能和机械稳定性，我们对制备工艺的插入和片状剥落条件进行了优化。优化条件是，采用发烟硝酸(100%)、氧化氮气体 (NO<sub>x</sub>) 或者混合有发烟硝酸(5-30%)、过氧化氢 (30%水溶液, 5-40wt%) 或者等量过氧二硫酸铵的硫酸，对平均粒径在 100 微米和 1mm 之间的天然石墨薄片进行处理。

膨胀前在石墨薄片内的插入剂的含量相对于石墨薄片来计算优选至少为 5wt%，优选至少为 8%，最好是 10wt%，这些都是相对于石墨薄片计算出的。最优选的是，相对于石墨薄片来计算，含量在 10-20wt%的范围内。

插入处理的插入温度是室温，选择性地利用真空。利用在 50-120℃ 之间的高温可以加速插入处理。在通过过滤和随后的清洗和烘干离析了插入石墨盐之后，在至少 900℃ 的温度下，优选约 1000℃ 进行热振动处理，使石墨片状剥落。在此热处理过程中，在一秒以下的片状剥落处理的短处理时间达到了理想的结果，特别是对于电解二氧化锰 / 膨胀蠕虫状石墨 / 石墨混合物的导电性。

本发明还涉及一种制造热膨胀石墨的方法，此热膨胀石墨以其蠕虫状形式、具有在该颗粒的 z-方向上大于其最初 z-尺寸的 80 倍的最初石墨颗粒膨胀度，优选在其最初 z-尺寸的 200-500 倍的范围内，上述热膨胀石墨选择性地作为与非膨胀石墨的混合物，用于电池正极的生产，所述电池具有含电解二氧化锰（EMD）、化学二氧化锰（CMD）或锂化钴酸盐、锰酸盐或镍酸盐的正极，尤其适用于碱性锌二氧化锰电池，其特征在于：(i) 利用插入剂对具有在 100 微米和 1mm 之间的平均粒径的天然石墨薄片进行处理，并且根据石墨薄片计算，在膨胀前石墨薄片中的插入剂的含量优选至少为 5wt%，优选至少为 8wt%，更优选 10wt%，最优选在 10-20wt% 的范围内；(ii) 离析并随后清洗并烘干插入石墨；(iii) 以至少 900℃ 的温度，优选在约 1000℃ 的温度下，进行热振动处理，从而使石墨片状剥落，其中对于片状剥落处理的处理时间在一秒以下。优选采用平均粒径在约 150 - 250 微米范围内的天然石墨薄片作为原料。

作为插入剂，优选采用发烟硝酸(100%)、氧化氮气体 (NO<sub>x</sub>) 或者混合有发烟硝酸(5-30%)、过氧化氢 (30%水溶液, 5-40wt%) 或者等量的过氧二硫酸铵的硫酸。

由此获得的以其蠕虫状形式的热膨胀石墨通常具有在 0.05g/cm<sup>3</sup> 以下的斯科特密度，尤其是在 0.002 g/cm<sup>3</sup> 和 0.04 g/cm<sup>3</sup> 之间，优选在 0.005 和 0.04 g/cm<sup>3</sup> 之间，其中在 0.05g/cm<sup>3</sup> 以下的斯科特密度对应于在 z-尺寸上 80 倍的颗粒膨胀度；在 0.002 g/cm<sup>3</sup> 和 0.04 g/cm<sup>3</sup> 之间的斯科特密度对应于 500-200 倍的颗粒膨胀度；在 0.005 g/cm<sup>3</sup> 和 0.04 g/cm<sup>3</sup> 之间的斯科特密度对应于 z-尺寸的 400-200 倍的颗粒膨胀度。

在热处理后，原片状剥落的石墨材料优选以其天然状态采用。但也允许采用下述方式研磨天然片状剥落石墨：所施加的剪切力或振动力不会改变或破坏蠕虫状形态、折叠状或螺纹状结构。在这种条件下，可优选利用自研磨 (autogeneous milling) 法对蠕虫状天然石墨进行研磨，从而提高棉状材料的处理能力。进行自研磨从而以这种方

式避免高剪切和振动力，当采用机械研磨方法时主要施加的正是这种高剪切和振动力。机械研磨方法易于破坏蠕虫状形态。因此，为了避免破坏材料的蠕虫状结构，片状剥落石墨的合适研磨条件是至关重要的。优选进行自研磨以获得低于  $0.05\text{g/cm}^3$  的斯科特密度。

并且，用于在石墨导电物质中混合膨胀蠕虫状石墨的混合方法的类型必须让蠕虫状形态稳定。只有提供优化的研磨和混合方法，才能让蠕虫状形式的膨胀石墨稳定。将膨胀石墨与石墨或电解二氧化锰混合的问题在于，组分的斯科特密度的差别很难形成均匀的混合物。为了克服现有方法的这一问题，在阴极环的制造方法中采用高能量以将各组分混合在一起。尤其当含有高剪切力时，这些高混合能量导致了膨胀石墨性能的降低，尤其在阴极环的机械稳定性方面。

图 4 表示包含含有 20wt% 的膨胀石墨的导电混合物的阴极物质的抗挠强度。这些混合物采用两种不同的混合条件获得。方法 1 主要采用重力（即，混合类型 3）将石墨与膨胀石墨混合。方法 2（即，混合类型 1 或 2）主要施加剪切力。从曲线中可以明显看出，在以蠕虫状形式的膨胀天然石墨的过渡之后抗挠强度的增加仅能由方法 1 获得。方法 2 似乎破坏了膨胀石墨的蠕虫状形式，这样阴极环的抗挠强度停留在对于非蠕虫状形式的膨胀石墨所获得的范围内，甚至处于石墨/膨胀石墨混合物的低斯科特密度。很显然，在碱性电池的阴极材料的制造过程中，在蠕虫状膨胀石墨与常规石墨以及与电解二氧化锰混合的过程中，高剪切力或振动力易于破坏蠕虫状膨胀石墨的折叠式结构。

图 8 示意性表示将膨胀石墨和石墨或膨胀石墨、石墨和电解二氧化锰混合的三种基本可能性：

类型 1：采用剪切应力作为混合原理的搅拌机（例如，叶片式搅拌机，具有单个或多个叶片/螺旋桨的螺旋桨式搅拌机）；给出的例子是单螺旋桨搅拌机。

类型 2：结合剪切应力和重力的搅拌机；给出的例子是具有以相反的滚筒旋转方式旋转的双螺旋桨系统的倾斜鼓式搅拌机。

类型 3: 采用利用重力作为混合原理的混合室的旋转运动的搅拌机; 给出的例子是单轴旋转鼓式搅拌机。这些搅拌机类型还包括更复杂动作的圆柱混合室。

不推荐采用类型 1 的搅拌机。由于粉末不同的表观密度, 因此类型 1 搅拌机不容易使蠕虫状膨胀石墨和石墨均匀的混合。由于混合物的不均匀性, 因此由这种混合方法制备的导电物质通常不能获得重复结果。此外, 在混合步骤之后破坏了蠕虫状膨胀石墨的折叠状结构。

利用类型 2 的搅拌机获得了好的结果, 类型 2 的搅拌机采用结合的剪切力和重力以将膨胀的石墨和石墨混合。获得了改善的抗挠强度值, 尤其是在采用具有低表观密度的石墨组分的情况下。观察到, 石墨组分的表观密度越低, 其与膨胀石墨混合的能力越强, 在膨胀石墨折叠状结构方面的损坏越小。

仅利用重力将膨胀石墨与其它石墨混合的类型 3 的搅拌机取得了最好的结果。在这种方法中完全不存在剪切力, 将蠕虫状膨胀天然石墨的损坏减至最小, 获得了阴极环更高的机械强度。为了有效地混合蠕虫状膨胀石墨和石墨, 此系统的混合室不应填充到其体积的 50% 以上。

图 1 表示随着在石墨导电添加剂中混合的膨胀石墨的含量的提高, 阴极物质(环)电阻率的线性降低。具体而言, 图 1 示出含有与膨胀石墨(斯科特密度 =  $0.037\text{g/cm}^3$ , BET 比表面积为  $25\text{m}^2/\text{g}$ )以不同比例混合的不等轴、非片状剥落石墨 [ $d_{50}=9\mu\text{m}$  (微米), 斯科特密度 =  $0.063\text{g/cm}^3$ , BET 比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$ ] 的阴极物质的电阻率。应理解, 在此采用的 BET 值和斯科特密度如下相关联:

膨胀率	BET 值, $\text{m}^2/\text{g}$	斯科特密度, $\text{g}/\text{cm}^3$
80	20	0.05
200	25	0.04
300	35	0.02
400	45	0.005
500	55	0.002

图 2 表示作为二氧化锰/石墨阴极混合物的函数, 阴极环的抗挠强度和混入石墨导电添加剂中的膨胀石墨份数之间基本上呈线性的关系。具体而言, 图 2 表示含有与膨胀石墨(斯科特密度 =  $0.037\text{g}/\text{cm}^3$ , BET 比表面积为  $25\text{m}^2/\text{g}$ )以不同比例混合的不等轴、非片状剥落石墨 [ $d_{50}=9\mu\text{m}$  (微米), 斯科特密度 =  $0.063\text{g}/\text{cm}^3$ , BET 比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$ ] 的阴极环的抗挠强度。

图 3 和图 3A 表示蠕虫状改性膨胀石墨的扫描电子显微图片。

图 4 表示包括含 20wt% 膨胀石墨的导电混合物的阴极物质的抗挠强度。这些混合物利用两种不同的混合条件获得。方法 1 (即, 混合类型 3) 主要采用重力将石墨与膨胀石墨混合, 得到根据本发明的石墨与膨胀石墨的混合物。在方法 2 (即, 混合类型 1 或 2) 的情况下, 随着膨胀石墨的斯科特密度的降低 (提高斯科特密度比) 抗挠强度的提高没有方法 1 中的明显。这表明破坏了膨胀石墨的蠕虫状形态。方法 2 主要施加剪切力得到石墨与膨胀 (非蠕虫状) 石墨的混合物。具体而言, 图 4 表示含有 EMD 和导电添加剂的阴极环的抗挠强度, 此导电添加剂具有下述组成: 80% 的非片状剥落石墨 [ $d_{50}=9\mu\text{m}$  (微米), 斯科特密度 =  $0.063\text{g}/\text{cm}^3$ , BET 比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$ ] 和 20% 的根据斯科特密度区分的不同膨胀石墨。X-轴对应于如下比率: 石墨斯科特密度/膨胀石墨斯科特密度。在混合物中的石墨组分通常是相同的, 但是采用不同的膨胀石墨以制备导电混合物。采用两种混合方法。在方法 1 中回避了剪切力, 方法 2 主要采用剪切力以混合石

墨和膨胀石墨组分。

图 5 表示含有 EMD 和导电添加剂的阴极物质的电阻率，此导电添加剂具有下述组成：80%的各向异性的非片状剥落石墨 [ $d_{50}=9\mu\text{m}$  (微米)，斯科特密度 =  $0.063\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$ ] 和 20%的根据斯科特密度区分的不同膨胀石墨。X-轴对应于比率：石墨斯科特密度/膨胀石墨的斯科特密度。在混合物中石墨组分通常是相同的，但是采用不同的膨胀石墨来制备导电混合物。沿着 x-轴方向膨胀石墨的斯科特密度降低。采用两种混合方法。在方法 1 中回避了剪切力，方法 2 主要采用剪切力以混合石墨和膨胀石墨组分。

图 6 描述包含 EMD 和导电添加剂的阴极环的抗挠强度。导电添加剂由不同比率的膨胀石墨 (斯科特密度 =  $0.0037\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $25\text{m}^2/\text{g}$ ) 或蠕虫状膨胀石墨 (斯科特密度 =  $0.009\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $56\text{m}^2/\text{g}$ ) 与常规高结晶石墨 ( $d_{50}=9\mu\text{m}$ ，斯科特密度 =  $0.063\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$ ) 构成。

图 7 描述包含 EMD 和导电添加剂的阴极物质的电阻率。导电添加剂由不同比率的膨胀石墨 (斯科特密度 =  $0.0037\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $25\text{m}^2/\text{g}$ ) 或蠕虫状膨胀石墨 (斯科特密度 =  $0.009\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $56\text{m}^2/\text{g}$ ) 与常规高结晶石墨 ( $d_{50}=9\mu\text{m}$ ，斯科特密度 =  $0.063\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$ ) 构成。

图 8 示意性地示出将膨胀石墨和石墨或膨胀石墨、石墨和电解二氧化锰混合的三种基本可能性。具体而言，图 8 示出了在混合方法中采用的 3 种基本的混合原理的示意图。为了避免在与石墨和电解二氧化锰进行混合处理的过程中对蠕虫状形式的膨胀石墨的损坏，应采用类型 2 或类型 3。

### 试验部分

#### 抗挠强度的测量

在 TURBULA 搅拌机中对 94%的电解二氧化锰(EMD)(TOSOH MK97,存放在具有 65% r.h.的恒定湿度的气氛中)和 6%的石墨组分进

行混合。对具有 24.3mm 的外径、16.0mm 的内径和 1cm 的长度的 3 个环加压，每个石墨样品压力  $3\text{t}/\text{cm}^2$ 。这些环在 ERICHSEN PA010 中破裂，在 Newton [N] 中测量这些环的抗挠强度。以相同的方式进行其它类似组成的测量。

#### 电阻率的测量

在 TURBULA 搅拌机中对 94% 的电解二氧化锰(EMD)(TOSOH MK97, 存放在具有 65% 的恒定湿度的气氛中)和 6% 的石墨组分进行混合。利用  $3\text{t}/\text{cm}^2$  对矩形形式的样品 ( $10\text{cm}\times 1\text{cm}\times 1\text{cm}$ ) 进行加压。利用 4 点测量技术测量电阻率， $\text{m}\Omega\text{ cm}$ 。

#### 膨胀石墨与石墨和电解二氧化锰(EMD)的混合物的制备

通过混合类型 3 (否则另外表明) 将不同类型的膨胀石墨混入不同的人造和天然石墨中，从而保持膨胀石墨的结构和颗粒构造。然后将膨胀石墨和石墨的混合物与 EMD 混合，从而形成阴极材料，此阴极材料被压制成碱性电池环。

#### 石墨

以石墨化条件对碳前驱体进行石墨化，随后研磨成合适的粒径分布，由此制成人造石墨。所得到的人造石墨显示出低于 0.1% 的含灰量，高度的结晶性 ( $c/2=0.3354\text{-}0.3356\text{nm}$ ,  $L_c=50\text{-}1000\text{nm}$ , Xylene 密度 =  $2.25\text{-}2.27\text{g}/\text{cm}^3$ )。考虑到的材料的粒径分布具有在 3 和 50 微米之间的  $d_{50}$  值 (MALVERN)，BET 比表面积在 1 至  $20\text{m}^2/\text{g}$  之间。

通过浮选法和随后的热或化学净化对天然石墨矿进行净化，使得含灰量低于 0.1%，由此制成天然石墨。对原料石墨进行研磨，从而获得合适的粒径分布。材料性质与人造石墨的相同。

#### 电解二氧化锰 (EMD)

在整个试验中采用的 EMD 显示出 30-40 微米的平均粒径分布和  $4.5\text{g}/\text{cm}^3$  的容积密度。

图1

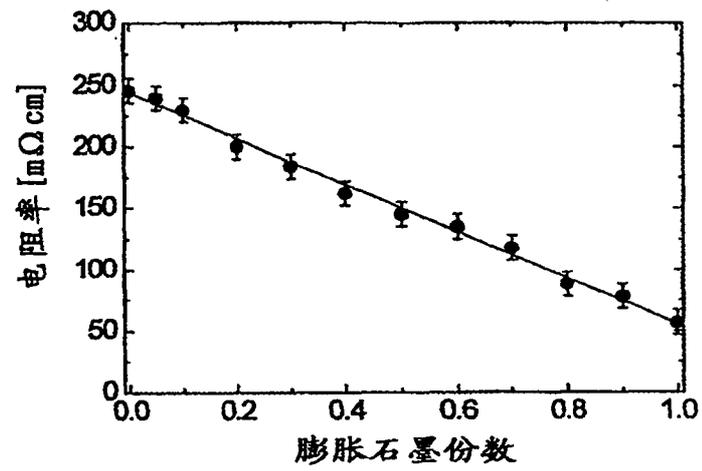


图2

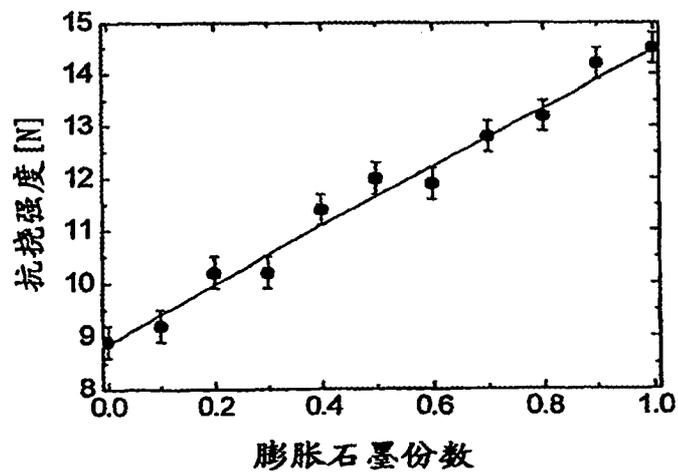


图 3

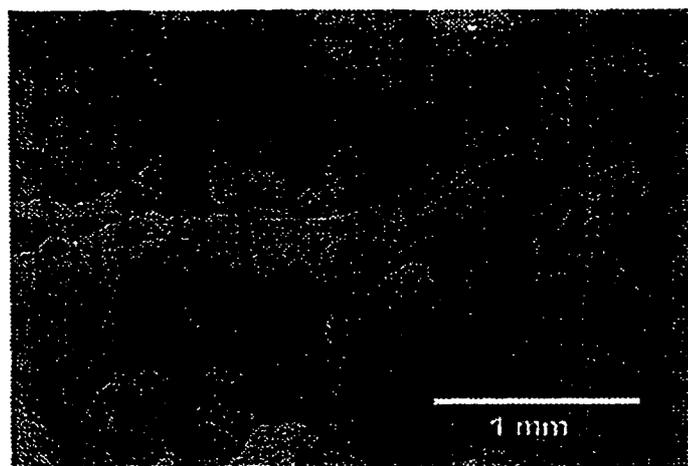


图 3A

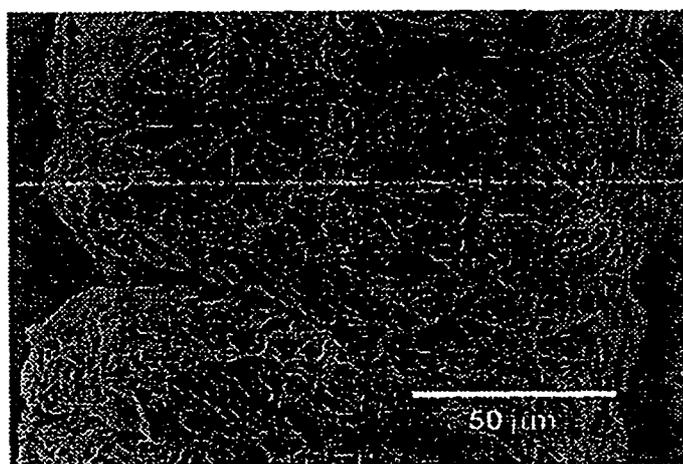


图 4

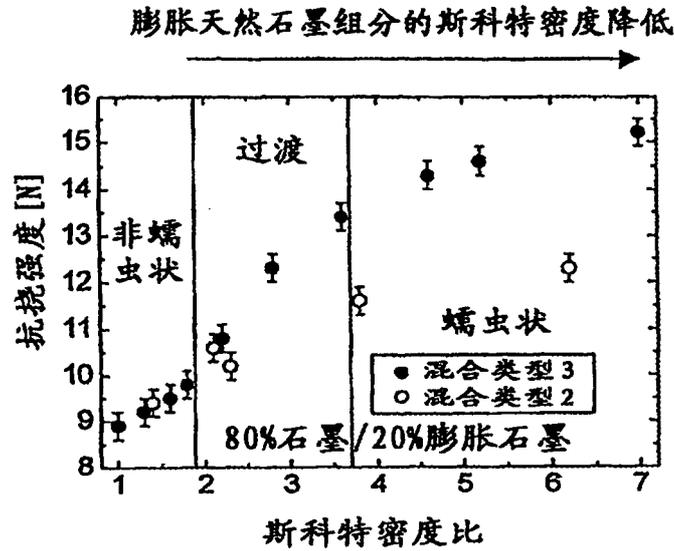


图 5

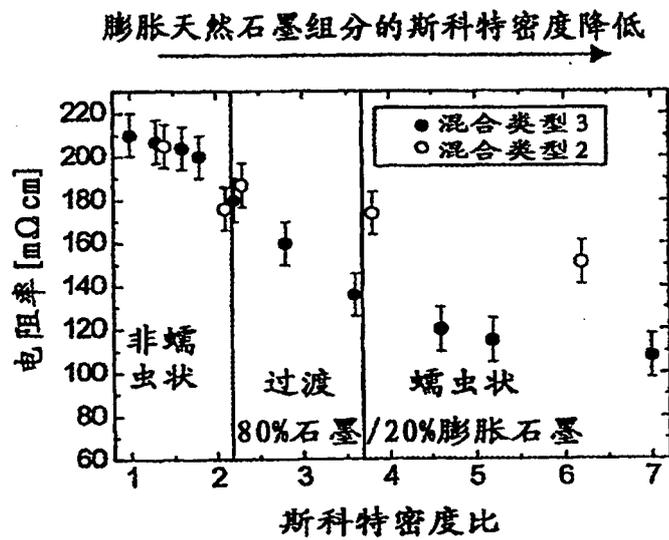


图6

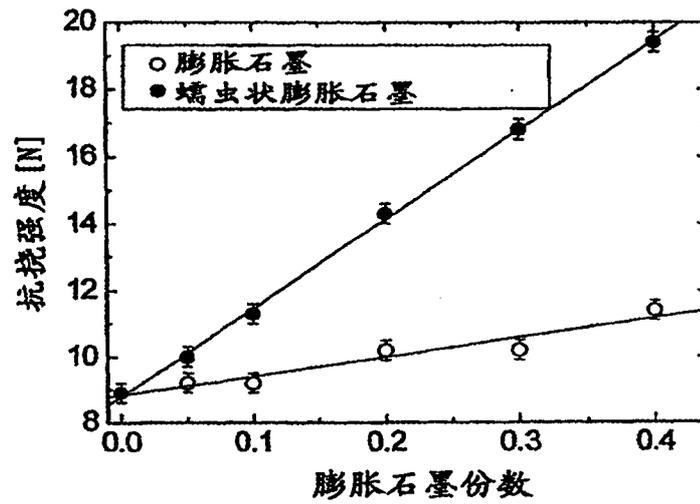


图7

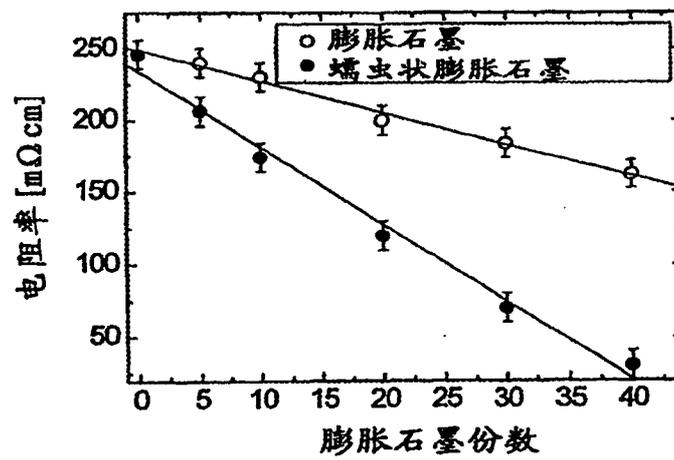
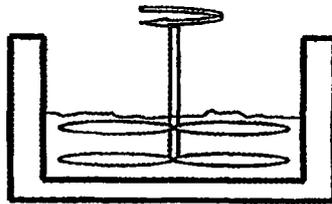
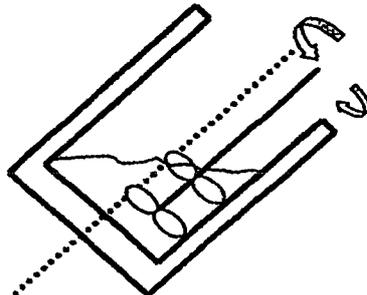


图 8

类型1: 剪切力



类型2: 剪切力和重力



类型3: 重力

