

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/54

C01G 5/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410039689.5

[43] 公开日 2004 年 9 月 22 日

[11] 公开号 CN 1531123A

[22] 申请日 1997.11.7

[21] 申请号 200410039689.5

分案原申请号 97126294.2

[30] 优先权

[32] 1996.11.8 [33] JP [31] 312915/1996

[32] 1997.10.29 [33] JP [31] 312761/1997

[71] 申请人 同和矿业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 加藤秀和 内野重利 户石光辉
张替彦一

[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 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 电池用氧化银制造工艺

[57] 摘要

在搅拌下向硝酸银水溶液(银 = 100g/L)中添加等当量的碳酸钠水溶液,通过添加硝酸和氢氧化钠把 pH 值调节为 5.5 - 6.5,形成碳酸银析出物,随后对析出物进行清洗、在 250℃ 以下干燥,生成氧化银粉末。该粉末满足电池使用中的性能,例如高的水吸收性,良好的颗粒形状,高强度,对成型凸模无粘附,高流动性和低的碳残余量。粉末的压片具有高的电池容量。

1. 氧化银制造工艺, 包括以下步骤, 向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种, 其含量为每当量银 1-2 当量, 把混合物的 pH 值调节在 4-9, 以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物。

2. 氧化银制造工艺, 包括以下步骤, 向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种, 其含量为每当量银 1-2 当量, 把混合物的 pH 值调节在 4-9, 以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物, 其特征在于, 重复进行在有机酸盐或碳酸盐的析出和生长以及后续造粒之前的这些步骤中发生的溶解和结晶, 从而在颗粒表面形成裂缝。

3. 氧化银制造工艺, 包括以下步骤, 向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种, 其含量为每当量银 1-2 当量, 把混合物的 pH 值调节在 4-9, 以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物, 其特征在于, 在实质上不足以引起银还原的温度干燥析出物, 从而分解碳酸盐或有机酸盐, 生成氧化银。

4. 氧化银制造工艺, 包括以下步骤, 向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种, 其含量为每当量银 1-2 当量, 把混合物的 pH 值调节在 4-9, 以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物, 其特征在于, 在实质上不足以引起银还原的温度干燥析出物, 从而分解碳酸盐或有机酸盐, 生成氧化银, 随后再过筛。

电池用氧化银制造工艺

本申请为分案申请，母案申请号为 97126294.2、申请日为 1997 年 11 月 7 日、发明名称为“电池用氧化银及其制造工艺”。

发明领域

本发明涉及在氧化银电池中用做正电极活性材料的氧化银，及其制造工艺和采用这种氧化银作为正电极活性材料的原电池。

背景技术

本领域的已有技术存在以下参考材料：未审查的日本专利申请公开 53219/1973、53221/1973 和 53222/1973，其中规定了单位体积氧化银正电极活性材料的孔隙体积及其电池密度；未审查的日本专利申请公开 111956/1982 给出了多孔氧化银对放电性能的有效性；未审查的日本专利申请公开 51469/1983 给出了用粘合剂造粒所实现的成型性的改善。

这些专利分别记载了电池用氧化银的期望特性；但是，这些专利所提出的氧化银没有一个能单独满足全部特性要求，而且存在以下缺点：

(1) 采用多孔氧化银时，如果从改善放电性能出发使用有机粘合剂，则氧化银颗粒中的孔隙被粘合剂堵塞，多孔氧化银的特性不能完全地表现出来；

(2) 如果减少粘合剂的添加量，则颗粒强度减少过大，以致于成型步骤的处理会引起断裂，而且粉末的流动性最终会变化，导致其计量性劣化；

(3) 传统的氧化银粉末在一次颗粒的尺寸上并无规定，而且由于含有细微颗粒 ($\leq 5\mu\text{m}$)，在成型过程中需要清洁压片模具或者因粘附于凸模，所以对批量生产的效率不利。

发明概述

本发明涉及氧化银电池所用氧化银，其主要目的在于提供电池用氧化银粉末，能同时满足以下各种性能要求，包括影响放电性能的吸水性，颗粒形状，颗粒强度，其流动性和对成型模具无粘附性，所有这些均影响成型性，以及导致电池劣化的碳、金属银和氯的残余量。

为了解决已有技术的上述问题, 本发明人进行了深入地研究, 发现了满足上述所有性能要求的氧化银颗粒。根据此发现完成了本发明。

根据第一方案, 本发明涉及电池用氧化银, 包括氧化银颗粒, 用安装有 200-目标标准筛的慢拍 (low tap) 自动筛机测量颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括氧化银颗粒, 并具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g/cm}^3$ 的堆积密度。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g/cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒, 用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括氧化银颗粒, 所述颗粒包括其表面上具有宽 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、长不超过 $300 \mu\text{m}$ 的裂缝的球状多孔颗粒。

具体地, 本发明的电池用氧化银粉末包括氧化银颗粒, 其特征在于所述氧化银颗粒包括其表面上具有宽 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、长不超过 $300 \mu\text{m}$ 的裂缝的球状多孔颗粒, 并且所述氧化银粉末具有高度强化的颗粒强度, 从而当利用安装有 200-目标标准筛的旋转拍自动筛机测量所述粉末的颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g/cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒, 所述颗粒包括其表面上具有宽 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、长不超过 $300 \mu\text{m}$ 的裂缝的球状多孔颗粒, 而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括氧化银颗粒, 其碳含量不超过 0.1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括氧化银颗粒, 其氯含量不超过 0.005wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g/cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒, 碳含量不超过 0.1wt%, 氯含量不超过 0.005wt%, 而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g/cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒, 碳含量不超过 0.1wt%, 氯含量不超过 0.005wt%, 所

述颗粒包括其表面上具有宽 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、长不超过 $300 \mu\text{m}$ 的裂缝的球状多孔颗粒，而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时，由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银，包括其表面上每 $100 \mu\text{m}^2$ 的表面具有直径为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的 5~20 个开孔的氧化银颗粒。

本发明还涉及电池用氧化银，包括氧化银颗粒，所具有的不溶于 5wt% 氰化钾水溶液的残余物不超过 0.5wt%，而且在 X 射线衍射中基本无银衍射峰。

具体地，本发明的电池用氧化银粉末包括氧化银颗粒，其特征在于所述氧化银颗粒在其表面上每 $100 \mu\text{m}^2$ 的表面具有直径为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的 5~20 个开孔，并且所述氧化银粉末具有高度强化的颗粒强度，从而当利用安装有 200-目标标准筛的旋转拍自动筛机测量所述粉末的颗粒强度时，由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银，包括具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度、其表面上每 $100 \mu\text{m}^2$ 的表面具有直径为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的 5~20 个开孔的氧化银颗粒，所具有的不溶于 5wt% 氰化钾水溶液的残余物不超过 0.5wt%，而且在 X 射线衍射中基本无银衍射峰，而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时，由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银，包括具有 $1.7 \sim 3.2 \text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒，碳含量不超过 0.1wt%，氯含量不超过 0.005wt%，所述颗粒包括其表面上具有宽 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、长不超过 $300 \mu\text{m}$ 的裂缝、表面上每 $100 \mu\text{m}^2$ 的表面具有直径为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的 5~20 个开孔的球状多孔颗粒，所具有的不溶于 5wt% 氰化钾水溶液的残余物不超过 0.5wt%，而且在 X 射线衍射中基本无银衍射峰，而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时，由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银，包括氧化银颗粒，在流动性测试中产生至少 8cm 的散开，测试中，在堆积密度仪（JIS K5101）中的平板上堆积 5 克粉末样品，使平板机械振动 10 个周，频率为 60 个周/分钟，行程为 20mm，使堆积粉末散开，测量散开的堆积粉末的长边，评价粉末的流动性。

本发明还涉及电池用氧化银，包括氧化银颗粒，由最大尺寸不大于

300 μm 的颗粒组成, 而且不大于 5 μm 的细颗粒含量不超过 5wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括具有 $1.7 \sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒, 在流动性测试中产生至少 8cm 的散开, 测试中, 在堆积密度仪 (JIS K5101) 中的平板上堆积 5 克粉末样品, 使平板机械振动 10 个周, 频率为 60 个周/分钟, 行程为 20mm, 使堆积粉末散开, 测量散开的堆积粉末的长边, 评价粉末的流动性, 所述颗粒由最大尺寸不大于 300 μm 的颗粒组成, 而且不大于 5 μm 的细颗粒含量不超过 5wt%, 而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括具有 $1.7 \sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆积密度的氧化银颗粒, 表面上每 100 μm^2 的表面具有直径为 0.1 ~ 5 μm 的 5 ~ 20 个开孔, 所具有的不溶于 5wt% 氰化钾水溶液的残余物不超过 0.5wt%, 而且在 X 射线衍射中基本无银衍射峰, 在流动性测试中产生至少 8cm 的散开, 测试中, 在堆积密度仪 (JIS K5101) 中的平板上堆积 5 克粉末样品, 使平板机械振动 10 个周, 频率为 60 个周/分钟, 行程为 20mm, 使堆积粉末散开, 测量散开的堆积粉末的长边, 评价粉末的流动性, 所述颗粒由最大尺寸不大于 300 μm 的颗粒组成, 而且不大于 5 μm 的细颗粒含量不超过 5wt%, 而且用安装有 200-目标标准筛的慢拍自动筛机测量颗粒强度时, 由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及电池用氧化银, 包括氧化银颗粒, 而且压片期间从成型模具取出后的回跳不超过 1%。

根据第二方案, 本发明涉及氧化银制造工艺, 包括以下步骤, 向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种, 其含量为每当量银 1-2 当量, 把混合物的 pH 值调节在 4-9, 以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物。

本发明还涉及氧化银制造工艺, 包括以下步骤, 向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种, 其含量为每当量银 1-2 当量, 把混合物的 pH 值调节在 4-9, 以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物, 其特征在于, 重复进行有机酸盐或碳酸盐的析出和生长以及后续造粒之前的这些步骤中发生的溶解和结晶, 从而在颗粒表

面形成裂缝。

本发明还涉及氧化银制造工艺，包括以下步骤，向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种，其含量为每当量银 1-2 当量，把混合物的 pH 值调节在 4-9，以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物，其特征在于，在实质上不足以引起银还原的温度干燥析出物，从而分解碳酸盐或有机酸盐，生成氧化银。

本发明还涉及氧化银制造工艺，包括以下步骤，向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种，其含量为每当量银 1-2 当量，把混合物的 pH 值调节在 4-9，以便产生银的有机酸盐或碳酸盐作为中间产物，其特征在于，在实质上不足以引起银还原的温度干燥析出物，从而分解碳酸盐或有机酸盐，生成氧化银，且随后过筛。

本发明还涉及原电池，其中包括电池用氧化银粉末，其特征在于其中的氧化银颗粒在其表面上每 $100\mu\text{m}^2$ 的表面具有直径为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 的 5~20 个开孔，并且所述氧化银粉末具有高度强化的颗粒强度，从而当利用安装有 200-目标准筛的旋转拍自动筛机测量所述粉末的颗粒强度时，由于颗粒碎裂而产生的小于 200 目颗粒量不超过每分钟 1wt%。

本发明还涉及原电池，其特征在于其中的氧化银粉末是由上述任何一种工艺制造的氧化银。

附图说明

图 1 是对实施例和对比例制造的粉末测量电池性能所用设备的示意图。

优选实施方式

这里所用的术语“颗粒”是指均由多个一次颗粒组成的二次颗粒。在下面将要说明的本发明实施例中，一次颗粒平均尺寸是 $1\sim 20\mu\text{m}$ ，并且是可流动的；另一方面，具有这种强度的颗粒在输送中不易因处理破裂。

为了改善成型性，在粉末合成阶段要防止形成 $5\mu\text{m}$ 和更小的晶粒，从而有效地合成粉末，而基本上无 $5\mu\text{m}$ 以下的晶粒。

本发明的氧化银制造工艺包括以下步骤：向硝酸银水溶液添加柠檬酸钠、酒石酸钠钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钾、

碳酸氢钾和二氧化碳中的至少一种，其含量为每当量银 1-2 当量，以便生成银的有机酸盐或碳酸盐，这些盐可通过添加酸或碱调节 pH 值为 4-9 范围内进行析出、生长和造粒。如果 pH 值低于 4 或高于 9，将会溶解更多的银盐，提高了溶液中的银浓度，会减少期望的氧化银产量，降低了生产效率。为了获得良好的产量，在所得粉末成型之前，应在 5.5-6.5 的 pH 值对析出的氧化银进行老化。

如果 pH 值保持在 4-9 并给定适当的老化时间，则细颗粒将再一次溶解，然后借助可溶性酸再析出生长，直至不再存在细颗粒。最后将形成适当的强度和弹性。之后，清洗析出物并进行热干燥，制成期望的氧化银粉末。进行 pH 值调节可采用酸例如硝酸、盐酸或硫酸和碱例如氢氧化钠、氨水，以硝酸和氨水的组合为好。

如果清洗和干燥不充分，则残余的碳和氯成分将引起正电极活性材料的电池容量的减少，而且电池可能发生破裂。残余的碳和氯成分分别应不大于 0.1wt% 和 0.005wt%。

在 100-250 °C 的温度范围内进行干燥和分解，把会引起电池容量的减少的金属银的比例控制在不大于 0.5wt%，这是按不溶解于 5wt% 氯化钾水溶液的残余物测量的，并控制成 X 射线衍射中不出现银衍射峰。采用装有 30 目筛的振动筛网对所得氧化银过筛。

采用包括生长颗粒的氧化银粉末和含有仍生成细颗粒的样品，进行压制成型实验；无 5 μm 以下细颗粒的前者样品不粘附于模具，但含有细颗粒的后者样品严重粘附于模具。对于含有许多尺寸在 1 μm 以下的颗粒的氧化银粉末粘附问题特别明显，除非每次成型之后清洗模具，否则无法继续成型。当包括 5 μm 以上的颗粒的粉末与约 10wt% 的细颗粒混合时，粘附问题不太明显，含有约 5wt% 的细颗粒时则几乎不出现粘附问题。因此，5 μm 以下细颗粒的含量应在 5wt% 以下。由于尺寸在 300 μm 以上的颗粒的流动性较差，所以不能采用这种颗粒均匀地填充模具。如果采用这种颗粒，则会增大成型粉末密度和压片密度这两者的离散。

为了增大成型时的流动性，使在反应溶液中析出的颗粒在其中流动

化,从而生成流动性高的颗粒。受在溶液中溶解性不足的影响,一次颗粒将反复溶解和析出,在形成裂缝的同时弱结合在一起,从而形成强度适当的颗粒。颗粒的强度难以测量并直接表示。一种实用的测量是小于200目颗粒的比例,这形成为在200-目旋转拍(ro-tap)振荡筛机(旋转拍自动筛机)上碎裂的结果,其数量应不大于每分钟1wt%。如果产生的小于200目颗粒大于1wt%,则粉末在输送中会碎裂,使5 μ m以下细颗粒增多,导致不期望的结果例如粘附模具和计量性变劣。制备各种颗粒样品,包括尺寸范围在5-300 μ m的上述颗粒。

为了定量评价流动性,在堆积密度仪(JIS K5101)的平板上堆积5克粉末样品,使平板机械振动10个周,频率为60个周/分钟,行程为20mm,使堆积粉末散开,测量散开的堆积粉末的长边。为了定量评价粉末的流动性,在透明树脂料斗底部安装与计量装置精确配合的闸板,氧化银粉末的各种样品填充料斗后,在其内部进行检测。根据反复的计量,在上述流动性测试中产生约3cm散开的氧化银粉末在料斗中形成桥接,除非振荡料斗否则桥接不会破裂;所以粉末的计量性很差。另一方面,在流动性测试中产生约10cm散开的氧化银颗粒不形成任何桥接,可进行顺利的计量。由此可知,为了保证良好的计量性,由上述方法在流动性测试中作为测量堆积的粉末散开必须至少有8cm。

在氧化银电池中用做正电极活性材料的氧化银,要求正电极片能吸收大量的水,同时呈现高密度;但是,难以同时满足这两种要求,这是因为基于压制成型,颗粒碎裂而且一次颗粒被紧密压实,达到高密度,但是另一方面,一次颗粒之间的距离减小,往往形成封闭的孔隙,结果在装配的电池中提供的电解质不足。根据本发明,在一次颗粒中特意形成开放孔隙,形成分离的颗粒,由此保证成型过程中无论一次颗粒之间的距离减小多少,都不会降低电解质供给效率。

而且,颗粒表面上允许存在宽1-30 μ m、长不超过300 μ m的裂缝,以便使其易于分离;此外,这提高了石墨片的粘附性,添加石墨是用于影响氧化银的导电率的;组合这些特征可在低的成型压力下制

造高密度片。

在以下的本发明实施例中，制备氧化银，包括其表面上每 $100 \mu\text{m}^2$ 的表面具有 5 ~ 20 个开孔的氧化银颗粒，开孔尺寸为 $5 \mu\text{m}$ 以下，平均颗粒尺寸约为 $2 \mu\text{m}$ 。如果这些尺寸值过高或者造粒度不足，则颗粒变得易于碎裂。可有效地代表造粒度的测量之一是堆积密度。造粒不足的氧化银颗粒的堆积密度低，不大于约 1.5g/cm^3 ；随着致密性提高造粒得到改善，堆积密度变成 1.5g/cm^3 以上；考虑颗粒的强度，堆积密度应为 1.7g/cm^3 以上。低于 1.5g/cm^3 ，则回跳增大超过 1%，在极端的情况压片会引脱模而破裂。如果堆积密度达到 3.2g/cm^3 以上，则颗粒本身的密度变得过高，在表面上残留裂缝，抗破裂性能降低。

作为对上述因素的研究结果，根据本发明可以制造满足所关注的全部性能要求的粉末。

以下提供的实施例是用于进一步展示本发明的目的，但并不是作为限制。

实施例 1

(a) 在搅动下向硝酸银水溶液（ 50g/L 的银）中添加等当量的碳酸钠水溶液（碳酸钠与银的摩尔比=0.5）。通过添加硝酸和氨水把该混合物的 pH 值调节为 5.5-6.5，形成碳酸银析出物，随后析出物生长成颗粒。重复包括溶解和析出在内的相同工艺，直至获得具有裂缝的造粒颗粒。对析出物进行清洗、过滤和 100°C 干燥；之后缓慢升温最高至 250°C ，在此对析出物干燥、加热和分解，生成氧化银粉末。

(b) 除了硝酸银水溶液中的银浓度增大至 100g/L 之外，其余重复工序 (a)，制备另一种氧化银粉末。

(c) 除了硝酸银水溶液中的银浓度增大至 200g/L 之外，其余重复工序 (a)，制备另一种氧化银粉末。

(d) 除了添加两个当量（碳酸钠与银的摩尔比=1）的碳酸钠水溶液之外，其余重复工序 (b)，制备另一种氧化银粉末。

(e) - (l) 除了用另一种反应物代替碳酸钠水溶液之外，其余重复工序 (b)，制备其余氧化银粉末。利用安装有 30-目筛的振动筛网

机对所得氧化银过筛。对如此制备的氧化银粉末样品做 X 射线衍射, 在任何样品中基本不出现银衍射峰。对样品还做以下性能的评价。

流动性测试: 在堆积密度仪 (JIS K5101) 的平板上堆积 5 克粉末样品, 使平板机械振动 10 个周, 频率为 60 个周/分钟, 行程为 20mm, 使堆积粉末散开, 测量散开的堆积粉末的长边, 评价粉末的流动性。

颗粒尺寸分布: 通过在扫描电镜中计数, 确定存在于粉末样品中的 $5\ \mu\text{m}$ 以下细颗粒的数量, 用球形近似之后的重量百分比表示其比例。还确定不存在尺寸在 $300\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒。

颗粒外观: 作为扫描电镜的观察结果, 证实实施例中所获得的全部颗粒均是颗粒状球形多孔颗粒。

颗粒强度: 把粉末样品置于 200-目标标准筛上, 并设置在旋转拍振荡筛机 (旋转拍自动筛机) 上, 在 160 拍/分钟下以 290 周/分钟的频率振动, 行程为 25mm, 以便测量小于 200 目颗粒的重量随时间的变化, 测量中小于 200 目颗粒与初始阶段的大于 200 目颗粒的比例表示为重量百分比。

碳含量: 利用气相色谱法测量粉末样品中的二氧化碳含量, 表示为重量百分比。

氯含量: 利用 ICP 测量粉末样品中的氯含量, 表示为重量百分比。

不溶解 KCN 含量: 对 5wt% 氰化钾水溶液中仍未溶解的氧化银粉末含量测量, 其与初始的注入量的比例表示为重量百分比。

颗粒表面上的开孔数量: 通过在扫描电镜中的计数, 确定每 $100\ \mu\text{m}^2$ 表面的存在于颗粒表面上的开孔数量 ($0.1\text{-}5\ \mu\text{m}$ 直径) 。

裂缝的存在与否: 在扫描电镜的检测下, 检查颗粒表面是否存在宽 $1\text{-}30\ \mu\text{m}$ 、长不超过 $300\ \mu\text{m}$ 的裂缝。

回跳: 对高压成型后脱模的压片, 通过用下式计算评价回跳度:

$$\text{回跳} = [(\text{压片直径} / \text{模具直径}) - 1] \times 100 (\%)$$

电池性能: 按电池容量 (mAh) 表示每种粉末样品的电池性能, 这是利用具有图 1 所示结构的测试设备进行以下电池评价来测量的。

在以下说明的实施例和对比例中制备的每种粉末与 5wt% 的碳混

合，形成直径为 11mm、厚度为 0.9mm 的氧化银压片 1。通过添加 KOH 溶液由压片制成正电极。由赛璐玢和无纺棉布制成的隔片 2 置于压片 1 上。混合锌粉、基于丙烯酸酯的凝胶剂和 KOH 溶液，形成负电极化合物 3。把化合物 3 填充进负电极罩 4，罩 4 被压在护板 5 下，并用螺栓 6 固定于夹具 7。夹具 7 由镀镍不锈钢制造，负电极罩 4 由镍外层、不锈钢中间层和铜内层组成的三层叠层体制造。在夹具 7 与负电极罩 4 之间的空隙填充密封垫 8 和密封环 9。如此构成的电池通过 15-k Ω 电阻 10 放电，用电压表 11 测量其容量。放电终止于 1.2 伏。

制备各个粉末样品的条件及其性能评价结果分别示于表 1 和 2。

表 1
制备氧化银粉末的条件

序号	银浓度 g/L	反 应 剂	pH 调 节 剂	堆积密度 g/cm ³	流动性 cm	≤ 5μm 的颗粒 尺寸分布%	颗粒强度 wt%/分钟	碳含量 wt%	氮含量 wt%
		名称	当量						
a	50	碳酸钠	1	2.07	10.2	0.2	0.3	0.02	<0.05
b	100	碳酸钠	1	2.05	11.4	0.1	0.5	0.02	<0.05
c	200	碳酸钠	1	2.11	10.9	0.1	0.4	0.03	<0.05
d	100	碳酸钠	2	2.18	12.8	0.2	0.4	0.02	<0.05
e	100	柠檬酸钠+碳酸钠	1+1	1.83	9.7	0.2	0.8	0.04	<0.05
f	100	酒石酸钠钾+碳酸钠	1+1	1.93	10.1	0.3	0.7	0.06	<0.05
g	100	碳酸氢钠	1	2.00	9.8	0.1	0.5	0.02	<0.05
h	100	碳酸铵	1	1.95	9.9	0.2	0.6	0.02	<0.05
i	100	碳酸氢铵	1	2.01	10.9	0.5	0.7	0.05	<0.05
j	100	碳酸钾	1	1.91	8.9	0.1	0.6	0.02	<0.05
k	100	碳酸氢钾	1	1.86	10.4	0.1	0.8	0.02	<0.05
l	100	二氧化碳	1	1.91	9.1	0.3	0.5	0.02	<0.05
m	100	氢氧化钠	1	0.92	3.2	5.99	35.0	0.02	<0.05
n	100	氢氧化钾	1	0.88	3.9	6.2	38.3	0.03	<0.05
o	100	氢氧化铵	1	0.80	3.3	12.3	45.2	0.07	<0.05

实 例

对 比 例

表 2
氧化银粉末的性能值

	序号	KCN 未溶解量 wt%	颗粒表面上的开孔, 每 100 μm^2 的数量	裂缝	回跳%	电池容量 mAh
实 施 例	a	0.1	8	存在	0.5	88
	b	0.1	7	存在	0.9	91
	c	0.2	5	存在	0.7	89
	d	0.2	9	存在	0.7	89
	e	0.3	5	存在	0.7	83
	f	0.2	5	存在	0.8	82
	g	0.1	8	存在	0.8	81
	h	0.3	12	存在	0.8	84
	i	0.1	16	存在	0.9	86
	j	0.1	15	存在	0.7	83
	k	0.1	10	存在	0.8	87
	l	0.1	6	存在	0.9	84
对 比 例	m	0.2	0	无	1.1(破裂)	72
	n	0.2	0	无	1.2	71
	o	0.3	0	无	1.4	68

对比例

(m) 在搅动下向硝酸银水溶液 (100g/L 的银) 中添加一个当量的氢氧化钠水溶液 (氢氧化钠与银的摩尔比=0.5)。通过添加硝酸和氢氧化钠水溶液把该混合物的 pH 值调节为 6-8, 形成氧化银析出物。对析出物进行清洗、过滤和在 100 °C 干燥; 之后缓慢升温最高至 250 °C, 在此对析出物干燥、加热和分解, 生成氧化银粉末。

(n) 和 (o) 除了用其他反应剂代替氢氧化钠水溶液之外, 其余重复工序 (m), 制备其他氧化银粉末样品。

对如此制备的氧化银粉末样品做 X 射线衍射, 但所有样品均无银衍射峰发生。还象实施例一样评价对比例样品的性能。

对比例样品的制备条件及其性能评价结果分别示于表 1 和 2。

采用本发明的工艺制备的氧化银中的残余碳和氯的含量得以实质降低, 碳和氯会引起电池容量的降低、电池破裂等。对比例展示出采用传统氧化银制备的电池的容量是 68-72mAh, 而实施例展示出本发明的电池容量为 81-91 mAh, 电池无爆裂。因此, 采用本发明的氧化银制备的电池明显优于已有技术的电池。

采用对比例中所用的氧化银粉末样品 (n) 和实施例中所用的样品 (b) 和 (g), 制备可与 I.E.C 标准的 SR54 (标称容量 80 mAh) 相比的市售产品尺寸的电池, 代替实施例和对比例中所用的样品电池。按与实施例和对比例相同的方式确定电池性能。结果如下。

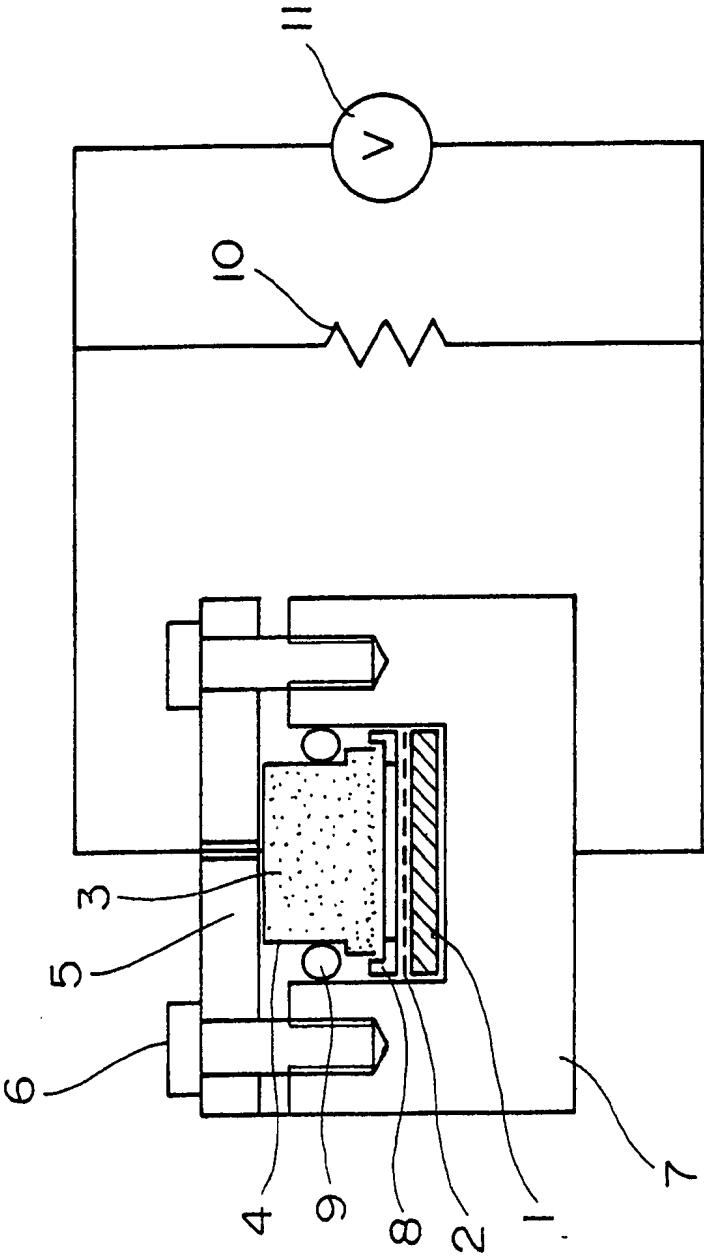
容量	
样品 n (对比例)	75 mAh
样品 b (实施例)	96 mAh
样品 g (实施例)	87 mAh

从上述测试结果可知, 采用本发明的氧化银制备的电池在电池性能上优于采用已有技术的氧化银制备的电池。

通过排除细颗粒避免了在压力成型过程中粉末对模具的粘附; 通过无粘合剂的条件下造粒, 消除了粘合剂对电池性能的所有不利影响; 通过在一次颗粒中提供开孔, 有助于成型压片对电解质的吸收;

调节流动角从而有助于成型；调节颗粒的堆积密度，提高压片的密度。因此，根据本发明可以制造满足电池使用中所有性能要求的氧化银粉末。

图1



ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process for producing silver oxide comprising the steps of adding at least one of sodium citrate, sodium potassium tartrate, sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate, ammonium carbonate, ammonium hydrogencarbonate, potassium carbonate, potassium hydrogencarbonate and carbon dioxide to an aqueous silver nitrate solution in an amount of 1-2 equivalents per silver and adjusting the pH of the mixture to between 4 and 9 so as to yield an organic acid salt or a carbonate of silver as an intermediate.