



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103078117 B

(45) 授权公告日 2016.05.18

(21) 申请号 201210590227.7

(22) 申请日 2012.12.28

(73) 专利权人 中银(宁波)电池有限公司

地址 315040 浙江省宁波市高新区星光路
128号

(72) 发明人 徐益军 甘善银

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事
务所(普通合伙) 33228

代理人 代忠炯

(51) Int. Cl.

H01M 4/62(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102306793 A, 2012.01.04,

CN 102386417 A, 2012.03.21,

CN 1914752 A, 2007.02.14,

审查员 付花荣

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

碱性电池正极添加剂

(57) 摘要

本发明提供一种碱性电池的正极添加剂,所述添加剂是将质量比为0.5~1.5:1的二氧化锰和硫酸钡粉末混合均匀,置于温度为700~1000℃的马沸炉中烧结2~10小时,冷却,研磨成粉末得到的硫酸钡和二氧化锰的烧结物粉末,所述添加剂的含量为0.1~5wt%,以电池正极的总重量计。本发明在电池正极中添加了硫酸钡和二氧化锰的烧结物粉末做为添加剂,提高了电池的放电性能,且析气量显著减小,即提高了电池的安全性,同时电池的高温储存性能提高。

1. 一种碱性电池的正极添加剂,其特征在于,所述添加剂是将质量比为0.5 ~ 1.5 : 1 的二氧化锰和硫酸钡粉末混合均匀,所述的硫酸钡的粒径为0.1 ~ 100 μm ,置于温度为700 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中烧结2-10 小时,冷却,研磨成粉末得到的硫酸钡和二氧化锰的烧结物粉末,所述添加剂的含量为0.1 ~ 5wt%,以电池正极的总重量计。

2. 如权利要求1所述一种碱性电池的正极添加剂,其特征在于,所述添加剂是将质量比为1:1的二氧化锰和硫酸钡粉末混合均匀,所述的硫酸钡的粒径为10 μm ,置于温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中烧结4小时,冷却,研磨成粉末得到硫酸钡和二氧化锰的烧结物粉末,所述添加剂的含量为0.1~5wt%,以电池正极的总重量计。

碱性电池正极添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于碱性电池的添加剂,具体是涉及一种用于碱性电池的正极添加剂。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,各种数码产品层出不穷,对碱性电池的放电性能有了更高的要求,比如有的数码产品需要碱性电池要有强大的大电流放电功能,有的则需要小电流放电功能优良的。影响碱性锌锰电池容量的主要因素是活性物质的质量和活性物质的利用率,因此对碱性锌锰电池而言,正极的活性物质是影响电池放电性能的关键因素。目前碱性电池所用的活性物质大多是电解锰,虽然经过优选,但由于受原材料工艺的限制以及电池本身容量的有限性,使得制备得到的电池的性能受到了一定程度的限制。

[0003] 近年来有研究报道,在正极、负极或电解液中加入添加剂,可以降低电池内阻,增加离子导电能力或者阻止有负面影响的副产物的形成。在正极中加入一定剂量的某些非活性添加剂对电池性能有一定的促进作用,可能与添加剂与电解二氧化锰(EMD)及电解液之间发生反应影响到表面膜有关,这些反应在某些情况下有益,可能是由于某种添加剂的溶解,形成了电极的新孔隙,从而有利于电解液的迁移,但是某些添加剂的加入,一方面电池的成本加剧增加,另一方面会增加电池析气量,使电池的防漏液安全性能降低。

[0004] 要大幅度改善高功率碱性锌锰电池,必须对正极配方和工艺进行调整优化,我们在设计时首先要确保足够的正极活性物质用量,在此基础上调整优化主要成分的相对比例,在就需要加入合适的添加剂,这能使成型正极环具有较高的孔率和良好的吸液能力,在放电时有足够的电解液很快渗透到正极的每一部分,使电极反应能够顺利快速进行。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的问题是针对现有技术的不足而提出的在电池正极中添加了一种不改变电池内部结构,成本低、防漏液安全性能好且能明显改善电池电性能的添加剂。

[0006] 本发明所采用的技术方案是:一种碱性电池的正极添加剂,所述添加剂是将质量比为0.5~1.5:1的二氧化锰和硫酸钡粉末混合均匀,置于温度为700~1000°C的马沸炉中烧结2~10小时,冷却,研磨成粉末得到的硫酸钡和二氧化锰的烧结物粉末,所述添加剂的含量为0.1~5wt%,以电池正极的总重量计。

[0007] 作为优选,所述的硫酸钡的粒径为0.1~100um。

[0008] 本发明与现有技术相比,具有以下显著有益效果:在电池正极中添加了硫酸钡和二氧化锰的烧结物粉末做为添加剂,提高了电池的放电性能,且析气量显著减小,即提高了电池的安全性能,同时电池的高温储存性能提高。

具体实施方式

[0009] 本发明人经过广泛而深入的研究,发现向碱性电池的正极添加二氧化锰和硫酸钡

的烧结物粉末对电池的连放性能、新电及高温储存性能具有意想不到的提高效果。

[0010] 此外,本发明的电池可选用相应的负极和电解质组分,对本发明的添加剂、正极、电池说明如下。

[0011] 正极制备方法

[0012] 本发明的正极制备方法一般包括如下的步骤:

[0013] (1)将二氧化锰与所有选用的正极添加剂组分混合以形成均匀的干混合物;

[0014] (2)向均匀的干混合物中加入一定量的用于正极组合物的碱性电解质,并连续混合该混合物;

[0015] (3)压实该混合后的混合物;

[0016] (4)将压实后的混合物造粒;

[0017] (5)将混合物颗粒过筛;

[0018] (6)将混合物颗粒压制成片或罐形;

[0019] (7)将片或罐形放入适当的电池容器作为将要制造的电池的正极。

[0020] 电池的负极

[0021] 负极的主要活性成分为锌粉、氢或金属氢化物,其他元素如铁,铅或镉在某些特定用途下也可考虑使用。

[0022] 电池的电解质

[0023] 电解质水溶液的主要组分应当适应本发明的正极和负极组队。

[0024] 下面结合具体实施例对本发明做进一步地说明,单本发明不仅仅局限于以下实施例。

[0025] 实施例1

[0026] 二氧化锰和硫酸钡烧结物粉末的制备

[0027] 将粒径为10um的硫酸钡粉末和电解二氧化锰(靖西湘潭),按照质量比为1:1,在800°C的马沸炉中烧结4小时,冷却,研磨成粉末得到本发明的添加剂。

[0028] 对比实施例

[0029] 用常规方法制备正极,所述正极不添加二氧化锰和硫酸钡烧结物粉末,即浓度为0wt%,然后试制成电池。

[0030] 实施例2

[0031] 按照正极制备方法添加浓度0.1wt%、2wt%、2.5wt%、5wt%的二氧化锰和硫酸钡烧结物粉末添加剂,以正极的总重量计,得到正极,所述正极试制成电池,对比实施例不添加二氧化锰和硫酸钡烧结物粉末添加剂。

[0032] 用DM2000电池智能自动检测系统测量该电极的电性能,分别测量新制得电池的性能(以下简称新电)和经70°C高温下放置7天储存后的电性能,结果如下表1所示:

[0033] 表1BaSO₄与EMD混合烧结物添加对电性能的影响

[0034]

储存方式	添加量 (%)	1000mA 连放(min)	1.5W 脉冲(次)	250mA 间放(min)
新电	0	56.6	143	509.3
	0.1	56.3	138	518.8
	2	58.1	137	521.9
	2.5	58.4	147	517.9
	5	59.6	148	511.9
70℃7天	0	55.9	97	483.4
	0.1	58.3	98	506.2
	2	57.4	95	495.3
	2.5	58.9	98	502.2
	5	58	101	484.5

[0035] 由表1可知,加入粉末状的硫酸钡与二氧化锰的烧结物粉末对电池的电性能是有益的:当加入量为5%时,新电1000mA连放提高5.1%多,新电高温储存(70℃7天)提高5.3%多;新电1.5W脉冲提高了5次,新电高温储存(70℃7天)提高了4次;小电流放电(250mA间放)性能提高幅度较小。

[0036] 可能是由于当加入量小于2%时,加入粉末状的硫酸钡与二氧化锰的烧结物粉末的促进作用起着主导作用,以硫酸钡为主的烧结物填充在二氧化锰层间隙和粒子空隙内,有利于离子电荷的传递,使粒子之间有更好的接触,降低了二氧化锰电极的欧姆极化和电化学极化,从而提高了放电容量。但随着加入量的增加,正极中的石墨比例明显下降,从而增加了电池的内阻,减小了导电性能,大电流放电因此下降;另一方面,二氧化锰的比例也随之下降,可利用的活性物质减少,影响了小电流放电。

[0037] 当烧结物加入量为2%时对电性能有一定效果,尤其是对中等电流放电有一定效果,250mA间放,新电提高了2.5%。

[0038] 当烧结物加入量为0.1%时,小电流放电(250mA间放)提高,70℃7天高温储存性能提高了4.6%多。

[0039] 因此硫酸钡与电解锰混合烧结物合适加入量2%~5%。

[0040] 用DM2000电池智能自动检测系统测量该电极的电性能,分别测量电池内阻,结果如表2所述:

[0041] 表2正极添加不同含量BaSO₄与EMD混合烧结物对电池开压、负压和内阻的影响

[0042]

储存方式	添加量 (%)	开压 (OCV)	负压 (CCV)	内阻
新电	0	1.628	1.600	35.4
	0.1	1.629	1.599	36.6
	2	1.628	1.601	34.6
	2.5	1.629	1.601	34.6
	5	1.629	1.583	35.2
70°C7天	0	1.599	1.555	66.2
	0.1	1.596	1.554	67.6
	2	1.596	1.556	67.4
	2.5	1.597	1.554	68.4
	5	1.598	1.551	69.8

[0043] 由表2可知,硫酸钡与电解锰混合烧结物合适加入量2%~5%时,初始电内阻会减小,即提高了电池的放电性能。

[0044] 用DM2000电池智能自动检测系统测量该电极的电性能,分别测量电池70°C5天析气量和90°C30天高温漏液数量,结果如表3所述:

[0045] 表3BaSO₄与EMD混合烧结物添加对电池析气量及防漏性能的影响

[0046]

添加量%	70°C5天析气量	90°C30天防漏性能	
		检测数(节)	漏液数(节)
0	0.3	100	12
0.1	0.22	100	9
[0047]			
2	0.16	100	0
2.5	0.18	100	1
5	0.22	100	2

[0048] 由表3可知,添加BaSO₄与EMD混合烧结物以后,70°C5天析气量呈先减小后增加的趋势,当浓度为2wt%时,电池析气量最小;随着BaSO₄与EMD混合烧结物浓度的增加,电池的漏液数显著降低,当浓度为2wt%时,电池漏液数为0,显著提高电池的安全性能。