

Область изобретения

Изобретение относится к перезаряжаемым щелочным батарейкам, которые содержат диоксида марганца (MnO_2) в качестве материала положительного электрода, электролит гидроксид калия (KOH) и цинк (Zn) в качестве материала отрицательного электрода. Особенно изобретение относится к составам катода таких батареек, которые включают добавки для улучшенного предельного количества циклов и кумулятивных параметров.

Предпосылки изобретения

Хорошо известными являются первичные и вторичные (перезаряжаемые) щелочные элементы на основе диоксида марганца, и они включают положительный электрод, в котором диоксид марганца находится в качестве активного материала, отрицательный электрод, использующий в качестве активного материала цинк, водный раствор гидроксида калия в качестве электролита и сепаратор между положительным и отрицательным электродом.

Для преодоления проблем перезарядки MnO_2 положительного электрода разработали элементы, в которых разрядную емкость теплового элемента ограничили наложением ограничения на цинковый электрод. Из-за проблем с перезаряжаемостью MnO_2 катода эти элементы проявляют потери емкости при глубокой разрядке, что приводит к последующему снижению доступного времени разрядки после каждого цикла зарядки/разрядки. Пользователи, которые используют батарейки, воспринимают это как снижение пригодности и склоняются к тому, чтобы выбросить батарейку раньше времени. Возникновение потери емкости свидетельствует о том, что электрод с диоксидом марганца не является полностью реверсивным. Предприняли множество попыток для снижения эффекта потери емкости, например применяли различные добавки к положительным и отрицательным электродам.

В этом отношении ссылаются на патент Германии № 3337568, Кордеш и др., который выдан 25 апреля 1984 г. Данный патент описывает способ получения электролитического диоксида марганца, который легирован титаном. Такой легированный титаном MnO_2 , в частности, пригоден для применения в перезаряжаемых элементах диоксид марганца/цинк.

Тичер и др. в международной заявке WO 93/12551, поданной 21 декабря 1992 г., раскрывают улучшения первичных и перезаряжаемых щелочных элементов диоксида марганца, содержащих соединения бария в количестве 3-25% от материала MnO_2 положительного электрода.

Томантшгер и др. в патенте США № 5300371, выданном 5 апреля 1994 г., раскрывают перезаряжаемый щелочной элемент с диоксидом марганца с улучшенной технической характеристикой и предельным количеством циклов, который содержит органические связующие и добавленные соединения серебра и бария к положительному электроду MnO_2 .

Даниель-Ивад и др. в патенте США № 6361899 раскрывают ряд добавок к составу положительного электрода, содержащему первую добавку, которая выбрана из группы, включающей соединения бария и стронция; и вторую добавку, которая выбрана из группы, включающей соединения титана, лантана, церия, иттрия, цинка, кальция, олова и марганца.

Даниель-Ивад в патенте США № 2005/0164076 раскрывает применение гидрофобных добавок для более эффективной обработки гранул катода, содержащих гигроскопические добавки, такие как оксиды, гидроксиды или гидраты бария или стронция. Эти гигроскопические добавки ожидаемо увеличивают работоспособность элемента, на что указывает повышение кумулятивной разрядной емкости и предельного количества циклов элемента.

Хотя в вышеуказанных ссылках раскрывают множество подходов улучшения работоспособности и предельного количества циклов, перезаряжаемые щелочные элементы все еще проявляют потерю емкости и уменьшение полезной емкости при увеличении числа циклов. Особенно от средних до низких степеней разрядки при 10-15 мА/см² потеря емкости все еще очень четко выражена.

Соответственно все еще существует потребность в улучшении композиции катода перезаряжаемой щелочной батареи, которое приведет к повышению общей работоспособности батареи и предельного количества циклов.

Краткое описание изобретения

В соответствии с аспектом данного изобретения предоставлен перезаряжаемый электрохимический элемент, содержащий катод из диоксида марганца, сепаратор, анод и водный щелочной электролит, причем катод включает соединение стронция в количестве от 4,50 до 16,10% по весу катода, при этом элемент имеет индивидуальную разрядную емкость после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки, по меньшей мере 0,100 Ah/g MnO_2 .

В соответствии с другим аспектом данного изобретения предоставлен перезаряжаемый электрохимический элемент, содержащий катод из диоксида марганца, сепаратор, анод и водный щелочной электролит, причем катод включает соединение стронция в количестве от 4,50 до 16,10% по весу катода и соединение бария в ненулевом количестве, которое менее чем или равно 1,00% по весу катода.

В соответствии с еще одним аспектом данного изобретения предоставлен способ повышения кумулятивной разрядной емкости электрохимического элемента, имеющего катод из диоксида марганца, сепаратор, анод и водный щелочной электролит, причем способ включает этап, на котором добавляют соединение стронция в количестве от 4,50 до 16,10% по весу катода, стронций для повышения индивиду-

альной разрядной емкости элемента после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки.

Данное изобретение обеспечивает перезаряжаемый щелочной элемент диоксид марганца-цинк, у которого, по меньшей мере, соединение стронция находится в положительном электроде. Элементы по данному изобретению преимущественно проявляют высокую разрядную емкость на начальном разряде и большое предельное количество циклов (увеличенное число циклов разрядки/зарядки) со сниженной потерей емкости после очередных циклов зарядки/разрядки. Пользователи отметили увеличение пригодного времени разрядки батарейки. У батареек по данному изобретению ожидаемая и преимущественная индивидуальная разрядная емкость после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки по меньшей мере 0,100 Ah/gMnO₂.

В одном варианте осуществления данное изобретение предоставляет элемент, содержащий катод из диоксида марганца, который включает соединение на основе стронция и необязательно соединение на основе бария. Такое соединение бария и/или стронция может находиться в форме оксидов или гидроксидов и/или их гидратов. Эффект соединения на основе бария и/или на основе стронция усиливают дополнительным добавлением соединения кальция, содержащего оксиды, гидроксиды или жирные кислоты кальция, такие как стеарат кальция. Соединение кальция может быть обеспечено отдельно или вместе с соединением для усиления переработки катализатора, например, с соединением полиэтилена, таким как Coathylene™.

Соединения могут находиться в общем количестве от приблизительно 4,5 до приблизительно 20,0% по весу катода, предпочтительно от приблизительно 5,5 до приблизительно 17,5% по весу катода, более предпочтительно от приблизительно 7,15 до приблизительно 17,5% по весу катода, еще более предпочтительно от приблизительно 7,15 до приблизительно 9,75% по весу катода.

Соединение стронция может находиться в количестве от 4,50 до приблизительно 16,10% по весу катода, предпочтительно от приблизительно 5,0 до приблизительно 13,60% по весу катода, более предпочтительно от приблизительно 5,75 до приблизительно 11,85% по весу катода, еще более предпочтительно от приблизительно 5,75 до приблизительно 8,35% по весу катода, еще более предпочтительно от приблизительно 5,75 до приблизительно 6,75% по весу катода. Соединение стронция предпочтительно находится в виде оксида стронция или гидроксида стронция, включая гидраты оксида стронция или гидроксида стронция.

Соединение бария может находиться в ненулевом количестве, которое менее чем 1,0% по весу катода. Соединение бария может находиться в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,0% по весу катода. Соединение бария может находиться в количестве от приблизительно 0,5 до приблизительно 1,0% по весу катода. Соединение бария может находиться в количестве от приблизительно 0,75 до приблизительно 1,0% по весу катода. Соединение бария предпочтительно находится в количестве приблизительно 1,0% по весу катода. Соединение бария, когда присутствует, предпочтительно представлено в качестве оксида бария или гидроксида бария, включая гидраты оксида бария или гидроксида бария.

Соединение кальция, когда присутствует, может быть представлено в виде оксида кальция, гидроксида кальция или жирной кислоты кальция. Соединение кальция находится предпочтительно в ненулевом количестве, которое менее чем 5% по весу катода, более предпочтительно от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,25% по весу катода, еще более предпочтительно от приблизительно 0,25 до приблизительно 1,25% по весу катода, еще более предпочтительно от приблизительно 0,25 до приблизительно 0,4% по весу катода. В одном варианте осуществления соединение кальция находится в виде оксида кальция в количестве от 0,1 до приблизительно 0,5% по весу катода, предпочтительно от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,3% по весу катода, более предпочтительно приблизительно 0,25% по весу катода.

В данном варианте осуществления оксид кальция предпочтительно сопровождается соединением для усиления технологических характеристик катода, которое предпочтительно является соединением полиэтилена, которым более предпочтительно является Coathylene™. Это соединение для усиления технологических характеристик катода предпочтительно находится в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,2% по весу катода, более предпочтительно в количестве приблизительно 0,15% по весу катода.

В другом предпочтительном варианте осуществления соединение кальция находится в виде стеарата кальция в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,75% по весу катода, предпочтительно от приблизительно 0,25 до приблизительно 0,5% по весу катода, более предпочтительно приблизительно 0,4% по весу катода. В данном варианте осуществления соединение кальция предпочтительно не сопровождается соединением полиэтилена для усиления технологичности катода, так как сам по себе стеарат кальция может выполнять эту функцию.

Катод из диоксида марганца элемента может включать от 0,1 до 5% катализатора для рекомбинации водорода. Такой катализатор может включать серебро, оксиды серебра или другие известные соединения серебра, предпочтительно соединения серебра с элементами I группы. Альтернативно, катализатор для рекомбинации водорода может включать гидриды металлов, например Ti₂Ni.

Индивидуальная разрядная емкость элемента после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки может быть по меньшей мере 0,100 Ah/gMnO₂, предпочтительно по меньшей мере 0,104 Ah/gMnO₂, более предпочтительно по меньшей мере 0,114 Ah/gMnO₂, еще более предпочтительно по меньшей мере 0,121 Ah/gMnO₂. Кумулятивная разрядная емкость элемента после 50 циклов глубокой разрядки/зарядки может быть по меньшей мере 41,00 Ah, предпочтительно по меньшей мере 49,00 Ah, более предпочтительно по меньшей мере 52,00 Ah, еще более предпочтительно по меньшей мере 53,00 Ah.

Соответствующие конструкции элемента, обеспечивающие отрицательные и положительные электроды, соответственно соединены с отрицательными и положительными выводами элемента и разделены соответствующим сепаратором, могут быть выполнены в катушечных элементах, элементах со спиральной навивкой, плоских элементах и дисковых или круглых плоских элементах.

Краткое описание чертежей

Эти и другие признаки изобретения будут более понятны благодаря следующему подробному описанию со ссылками на прилагаемую фигуру, на которой представлен поперечный разрез элемента по одному варианту осуществления данного изобретения.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

На фигуре показан поперечный вертикальный разрез щелочного перезаряжаемого элемента 10. Элемент содержит следующие основные элементы: стальную оболочку 12, определяющую цилиндрическое внутреннее пространство, катод 14, образованный множеством пустых цилиндрических гранул 16, спрессованных в оболочке, цинковый анод 18, который выполнен из анодного геля и расположен в пустой внутренней части катода 14, и цилиндрический сепаратор 20, отделяющий анод 18 от катода 14. Ионная электропроводность в аноде и катоде и между ними обеспечена присутствием электролита гидроксида калия, добавленного в элемент в predetermined количестве.

Оболочка 12 сомкнута в нижней части и имеет центральный круглый выступ 22, который служит в качестве положительного вывода. Верхний конец оболочки 12 герметизировали устройством герметизации элемента, которое содержит крышку анода 24, выполненную из тонкого металлического листа, токо-съемник 26 (в области техники иногда встречается как "гвоздь"), который присоединен к крышке анода 24 и проникает глубоко в анодный гель для обеспечения электрического контакта с анодом, и пластиковую верхнюю часть 28, электрически изолирующую крышку анода 24 от оболочки 12 и отделяющую пространства, заполненные газом, которые образованы за пределами структур катода и анода соответственно.

Сепаратор 20 помещен между положительным и отрицательным электродами. Сепаратор 20 механически отделяет анод от катода и служит емкостью электролита. Сепаратор 20 вообще является составной гибкой структурой, которая непроницаема для дендритов цинка, но проницаема для ионов и может быть проницаема для прохождения газов, таких как водород или кислород, которые получены в пределах элемента при условиях избыточной зарядки, ожидания или избыточной разрядки. Сепаратор 20 включает два слоистых слоя: внутренний абсорбционный слой 30, изготовленный из листа волокнистого материала, который смачивается электролитом, и внешний, проницаемый для ионов слой 32, который типично является мембраной, непроницаемой для дендритов и небольших частиц. Абсорбционный слой 30 может быть изготовлен, например, из волокон целлюлозы, Rayon™, полиамида, полипропилена или поливинилового спирта. Предпочтительным материалом для абсорбционного слоя 30 является нетканый полиамид, такой как Freudenberg grade FS2213. Проницаемый для ионов слой 32 изготовлен, например, из целлюлозы, Cellophane™, радиационно-сшитого полиэтилена, полипропилена или подобного. Проницаемый для ионов слой 32 предпочтительно представляет собой относительно тонкую мембрану Cellophane™.

Нижнюю часть элемента герметизировали, используя изоляционную шайбу 33, как показано на фигуре, которая помещена на границе с нижней частью оболочки 12 перед введением гранул катода 16. После этого ввели слоистый сепаратор 20, так что его нижний край примыкает к изоляционной шайбе 33. Зону контакта между нижней частью сепаратора 20 и шайбой 33 герметизировали, используя заданное количество герметика с термопластическими свойствами. Пригодные герметики могут включать эпоксиды, плавкие адгезивы, битум или подобные материалы. Герметик применяли, используя соответствующий горячий инструмент, глубоко введенный внутрь цилиндрической полости катода, и распределяли заданное количество герметика по зоне контакта. После затвердевания герметик обычно принимает вогнутый профиль с небольшой глубиной и шириной, как отображено позицией 34 на фигуре.

Будет принято во внимание, что точная конфигурация сепаратора 20 и герметизация его дна не являются решающими в данном изобретении. Другие примеры герметизирующих материалов и способы обеспечены в патенте США № 5272020, который включен настоящей ссылкой в данное описание.

Пригодные активные материалы в элементах, в которых применяют оксиды марганца в качестве материала катода, включают электролитически или химически синтезированный диоксид марганца, который типично содержит более 90% четырехвалентного марганца и незначительные количества низковалентных оксидов. Порошок диоксида марганца смешивают вместе с любыми добавками для образования материала катода способом, который описан в патенте США № 5300371, включенном в данное описание.

ссылкой. В зависимости от природы элемента, положительный электрод прессовали в гранулы и ввели в оболочку, необязательно с последующей допрессовкой. Альтернативно, положительный электрод может быть экструдирован непосредственно в оболочку или может быть листовым или отлитым как плоский положительный электрод для применения в элементах с плоской пластиной и дисковых или круглых плоских элементах.

Отрицательный цинковый электрод включает порошкообразный металлический цинк или цинковые сплавы и необязательно оксид цинка вместе с подходящим гелеобразующим агентом, таким как карбоксиметилцеллюлоза, полиакриловая кислота, крахмалы и их производные. Подвижность цинката в пределах элемента может быть снижена применением добавок к смеси отрицательного электрода, например 1-30% соединений марганца, бария и кальция, типично их оксидов или их гидроксидов или их смесей, как описано в патенте США № 5300371.

Электролитом является водный щелочной раствор гидроксида калия с обычной нормальностью 4-12н. Электролит может содержать добавки, такие как растворенный оксид цинка ZnO, для того чтобы снизить газообразование активного цинка в пределах отрицательного электрода и для того чтобы пропустить избыточный электрический заряд элемента без его повреждения. Кроме того, ZnO может быть необязательно включенным в элемент как запасная масса.

Как обсуждалось выше, было обнаружено, что различные добавки к материалу катода снижают потерю емкости в перезаряжаемых элементах и увеличивают предельное количество циклов и, таким образом, увеличивают кумулятивную разрядную емкость. Испытуемые добавки состоят из соединений бария, стронция и кальция в диапазоне от 0,1 до 20,0% по весу катода. Соединения бария, стронция и кальция в элементе предпочтительно находятся в таких формах, как гидроксиды, оксиды и/или их гидраты.

Количество различных добавочных соединений будет изменяться в зависимости от размера элемента. Например, элемент с размером "D" с более толстым слоем электрода будет требовать большего добавления добавок, чем элемент с размером "AA". Как правило, количество добавки должно быть увеличено, поскольку функция процентного содержания увеличивает толщину слоя электрода катода. Например, при толщине слоя электрода катода 4 мм будет необходимо двойное количество добавки, чем при толщине слоя электрода катода 2 мм.

Элементы по данному изобретению могут включать множество других добавок для усиления электропроводности и конструктивной целостности положительного электрода из диоксида марганца или для усиления рекомбинации водорода на электроде. Пригодные примеры таких добавок обеспечены в заявке на патент США № 2005/0164076, которая включена в данное описание ссылкой, и в патенте США № 5300371. Например, электрод из диоксида марганца может включать по меньшей мере одну добавку, включающую графит, углеродную сажу, неорганические связующие, органические связующие (например, Coathylene™), и/или по меньшей мере одну добавку, включающую оксид серебра (I).

Следующие примеры помогут специалистам в данной области лучше понять изобретение и его принципы и преимущества. Предполагается, что данные примеры являются иллюстративными примерами изобретения и не ограничивают его объем.

Пример 1.

Перезаряжаемые щелочные элементы размера AA получили, как описано в патенте США № 5300371 и вышеупомянутом описании, за исключением того, что различные добавки будут объединены с материалом положительного электрода. В этом примере четыре формуляции катода известного уровня техники сравнивают с пятью группами сравнительного исследования по данному изобретению.

Добавки для исследуемых элементов известного уровня техники включают BaSO₄ и комбинации BaSO₄/CaO, как определено в табл. 1a. Известный уровень техники 1 был выбран как типичная формуляция для перезаряжаемых щелочных элементов, что сейчас обычно продают на рынке, и основан на известном уровне техники международной заявки WO 93/12551, автор Тичер и др. Лучшей общей формулой AA, как показано в табл. 3, является 5% BaSO₄, который выбран для известного уровня техники 1. Примеры 2 и 3 известного уровня техники основаны на известном патенте US № 6361899, автор Данинел-Ивад и др., в котором раскрывают два дополнительных подхода для лучшей технической характеристики. Формуляцию известного уровня техники 2 примера смоделировали из примера 3 патента '899, применяя BaSO₄ как первую добавку и CaO как вторую добавку. Чтобы выразить все примеры формуляции соответствующим образом в данной настоящей спецификации, выражение "вес.% добавленного к EMD" примера 3 в патенте '899 преобразовали в "вес.% добавленного к катоду". Чтобы это сделать, нужно математически определить содержание EMD формуляции примера 3. Специалистам в данной области техники известно определение содержания EMD и было рассчитано в примере 3 около 79,5%. При этом содержание EMD, вес.% добавленного к катоду, рассчитывают следующим образом:

$$\text{вес.\% добавленного к катоду} = \text{вес.\% добавленного к EMD} \times 0,795.$$

Таким образом, вес.% добавленного к катоду в примере 3 патента '899 был равен 5 вес.% BaSO₄ и 1 вес.% CaO. Эти уровни добавок применяли для известного уровня техники 2. Известный уровень техники 3 примера применяет более высокие количества BaSO₄ и более низкие количества CaO для имитации тех же полных уровней добавок, что в исследованиях № 4, № 5 и № 9 данного изобретения. Извест-

ный уровень техники 4 снова основан на WO 93/12551, автор Тичер и др. Лучшие результаты 10-Ом теста для размера АА элемента были достигнуты с добавлением 15% BaSO₄ в течение испытания в 30 циклов. Таким образом, для известного уровня техники 4 выбрали 15% уровень BaSO₄.

Группы сравнительного исследования включали смесь гидрата бария (Ba(OH)₂·8H₂O), гидрата стронция (Sr(OH)₂·8H₂O) и оксида кальция (CaO) в количествах, показанных в табл. 1а. Группы сравнительного анализа, содержащие добавку гидрата бария или стронция, также содержат добавку 0,15% Coathylene® HA 1681 для улучшенной прессуемости гранул катода, как описано в заявке на патент США № 2005/0164076. Во всех случаях добавки некоторым образом заменяли часть активного материала электролитического диоксида марганца (EMD) так, что объем всех материалов элемента поддерживался на постоянном уровне и емкость анода также поддерживалась на постоянном уровне. В результате теоретическую емкость катода "один электрон" (308 mAh/gMnO₂) снизили с повышением добавочного содержания, и баланс емкости от емкости анода к емкости катода (баланс = анод Ah/катод Ah) соответственно увеличивался, как показано в табл. 1а.

Различные наборы исследуемых элементов каждой из групп были циклично исследованы непрерывной разрядкой элемента на балластном резисторе 10 Ом с предельным напряжением разрядки 0,9 В, с последующей 12-часовой перезарядкой до 1,75 В, что завершает один полный цикл глубокой разрядки/зарядки. Нагрузка в 10 Ом показывает среднюю величину силы тока при разрядке 90-150 или приблизительно 10-15 мА/см² и более всего предрасполагает к потере емкости в перезаряжаемых щелочных элементах. Нужно отметить, что этот 12-часовой режим перезарядки 1,75 В почти воспроизводит технологические характеристики, которые могут быть достигнуты при помощи нового алгоритма зарядки, который описан в заявке на патент США № 2005/0164076. Исследуемые элементы исследовали, выполняя более 50 таких циклов глубокой разрядки/зарядки.

Табл. 1а содержит композицию добавок катодов примера 1 и в табл. 1b показана средняя разрядная емкость исследуемых элементов при 25- и 50-м разряде, так же как и кумулятивная емкость, полученная при 25 и 50 циклах. Термин кумулятивная емкость означает сумму всех индивидуальных емкостей разряда по исследованному числу циклов. Полученные данные представляют среднее число 4 элементов на исследование в каждой группе.

Таблица 1а

Композиция добавок для катодов в примере 1

№ группы	Катод		Анод	баланс	Композиция добавок						
	Ah	g MnO ₂			BaSO ₄	B8W	S8W	CaO	CoA	CaSt	Всего
Уровень техники 1	2,43	7,88	2,31	95%	5,00%	0%	0%	0%	0%	0%	5,00%
Уровень техники 2	2,43	7,88	2,31	95%	5,00%	0%	0%	1,00%	0%	0%	6,00%
Уровень техники 3	2,36	7,66	2,31	98%	7,15%	0%	0%	0,25%	0%	0%	7,40%
Уровень техники 4	2,19	7,10	2,31	106%	15,00%	0%	0%	0%	0%	0%	15,00%
Исследование № 1	2,33	7,58	2,31	99%	0%	6,75%	0%	0,25%	0,15%	0%	7,15%
Исследование № 2	2,34	7,58	2,31	99%	0%	1,00%	5,75%	0,25%	0,15%	0%	7,15%
Исследование № 3	2,29	7,42	2,31	101%	0%	0%	7,15%	0%	0,15%	0%	7,30%
Исследование № 4	2,29	7,44	2,31	101%	0%	1,00%	6,00%	0,25%	0,15%	0%	7,40%
Исследование № 5	2,29	7,42	2,31	101%	0%	1,00%	6,25%	0%	0,15%	0%	7,40%

Пояснение:

BaSO₄ = сульфат бария; B8W = гидрат бария (Ba(OH)₂·8H₂O); S8W = гидрат стронция (Sr(OH)₂·8H₂O); CaO = оксид кальция; CoA = Coathylene® HA1681; CaSt = стеарат кальция (Ca[CH₃(CH₂)₁₆CO₂]₂).

Таблица 1b

Циклические параметры 50 циклов глубокой разрядки/зарядки

№ группы	Емкости в Ah					% изменения по сравнению с известным уровнем техники 1				
	сус1	сус25	сус25cum	сус50	сус50cum	сус1	сус25	сус25cum	сус50	сус50cum
Уровень техники 1	1,76	0,63	23,71	0,42	35,62	0%	0%	0%	0%	0%
Уровень техники 2	1,65	0,68	22,43	0,61	38,18	-7%	8%	-5%	44%	7%
Уровень техники 3	1,72	0,76	25,01	0,47	40,36	-3%	22%	5%	10%	13%
Уровень техники 4	1,62	0,67	23,39	0,60	38,90	-8%	8%	-1%	43%	9%
Исследование № 1	1,78	0,86	30,34	0,75	49,62	1%	38%	28%	77%	39%
Исследование № 2	1,76	1,05	30,05	0,89	53,63	0%	68%	27%	110%	51%
Исследование № 3	1,71	1,05	30,60	0,73	52,27	-3%	67%	29%	72%	47%
Исследование № 4	1,68	1,00	30,78	0,91	53,71	-5%	59%	30%	115%	51%
Исследование № 5	1,70	1,04	29,87	0,85	53,50	-3%	67%	26%	101%	50%

Пояснение:

сус1 = 1 цикл; сус25 = 25 цикл; сус50 = 50 цикл; сус25cum = кумулятивная емкость 25 циклов; сус50cum = кумулятивная емкость 50 циклов.

Как видно из табл. 1a и 1b, элементы сравнительного исследования № 1-5 в значительной мере превосходят элементы, сделанные по известному уровню техники. Индивидуальный цикл 25 разрядной емкости был на 68% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 46% больше, чем лучший известный уровень техники. Кумулятивная после 25 циклов, общая рабочая емкость была на 30% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 25% больше, чем лучший известный уровень техники. Индивидуальный цикл 50-разрядной емкости был на 115% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 71% больше, чем лучший известный уровень техники. Кумулятивная после 50 циклов, общая рабочая емкость была на 51% больше, чем контрольный известный уровень техники 1 и на 38% больше, чем лучший известный уровень техники.

Катод исследования № 3, который содержит только соединения стронция (в формуляции нет соединений бария или кальция), функционирует намного лучше групп известного уровня техники № 2 и 3, несмотря на изложенное в патенте США № 6361899, в котором требуется применение второй добавки, выбранной из группы, состоящей из соединений титана, лантана, церия, иттрия, цинка, кальция, олова, марганца для улучшенных технических характеристик.

Катод исследования № 5, который содержит только смесь соединения стронция и бария, в формуляции нет соединения кальция, функционирует немного хуже, чем исследование № 4 с соединением кальция в формуляции, но функционирует лучше, чем исследование № 1 со смесью соединения бария и кальция, в которой вообще не содержится соединение стронция. Исследование № 2 катода, который содержит только смесь соединения бария, стронция и кальция, показывает лучшие технические характеристики, чем исследование № 1 только с соединением бария и кальция. В результате присутствие стронция намного важнее для лучших технических характеристик, чем соединений бария или кальция или их смесей.

Пример 2.

Были получены перезаряжаемые щелочные элементы размера АА и исследовались подобно тому, как описано в примере 1, за исключением того, что полный диапазон добавок был увеличен до 7,9 и 9,75%, как показано в табл. 2а.

В табл. 2b показана средняя разрядная емкость исследуемых элементов при 25- и 50-м разряде, так же как и кумулятивная емкость, полученная при 25 и 50 циклах. Термин кумулятивная емкость означает сумму всех индивидуальных емкостей разряда по исследованному числу циклов. Полученные данные представляют среднее число 4 элементов на исследование в каждой группе.

Таблица 2а

Композиция добавок для катодов в примере 2

№ группы	Катод		Анод		Баланс	Композиция добавок					
	Ah	g MnO ₂	Ah			BaSO ₄	B8W	S8W	CaO	CoA	CaSt
Уровень техники 1	2,43	7,88	2,31	95%		5,00%	0%	0%	0%	0%	0%
Уровень техники 2	2,43	7,88	2,31	95%		5,00%	0%	0%	1,00%	0%	0%
Уровень техники 3	2,36	7,66	2,31	98%		7,15%	0%	0%	0,25%	0%	0%
Уровень техники 4	2,19	7,10	2,31	106%		15,00%	0%	0%	0%	0%	0%
Исследование № 6	2,27	7,36	2,31	102%		0%	1,00%	6,50%	0,25%	0,15%	0%
Исследование № 7	2,26	7,34	2,31	102%		0%	1,00%	6,75%	0%	0,15%	0%
Исследование № 8	2,27	7,37	2,31	102%		0%	9,50%	0%	0,25%	0%	0%

Пояснение:

BaSO₄ = сульфат бария; B8W = гидрат бария (Ba(OH)₂·8H₂O); S8W = гидрат стронция (Sr(OH)₂·8H₂O); CaO = оксид кальция; CoA = Coathylene® HA1681; CaSt = стеарат кальция (Ca[CH₃(CH₂)₁₆CO₂]₂).

Таблица 2b

Циклические параметры более 50 циклов глубокой разрядки/зарядки

№ группы	Емкости в Ah					% изменения по сравнению с известным уровнем техники 1				
	cyc1	cyc25	cyc25cum	cyc50	cyc50cum	cyc1	cyc25	cyc25cum	cyc50	cyc50cum
Уровень техники 1	1,76	0,63	23,71	0,42	35,62	0%	0%	0%	0%	0%
Уровень техники 2	1,65	0,68	22,43	0,61	38,18	-7%	8%	-5%	44%	7%
Уровень техники 3	1,72	0,76	25,01	0,47	40,36	-3%	22%	5%	10%	13%
Уровень техники 4	1,62	0,67	23,39	0,60	38,90	-8%	8%	-1%	43%	9%
Исследование № 6	1,70	1,11	29,75	0,88	54,29	-4%	77%	25%	109%	52%
Исследование № 7	1,71	1,03	31,24	0,80	53,21	-3%	64%	32%	88%	49%
Исследование № 8	1,58	1,08	31,63	0,76	53,29	-10%	73%	33%	79%	50%

Пояснение:

cyc1 = 1 цикл; cyc25 = 25 цикл; cyc50 = 50 цикл; cyc25cum = кумулятивная емкость 25 циклов; cyc50cum = кумулятивная емкость 50 циклов.

Как видно из табл. 2а и 2b, даже притом, что уровень добавок увеличен, элементы сравнительного исследования № 6-8 в значительной мере превосходили элементы, сделанные по известному уровню техники. Индивидуальный цикл 25-разрядной емкости был на 77% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 55% больше, чем лучший известный уровень техники.

Кумулятивная после 25 циклов, общая рабочая емкость была на 33% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 28% больше, чем лучший известный уровень техники. Индивидуальный цикл 50-разрядной емкости был на 109% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 65% больше, чем лучший известный уровень техники. Кумулятивная после 50 циклов, общая рабочая емкость была на 52% больше, чем контрольный известный уровень техники 1, и на 39% больше, чем лучший известный уровень техники.

Пример 3.

Так как все уровни добавок в примере 1 и 2 проявили улучшенные технические характеристики над известным уровнем техники, перезаряжаемые щелочные элементы размера АА были получены и исследованы подобно тому, как описано в примере 1, за исключением того, что полный диапазон добавок был дополнительно увеличен от 7,4 до 20%, как показано в табл. 3а. В данных сериях исследования вместо Coathylene™ применяли стеарат кальция для улучшенной прессуемости гранулы катода, как описано в заявке на патент США №2005/0164076.

Таблица 3а

Композиция добавок для катодов в примере 3

№ группы	Катод		Анод	Баланс	Композиция добавок						
	Ah	g MnO ₂			BaSO ₄	B8W	S8W	CaO	CoA	CaSt	Всего
Уровень техники 1	2,43	7,88	2,31	95%	5,00%	0%	0%	0%	0%	0%	5,00%
Уровень техники 2	2,43	7,88	2,31	95%	5,00%	0%	0%	1,00%	0%	0%	6,00%
Уровень техники 3	2,36	7,66	2,31	98%	7,15%	0%	0%	0,25%	0%	0%	7,40%
Уровень техники 4	2,19	7,10	2,31	106%	15,00%	0%	0%	0%	0%	0%	15,00%
Исследование № 9	2,28	7,39	2,31	101%	0%	1,00%	6,00%	0%	0%	0,40%	7,40%
Исследование № 10	2,25	7,31	2,31	103%	0%	1,00%	6,50%	0%	0%	0,40%	7,90%
Исследование № 11	2,16	7,01	2,31	107%	0%	1,00%	8,35%	0%	0%	0,40%	9,75%
Исследование № 12	2,04	6,62	2,31	113%	0%	1,00%	10,85%	0%	0%	0,40%	12,25%
Исследование № 13	2,04	6,61	2,31	114%	0%	0%	11,85%	0%	0%	0,40%	12,25%
Исследование № 14	1,92	6,22	2,31	121%	0%	1,00%	13,60%	0%	0%	0,40%	15,00%
Исследование № 15	1,81	5,87	2,31	128%	0%	1,00%	16,10%	0%	0%	0,40%	17,50%
Исследование № 16	1,71	5,54	2,31	135%	0%	1,00%	18,60%	0%	0%	0,40%	20,00%

Пояснение:

BaSO₄ = сульфат бария; B8W = гидрат бария (Ba(OH)₂·8H₂O); S8W = гидрат стронция (Sr(OH)₂·8H₂O); CaO = оксид кальция; CoA = Coathylene® HA1681; CaSt = стеарат кальция (Ca[CH₃(CH₂)₁₆CO₂]₂).

Как видно из табл. 3а, при повышении уровней добавок емкость катода уменьшается соответственно, в то время как емкость анода остается постоянной. Это приводит к повышенному балансу элемента. По сравнению с элементами известного уровня техники 1 исследование № 9 имеет на 6% меньшую емкость, исследование № 10 имеет на 7% меньшую, исследование № 11 имеет на 11% меньшую, исследование № 12 и 13 имеют на 16% меньшую, исследование № 14 имеет на 21% меньшую, исследование № 15 имеет на 26% меньшую и исследование № 16 имеет на 30% меньшую емкость катода.

В табл. 3б показана средняя разрядная емкость исследуемых элементов при 1-, 25- и 50-м разряде, так же как и кумулятивная емкость, полученная при 25 и 50 циклах. Термин кумулятивная емкость означает сумму всех индивидуальных емкостей разряда по исследованному числу циклов. Полученные данные представляют среднее число 4 элементов на исследование в каждой группе.

Как видно из табл. 3б, первый цикл разрядной емкости более или менее следует в направлении теоретических емкостей катода. Вдобавок, более низкие теоретические емкости катода приводят к понижению емкостей первого разряда.

Таблица 3б

Циклические параметры более 50 циклов глубокой разрядки/зарядки

№ группы	Емкости в Ah					% изменения по сравнению с известным уровнем техники 1				
	сус1	сус25	сус25сум	сус50	сус50сум	сус1	сус25	сус25сум	сус50	сус50сум
Уровень техники 1	1,76	0,63	23,71	0,42	35,62	0%	0%	0%	0%	0%
Уровень техники 2	1,65	0,68	22,43	0,61	38,18	-7%	8%	-5%	44%	7%
Уровень техники 3	1,72	0,76	25,01	0,47	40,36	-3%	22%	5%	10%	13%
Уровень техники 4	1,62	0,67	23,39	0,60	38,90	-8%	8%	-1%	43%	9%
Исследование № 9	1,73	1,06	30,92	0,84	54,97	-2%	69%	30%	99%	54%
Исследование № 10	1,67	1,08	31,06	0,88	55,31	-5%	72%	31%	109%	55%
Исследование № 11	1,62	1,01	27,70	0,89	49,09	-8%	61%	17%	111%	38%
Исследование № 12	1,51	0,83	23,67	0,72	42,99	-14%	33%	0%	70%	21%
Исследование № 13	1,49	0,87	24,45	0,76	44,81	-16%	40%	3%	80%	26%
Исследование № 14	1,42	0,76	22,16	0,66	40,22	-19%	22%	-7%	57%	13%
Исследование № 15	1,33	0,70	19,97	0,61	36,20	-25%	12%	-16%	45%	2%
Исследование № 16	1,23	0,63	18,23	0,56	32,85	-30%	0%	-23%	33%	-8%

Пояснение:

сус1 = 1 цикл; сус25 = 25 цикл; сус50 = 50 цикл; сус25сум = кумулятивная емкость 25 циклов; сус50сум = кумулятивная емкость 50 циклов.

Тем не менее, поскольку число циклов возрастает, сцепили группы исследования с более низкой начальной емкостью и обеспечили увеличенные технологические характеристики. Например, по сравнению с контрольным известным уровнем техники 1 исследование № 14 показало на емкость на 19% ниже в цикле 1, но уже на 22% больше емкости в цикле 25 и на 57% больше в цикле 50. Кумулятивная емкость исследования № 14 все еще на 7% ниже, чем уровень техники 1 по состоянию после 25 циклов, но на 13% больше после 50 циклов. Учитывая тот факт, что полученные емкости приблизительно на 20% меньше теоретической емкости катода, эффективность применения этих катодов намного лучше и потеря емкости намного ниже. Свойство низкой потери емкости высоких уровней добавок преимущественно применяют в конструкциях элементов, где не требуется высокая начальная емкость, однако более предпочтительной является низкая потеря емкости.

В то время как характеристики потери емкости все еще остаются очень хорошими для исследований № 15 и 16 и емкость при 50 цикле больше контрольного известного уровня техники 1, было обнаружено, что после 50 циклов кумулятивно отсутствуют преимущества в общей рабочей емкости. Таким образом, обнаружили верхний предел для общих добавок 17,5%.

В табл. 3с показана более низкая потеря емкости исследуемых групп с более высокими уровнями добавок. Емкости разряда преобразовали в показатели емкости на каждый грамм активного MnO_2 (Ah/gMnO_2). Благодаря такому представлению учитывается, что различные группы исследования имеют различные емкости MnO_2 , следовательно, можно увидеть, что первый цикл разрядной емкости более или менее эквивалентный. Тем не менее, в процессе протекания циклической работы, нормированная емкость на грамм активного MnO_2 всех исследуемых групп становится намного лучше, чем у любого контрольного известного уровня техники.

Таблица 3с

Нормированные циклические параметры более 50 циклов глубокой разрядки/зарядки

№ группы	Емкости в Ah/gMnO ₂					% изменения по сравнению с известным уровнем техники 1				
	сус1	сус25	сус25cum	сус50	сус50cum	сус1	сус25	сус25cum	сус50	сус50cum
Уровень техники 1	0,224	0,079	3,01	0,054	4,52	0%	0%	0%	0%	0%
Уровень техники 2	0,209	0,086	2,85	0,077	4,84	-7%	8%	-5%	44%	7%
Уровень техники 3	0,224	0,100	3,27	0,061	5,27	0%	26%	9%	14%	17%
Уровень техники 4	0,228	0,095	3,29	0,085	5,48	2%	19%	9%	58%	21%
Исследование № 9	0,233	0,143	4,18	0,114	7,43	4%	80%	39%	112%	65%
Исследование № 10	0,229	0,148	4,25	0,121	7,57	2%	86%	41%	125%	67%
Исследование № 11	0,230	0,144	3,95	0,127	7,00	3%	81%	31%	137%	55%
Исследование № 12	0,228	0,125	3,57	0,109	6,49	2%	58%	19%	102%	44%
Исследование № 13	0,226	0,132	3,70	0,116	6,78	1%	67%	23%	115%	50%
Исследование № 14	0,229	0,123	3,56	0,107	6,47	2%	55%	18%	99%	43%
Исследование № 15	0,226	0,119	3,40	0,104	6,17	1%	50%	13%	95%	37%
Исследование № 16	0,222	0,114	3,29	0,101	5,93	-1%	43%	9%	89%	31%

Пояснение:

сус1 = 1 цикл; сус25 = 25 цикл; сус50 = 50 цикл; сус25cum = кумулятивная емкость 25 циклов; сус50cum = кумулятивная емкость 50 циклов.

Исследования № 12 и 13 катода сравнивают смесь соединения стронция, бария, кальция со смесью соединения стронция, кальция, не содержащей соединения бария, при 12,25% полном уровне добавок. На этом высоком уровне добавок исследование № 13 без бария в формуляции показало лучшие технические характеристики при более 50 циклах, чем исследование № 14 с соединением бария. Это показывает, что для лучших технических характеристик нужны высокие уровни добавок без добавления соединения бария.

Хотя в табл. 3с очень четко иллюстрируется, что все формуляции исследований № 9-16 проявляют намного лучшую эффективность, основываясь на конкретной массе MnO₂, причем начиная с суммарных уровней добавок 20% абсолютные значения емкости (обеспечено в табл. 3b) будут ниже, чем в формуляциях лучшего известного уровня техники. Дополнительное добавление добавок, следовательно, не обеспечивает никаких практических выгод за пределами этой точки.

Из вышеизложенного будет видно, что данное изобретение хорошо подходит для достижения всех целей и объектов, которые изложены выше вместе с другими преимуществами, которые очевидны и которые свойственны структуре.

Будет понятно, что определенные признаки и субкомбинации являются используемыми и могут быть применимы без ссылки на другие признаки и субкомбинации. Это рассмотрено при помощи и в формуле данного изобретения.

Так как много возможных вариантов осуществления могут происходить из изобретения без отклонения от его объема, будет понятно, что весь предмет обсуждения, изложенный в данном описании или показанный в сопровождающемся чертеже, должен интерпретироваться как иллюстративный и в не ограничивающем смысле. Вариации вышеизложенных вариантов осуществления будут очевидны специалистам данной области и предназначены изобретателем, чтобы охватывать следующие пункты формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Перезаряжаемый электрохимический элемент, включающий катод из диоксида марганца, сепаратор, анод и водный щелочной электролит, причем катод содержит соединение стронция, которое состоит из оксида стронция, гидроксида стронция или его гидратов в количестве от 4,50 до 16,10% по весу катода, и соединение бария, которое состоит из оксида бария, гидроксида бария или его гидратов, находится в ненулевом количестве, которое менее чем 1,0% по весу катода, причем элемент имеет индивидуальную разрядную емкость после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки по меньшей мере 0,100 Ah/gMnO₂.

2. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что элемент имеет индивидуальную разрядную емкость после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки по меньшей мере 0,104 Ah/gMnO₂.

3. Электрохимический элемент по п.2, отличающийся тем, что элемент имеет индивидуальную разрядную емкость после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки по меньшей мере 0,114 Ah/gMnO₂.

4. Электрохимический элемент по п.3, отличающийся тем, что элемент имеет индивидуальную разрядную емкость после 50 циклов глубокой разрядки-зарядки по меньшей мере 0,121 Ah/gMnO₂.

5. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что катод дополнительно содержит соединение кальция, что выбрано из группы, состоящей из оксида кальция, гидроксида кальция и стеарата кальция.

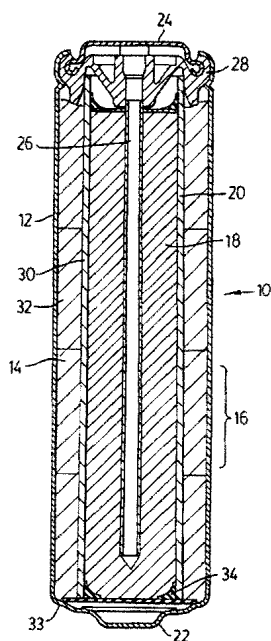
6. Электрохимический элемент по п.5, отличающийся тем, что соединением кальция является оксид кальция, что находится в количестве от 0,1 до 0,5% по весу катода и в сопровождении соединения полиэтилена в количестве от 0,1 до 0,2% по весу катода.

7. Электрохимический элемент по п.5, отличающийся тем, что соединение кальция находится в количестве от 0,25 до 1,25% по весу катода.

8. Электрохимический элемент по п.7, отличающийся тем, что соединение кальция представляет собой стеарат кальция и находится в количестве от 0,25 до 0,5% по весу катода.

9. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что соединение стронция находится в количестве от 5,75 до 11,85% по весу катода.

10. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что катод дополнительно содержит катализатор рекомбинации водорода, содержащий серебро, оксид серебра, соединение серебра с элементами I группы или гидрид металла в количестве от 0,1 до 5%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2