



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116783734 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 19

(21) 申请号 202080108254.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2020.12.29

H01M 4/58 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/049284 2020.12.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/145033 JA 2022.07.07

(71) 申请人 川崎摩托株式会社
地址 日本兵库县

(72) 发明人 杨国雄 中山耕辅 松田千明

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 张晶 陈玉净

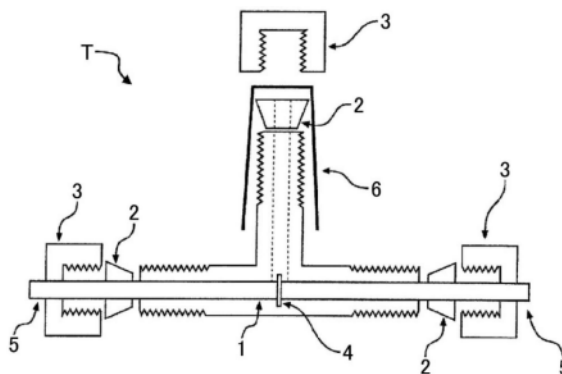
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

质子传导型二次电池用正极活性物质材料及具备该正极活性物质材料的质子传导型二次电池

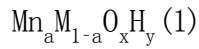
(57) 摘要

本发明涉及质子传导型二次电池的正极活性物质,其使用作为组成中含有Mn的固溶体的化合物。所述正极活性物质例如可以为具有下述式(1) $Mn_a M_{1-a} O_x H_y$ (1) (其中,式中M为除Mn以外的金属元素或金属元素的组合, $0 < a \leq 1$, $1 \leq x \leq 4$ 及 $0 \leq y \leq 7$) 所表示的组成的化合物,式(1)中的M可以为选自由Co、Ni、Li及Bi组成的组中的一种元素或多种元素的组合。



1. 一种质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其为用于质子传导型二次电池的正极活性物质材料,其由作为组成中含有Mn的固溶体的化合物组成。

2. 根据权利要求1所述的质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其为具有下述式(1)所表示的组成的化合物,



其中,式中的M为除Mn以外的金属元素或金属元素的组合, $0 < a \leq 1$ 、 $1 \leq x \leq 4$ 及 $0 \leq y \leq 7$ 。

3. 根据权利要求2所述的质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其中,式(1)中的M为选自由Co、Ni、Li及Bi组成的组中的一种元素或多种元素的组合。

4. 根据权利要求2所述的质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其中,在式(1)中, $a > 0.5$ 。

5. 根据权利要求2所述的质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其中,在式(1)中, $a > 0.8$ 。

6. 根据权利要求2所述的质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其中,在式(1)中, $a > 0.9$ 。

7. 根据权利要求2所述的质子传导型二次电池用正极活性物质材料,其中,在式(1)中, $a > 0.95$ 。

8. 一种质子传导型二次电池,其具备:

包含权利要求1~7中任一项所述的正极活性物质的正极、包含可储藏及释放氢的负极活性物质的负极、及介于所述正极与所述负极之间的非水电解液。

质子传导型二次电池用正极活性物质材料及具备该正极活性物质材料的质子传导型二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及质子传导型二次电池用正极活性物质材料及具备该正极活性物质材料的质子传导型二次电池。

背景技术

[0002] 锂等电化学当量小的碱金属作为电池的构成材料特别有用。与以往所使用的镍或镉相比,通过使用锂,能够增大每单位重量的能量。然而,在充电式锂金属电池的开发中,有效的充放电循环成为重要的开发课题。若重复进行充电与放电,则会在锂金属电极的表面逐渐产生锂的“枝晶(dendrite)”,其最终会生长至与正极接触的程度,从而引起电池的内部短路,可能会使电池在较少的循环后无法使用。另一方面,由于理论上比容量非常高(4000mAh/g),因此通常用作锂离子电池的负极材料的硅在与锂一同进行循环时会引起高达400%的显著的体积晶格膨胀。因该体积膨胀,循环寿命进一步缩短,导致在多种系统中无法有效地使用材料。

[0003] 因此,作为二次电池的替代技术,有望使极低分子量的氢原子循环。已知氢氧化镍等金属氢化物合金的一部分材料能够储藏及释放氢。通过与适当的负极材料进行组合,能够将这些氢储存材料用于燃料电池或金属氢化物电池(例如,参照专利文献1)。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:美国专利第5536591号说明书

发明内容

本发明要解决的技术问题

[0005] 然而,以往通常用作上述的金属氢氧化物电池的正极活性物质的是以镍为主要成分的过渡金属的混合物的氢氧化物,但在使用这样的正极活性物质时,不能说所得到的电池的充放电容量足够充分。

[0006] 本发明的目的在于,为了解决上述问题而提供一种能够改善质子传导型二次电池的充放电容量特性的正极活性物质。

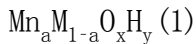
解决技术问题的技术手段

[0007] 为了实现上述目的,本发明的质子传导型二次电池用正极活性物质为用于质子传导型二次电池的正极活性物质,其由作为组成中包含Mn的固溶体的化合物组成。

[0008] 根据该构成,使用了该正极活性物质的质子传导型二次电池的放电容量及充放电循环特性得以飞跃性提高。

[0009] 在本发明的一个实施方案的正极活性物质中,所述活性物质例如可以为具有下述式(1)所表示的组成的化合物,

[化学式1]



其中,式中的M为除Mn以外的金属元素或金属元素的组合, $0 < a \leq 1$ 、 $1 \leq x \leq 4$ 及 $0 \leq y \leq 7$ 。

该式(1)中的M例如可以为选自由Co、Ni、Li及Bi组成的组中的一种元素或多种元素的组合。

[0010] 在本发明的一个实施方案的正极活性物质中,在式(1)中,例如可以为 $a > 0.5$,更具体而言,可以为 $a > 0.8$,进一步可以为 $a > 0.9$,还可以为 $a > 0.95$ 。

[0011] 本发明的质子传导型二次电池具备:包含所述正极活性物质的正极、包含可储藏及释放氢的负极活性物质的负极、及介于所述正极与所述负极之间的非水电解液。

[0012] 根据该构成,质子传导型二次电池的放电容量及充放电循环特性得以飞跃性提高。

[0013] 权利要求书和/或说明书和/或附图中公开的至少两种构成的任一组合均包含在本发明内。特别是权利要求书的各权利要求的两种以上的任一组合也包含在本发明内。

附图说明

[0014] 由参考了后附附图的以下的适宜的实施方案的说明,可更清楚地理解本发明。然而,实施方案及附图仅用于图示及说明,而不应用于限定本发明的范围。本发明的范围由所附的权利要求书来限定。在后附的附图中,多个附图中的相同的附图标记表示相同或相当的部分。

图1为示意地示出本发明的一个实施例的用于测试电解液的特性的试验用电池单元的剖面图。

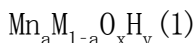
具体实施方式

[0015] 以下,根据附图对本发明的实施方案进行说明,但本发明并不限于这些实施方案。

[0016] 本实施方案的用于质子传导型二次电池的正极活性物质由作为组成中包含Mn的固溶体的化合物组成。如以下所详细说明书的,发现通过将这样的材料用作质子传导型二次电池的正极活性物质,质子传导型二次电池的放电容量及充放电循环特性得以飞跃性提高。

[0017] 所述正极活性物质例如可以为具有下述式(1)所表示的组成的化合物,

[化学式2]



其中,式中的M为除Mn以外的金属元素或金属元素的组合, $0 < a \leq 1$ 、 $1 \leq x \leq 4$ 及 $0 \leq y \leq 7$ 。

该式(1)中的M例如可以为选自由Co、Ni、Li及Bi组成的组中的一种元素或多种元素的组合。

[0018] 在式(1)中,例如可以为 $a > 0.5$,更具体而言,可以为 $a > 0.8$,进一步可以为 $a > 0.9$,还可以为 $a > 0.95$ 。

[0019] 本实施方案的质子传导型二次电池具备:包含由上述材料组成的正极活性物质的

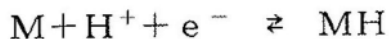
正极、包含可储藏及释放氢的负极活性物质的负极、及介于所述正极与所述负极之间的非水电解液。

[0020] 本说明书中的“质子传导型二次电池”与以往使用了金属氢化物的电池相比，在不使用水系电解液等诸多方面存在差异。与以往的电池相同，该新型的质子传导型二次电池通过使氢在负极与正极之间循环而工作。由此，在负极中，在充电中形成一种或多种元素的氢化物。该氢化物为可逆的生成物，在放电中，会生成作为负极的活性物质的一部分的质子与电子这两者。

[0021] 另外，在本说明书中，“负极”是指包含在充电时在电化上接受电子的物质的一侧的电极，“正极”是指包含在充电时在电化上释放电子的物质的一侧的电极。

[0022] 在质子传导型二次电池的负极发生的反应可由以下的半反应式表示。

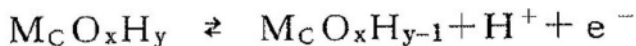
[化学式3]



关于作为该式中的负极活性物质的M，在后续进行说明。

[0023] 与上述反应相对应的在正极发生的反应可由以下的半反应式表示。

[化学式4]



该式中的M_c为上述例示出的正极活性物质中的金属元素。

[0024] 所述负极活性物质例如为能够在充电时储藏在电解液中以电化形式产生的氢且能够易于在放电时释放所储藏的氢的氢储藏合金。这样的氢储藏合金可以具有以AB_x型所表示的结构。其中，A为氢化物形成元素，B为非氢化物形成元素，x为1~5的实数。氢化物形成元素(A)例如包括镧、铈、镨、钆、铈、钆、铈、钆或它们的组合、或混合金属(misch metal)等其他金属，但并不限于此。非氢化物形成元素例如包括铝、镍、钴、铜、锰或作为它们的组合的金属，但并不限于此。作为氢储藏合金的进一步具体实例，可列举出LaNi₅或MmNi₅(Mm为混合金属)等AB₅型系、稀土类-镁-镍系等AB₃型系、形成超晶格结构的稀土类-镁-镍系等A₂B₇型系、(Zr, Ti)Ni₂等AB₂型系的物质，但并不限于此。作为负极活性物质的另一实例，可列举出第14族元素或由多种第14族元素构成的化合物或合金，具体而言，例如可列举出碳、硅、碳化硅(C_xSi_{1-x})、硅锗合金(Si_xGe_{1-x})。

[0025] 负极活性物质及正极活性物质中的一者或两者可以为粉末或粒状的形态。颗粒彼此以粘结剂保持，并可在负极或正极的形成时在集电体上形成为层状。作为粘结剂，只要为适用于负极、正极或这两者的形成且适合于质子传导的粘结剂，则能够使用本技术领域公知的任意的粘结剂。

[0026] 用于负极的形成的粘结剂的实例中包括聚合物粘结剂材料，但并不限于此。作为粘结剂的原材料的具体实例，可列举出弹性体材料，更具体而言，例如可列举出苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)及苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)等。作为粘结剂的更具体的实例，包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯醇(PVA)、Teflon(注册商标)化乙炔黑(TAB-2)、苯乙烯-丁二烯粘结剂材料或羧甲基纤维素(CMC)，但并不限于此。

[0027] 正极及负极中的一者或两者进一步可以包含活性物质中所含的一种或多种添加

剂。添加剂例如为导电性材料。该导电性材料适宜为导电性碳。作为导电性碳的实例,可列举出石墨或石墨化焦炭等石墨状碳。导电性碳的进一步其他实例中包括作为无定形或非晶质的非石墨化碳,例如石油焦炭或炭黑。在正极或负极中,例如可在0.1重量%~20重量%的范围内包含导电性材料。

[0028] 负极及正极能够通过本技术领域中公知的任意的的方法而形成。例如,将负极的活性物质或正极的活性物质在适当的溶剂中与粘结剂、及任意选择的导电性的材料进行混合从而形成浆料,将浆料涂布到集电体上,使其干燥并使溶剂的一部分或全部蒸发,由此能够在集电体的表面形成活性物质的层。

[0029] 集电体可以为网状、箔状或其他合适的形态。例如,集电体能够由铝合金等铝类金属、镍或镍合金、不锈钢等钢、铜或铜合金等材料形成。集电体例如可以为片状,进一步可以为箔、固体基板、多孔基板、格栅(grid)、发泡体或本技术领域中公知的形态。集电体可以为任意的合适的导电性且选择性非透射性或实质上非透射性的材料,作为其实例,可以为包含铜、不锈钢、钛、或复写纸/膜、非穿孔金属箔、铝箔、含有镍及铝的覆层材料、含有铜及铝的覆层材料、镍镀钢、镍镀铜、镍镀铝、金、银、或它们中的任意的适当的组合。

[0030] 本实施方案的用于质子传导型二次电池的电解液为非水系电解液,例如具备离子液体。

[0031] 电解液中所含的所述离子液体例如可以含有非质子性液体与作为添加于所述非质子性液体中的质子源的一种或两种以上的酸。对于非质子性液体,只要是适合用作电解液中的组合物的化合物且不会引起与电池内的其他化合物的有害反应的化合物,则可以为任意化合物。作为构成非质子性液体的化合物的实例,包括铵(ammonium)或磷(Phosphonium)化合物,铵或磷任意选择包含键合于氮或磷的一个或多个直链、支链或环状取代或非取代的烷基。

[0032] 非质子性化合物例如可以为包含一个或两个以上的键合于具有正电荷的氮或磷原子的直链状、支链状或环状的取代或非取代的烷基的铵或磷化合物。氮或磷可以为可具有延伸自中心环的一个以上的侧基(Pendant group)的5或6元环结构的构成元素。作为具体实例,铵离子可以为咪唑鎓离子,磷离子可以为吡咯烷鎓离子。

[0033] 铵或磷包含具有1~6个碳原子的一个或两个直链状或环状、取代或非取代的烷基。烷基任选包含2~6个碳。烷基的取代元素例如可以为氮、氧或硫。

[0034] 用作电解液的非质子性化合物的具体实例中包含1-丁基-3-甲基咪唑鎓(BMIM)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓(EMIM)、1,3-二甲基咪唑鎓、1,2,3-三甲基咪唑鎓、三(羟基乙基)甲基铵、1,2,4-三甲基吡唑鎓、或它们的组合,但并不限于此。

[0035] 非质子性化合物可以根据需要与非质子性化合物组合从而包含一个以上的阴离子。阴离子的实例中包括甲基化物(methides)、硝酸盐、羧酸盐、酰亚胺、卤化物、硼酸盐、磷酸盐、次磷酸盐、膦酸盐、磺酸盐、硫酸盐、碳酸盐及铝酸盐,但并不限于此。作为进一步的具体实例,阴离子包括乙酸盐等羧酸盐;氢、烷基或氟磷酸盐等磷酸盐;烷基次膦酸盐等次膦酸盐(Phosphinates)。这样的非质子性化合物的实例中包括1-丁基-3-甲基咪唑鎓(BMIM)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓(EMIM)、1,3-二甲基咪唑鎓、1,2,3-三甲基咪唑鎓、三(羟基乙基)甲基铵、1,2,4-三甲基吡唑鎓、或它们的组合的乙酸盐、磺酸盐、或硼酸盐,但并不限于此。作为这样的化合物的具体实例,可列举出二乙基甲基铵三氟甲烷磺酸盐(DEMA/

TfO)、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐(EMIM/AC)、或1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(BMIM/TFSI)。

[0036] 可根据需要在电解液的离子液体中添加盐作为pH缓冲剂。所添加的盐可以为有机盐或无机盐。有机盐的实例中包括柠檬酸钾或柠檬酸钠、草酸钾或草酸钠盐,无机盐的实例中包括钾或钠的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐,但并不限于此。此外,这些盐添加剂在水溶液中的酸度系数(pKa)可以在1~14的范围内。盐的所述pKa值可以小于7,进一步可以小于3,更进一步可以小于1.5。

[0037] 质子传导型二次电池可以具备介于负极与正极之间的隔膜。作为隔膜,能够使用对氢离子具有透过性的材料,以便能够允许负极与正极之间的离子移动或不限制至不允许负极与正极之间的离子移动的程度。作为隔膜,例如能够使用尼龙、聚酯、聚氯乙烯、玻璃纤维、棉等材料,但并不限于此。作为更具体的实例,隔膜可以为聚乙烯或聚丙烯。

[0038] 负极、正极、隔膜、及用作电解液的离子性液体被收纳于外装体中。外装体例如可以为金属或聚合物制的罐、或铝包覆聚丙烯膜等能够热封的铝箔等的层压膜。如此,本说明书中所提供的电化学电池可以为任意公知的形态,例如可以为纽扣电池、软包电池、圆筒形电池、方形电池等。

[0039] 集电体和/或基板可具备能够使电子从集电体向电池的外部移动并用于将集电体连接于电路等装置的一个以上的极耳(tab)。极耳能够以任意适当的导电性材料(例如、镍、铝或其他金属)形成,并能够通过例如熔接而连接于集电体。

[0040] 利用以下的实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于这些实施例。

实施例

[0041] (试验电池的制作)

按照以下(1)~(6)所示的步骤(以下、称作“步骤(1-1)”)制备实施例1-1的正极活性物质。

(1)将10g的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10.7g的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、6.4g的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 各自独立地溶解于100ml的蒸馏水中。然后,将这些水溶液混合,进一步追加水至总体积为500ml。

(2)将60g的NaOH及15.6g的 Na_2CO_3 溶解于500ml的蒸馏水中。

(3)将6.4g的 NH_4Cl 溶解于100ml的蒸馏水中,然后追加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至pH值为10。

(4)将(1)的水溶液与(2)的水溶液在调整使得pH值保持在10-10.2的范围内的同时加入到(3)的水溶液中。在加入(1)的水溶液的总量之后,进一步加入(2)的水溶液,使pH值上升至11.0-11.2。

(5)将(4)的水溶液在室温下持续搅拌5小时,然后在60℃下放置8小时。最终的pH值为11.0-11.4。

(6)对(5)的水溶液进行过滤,然后用蒸馏水清洗,进一步在60℃下干燥5小时。

[0042] 按照以下(1)~(3)所示的步骤(以下、称作“步骤(1-2)”)制备实施例1-2的正极活性物质。

(1)使用热风炉将3g在步骤(1-1)中得到的材料于120℃加热3小时。

(2)以10℃/分钟的速度将热风炉的温度从120℃升温至550℃,然后于550℃加热8小时。

(3) 停止热风炉的加热, 自然冷却。

[0043] 按照以下(1)~(3)所示的步骤(以下称作“步骤(1-3)”)制备实施例1-3的正极活性物质。

(1) 将5g在步骤(1-1)中得到的材料与2g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合。

(2) 将9g的KOH溶解于21g的蒸馏水中。

(3) 使用溶液槽将由在(2)的水溶液中加入(1)的粉末而制成的溶液于70℃加热8小时。

(4) 使用热风炉将(3)的溶液于120℃加热3小时。

(5) 以10℃/分钟的速度将热风炉的温度从120℃升温至800℃, 然后于800℃加热8小时。

(6) 停止热风炉的加热, 自然冷却。

[0044] 将10g的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10.7g的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、16.0g的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、及8.6g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用作原料物质, 除此以外, 用与步骤(1-1)相同的步骤制备实施例2-1的正极活性物质。此外, 除了使原料物质为上述以外, 用与步骤(1-2)相同的步骤制备实施例2-2的正极活性物质。进一步, 除了使原料物质为上述以外, 用与步骤(1-3)相同的步骤制备实施例2-3的正极活性物质。

[0045] 除了向步骤(1-1)中的(1)的水溶液中进一步添加2g的 MnO_2 以外, 用与步骤(1-1)相同的步骤制备实施例3-1的正极活性物质。此外, 除了上述这一点以外用与步骤(1-2)相同的步骤制备实施例3-2的正极活性物质。进一步, 除了上述这一点以外, 用与步骤(1-3)相同的步骤制备实施例3-3的正极活性物质。

[0046] 按照以下(1)~(4)所示的步骤(以下称作“步骤(4)”)制备实施例4的正极活性物质。

(1) 将50g的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于80ml的蒸馏水, 然后与6.4ml的 HNO_3 溶液混合。

(2) 边搅拌(1)的水溶液边以5℃/分钟的升温速度升温至125℃, 然后在真空状态下于125℃放置12小时。

(3) 进一步使用热风炉将(2)的水溶液于325℃加热5小时。

(4) 然后, 使用乳棒及乳钵将其粉碎。

[0047] 使用将4.27g的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于18.6ml的蒸馏水与6.4ml的 HNO_3 溶液的混合液中而得到的混合物代替步骤(4)中的6.4ml的 HNO_3 溶液, 除此以外, 用与步骤(4)相同的方式制备实施例5的正极活性物质。

[0048] 作为组成中不含Mn的比较例正极活性物质, 使用利用共沉法制备 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.08}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 并以2重量%的羟基氧化钴(CoOOH)对该粉末进行涂层而得到的颗粒的粉末。

[0049] 将如此制备的各正极活性物质的组成示于表1。

[表1]

组成元素	Mn	Co	Ni	Zn	Li	Bi	O	H
实施例1-1	0.33	0.33	0.33				2	2
实施例1-2	0.33	0.33	0.33				2	
实施例1-3								
实施例2-1	0.25	0.10	0.10		0.55			

实施例2-2	0.25	0.10	0.10		0.55			
实施例2-3								
实施例3-1	0.44	0.28	0.28				2	2
实施例3-2	0.44	0.28	0.28				2	
实施例3-3								
实施例4	1						2	
实施例5	0.95					0.05	2	
比较例		0.08	0.87	0.05			2	2

[0050] 以1:3的重量比将上述各正极活性物质的粉末与干燥状态的TAB-2粘结剂混合,在此基础上在作为集电体的镍网基板上进行冲压成型,从而制作各个正极。

[0051] 作为负极活性物质,使用利用标准方法对市售的超晶格储氢合金(A₂B₇型)进行制备而得到的物质。

[0052] 作为电解液,使用含有3.33m的乙酸的EMIM/AC(纯度>95%)。

[0053] 为了对上述的各实施例及比较例的正极活性物质进行电化学特性的比较试验,在Teflon的Swagelok Company制造的三通内制作试验用的电化学电池单元。将用于该充放电试验的试验用电池单元T的结构示于图1。该试验用电池单元T具备中央接管1,中央接管1的两端由被套环3固定的卡套2包覆。试验样品4被夹持在插入了中央接管1内的由Ni镀钢(NS)形成的两个集电杆5之间。试验电池单元T的上部通道被作为泄压装置的封口膜6包覆。试验样品4通过隔着标准的隔膜层叠上述负极及正极而形成。在该试验电池单元T内填充有上述的电解液。

[0054] (试验结果)

关于如此制备的试验用电池单元,利用以下的充放电条件进行充放电循环试验。

- 作为充电条件,充电率为500mA/g、充电终止电压为3V、充电时间为3小时(第11次循环为2小时);

- 作为放电条件,以放电率50mA/g→10mA/g→2mA/g的顺序放电至各自的放电终止电压为0V

另外,上述的充电率及放电率为正极活性物质的每单位重量(g)的值。将其结果示于表2。

[表2]

放电率	50mA/g	10mA/g	2mA/g	合计
实施例1-1	56	140	237	433
实施例1-2	88	267	488	843
实施例1-3	54	140	591	746
实施例2-1	64	267	396	551
实施例2-2	74	101	473	688
实施例2-3	58	91	457	568
实施例3-1	52	141	341	543
实施例3-2	61	53	283	535
实施例3-3	57	150	478	619

实施例4	120	191	939	1330
实施例5	120	84	219	500
比较例	17	98	219	354

[0055] 由表2可知,将组成中含有锰的材料用作正极活性物质的实施例电池单元均表现出比不含锰的作为以往的典型的正极活性物质的比较例电池单元更优异的放电容量。更具体而言,实施例电池单元在其三个阶段的放电率下的放电时的合计放电容量、及放电率最大的第一阶段(50mA/g)的放电容量均表现出比比较例电池单元更优异的放电容量。

[0056] 特别是,在含有100%的锰作为金属元素的实施例4中,其在实施例中表现出最优异的放电特性,且观察到了相对于比较例电池单元约3.8倍这样的合计放电容量的大幅改善。

[0057] 此外,在含有95%的锰作为金属元素的实施例5中,在其第一阶段的高速率放电中,表现出了与实施例4同等优异的放电容量。

[0058] 由此,通过将含有锰的材料用作质子传导型二次电池的正极活性物质,能够显著提高质子传导型二次电池的放电容量及充放电循环特性。

[0059] 如上所述,参照附图对本发明的适宜的实施方案进行了说明,但可在不偏离本发明的主旨的范围内,进行各种添加、变更或删除。因此,这样的方案也涵盖在本发明的范围内。

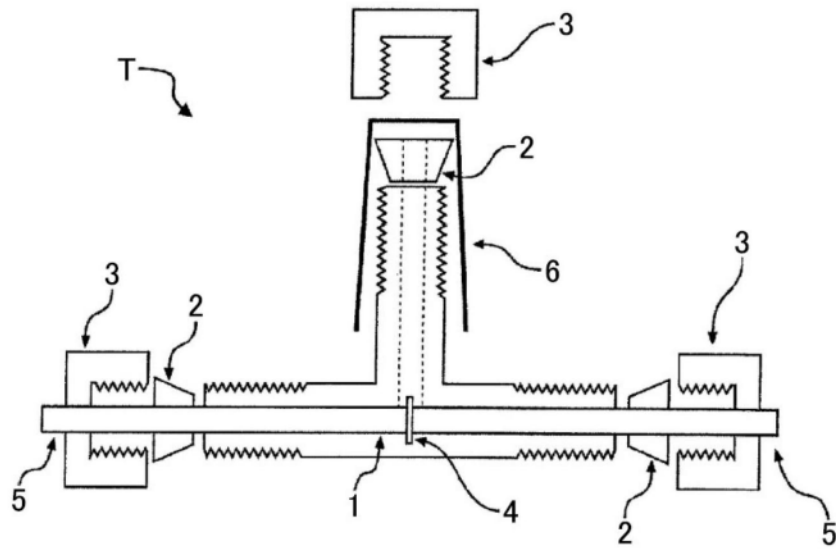


图1