

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 10 月 17 日 (17.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/212909 A1

(51) 国际专利分类号:

C08G 75/029 (2016.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 50/414 (2021.01) *H01M 10/36* (2010.01)
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 10/38* (2006.01)
H01M 50/40 (2021.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/086497

(22) 国际申请日: 2024 年 4 月 8 日 (08.04.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310393324.5 2023年4月13日 (13.04.2023) CN
202410046169.4 2024年1月12日 (12.01.2024) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省镇江市京口区学府路
301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(72) 发明人: 周海涛 (ZHOU, Haitao); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。高宏权 (GAO, Hongquan); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。伍建春 (WU, Jianchun); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。周海云 (ZHOU, Haiyun); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。姚圣杰 (YAO, Shengjie); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。朱宏文 (ZHU, Hongwen); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。严荣飞 (YAN, Rongfei); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 南京智造力知识产权代理有限公司 (NANJING IPZHI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国江苏省南京市江宁区芝兰路18号4幢1202室, Jiangsu 211100 (CN)。

(54) **Title:** MODIFIED POLYPHENYLENE SULFIDE AND MODIFICATION METHOD THEREFOR, POLYPHENYLENE SULFIDE SOLID SEPARATOR, PRE-PREPARED ZINC SALT SEPARATOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, INJECTION-READY ZINC-MANGANESE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING AND APPLICATION METHODS THEREFOR

(54) 发明名称: 改性聚苯硫醚及其改性方法、聚苯硫醚固态隔膜、预制锌盐隔膜及其制造方法、备注锌锰二次电池及其制造、及应用方法

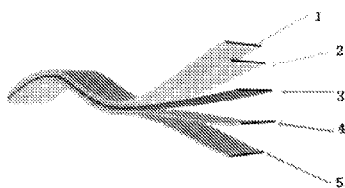


图 5

(57) **Abstract:** Provided are a modified polyphenylene sulfide and a modification method therefor, a polyphenylene sulfide solid separator, a pre-prepared zinc salt separator and a manufacturing method therefor, and an injection-ready zinc-manganese secondary battery and manufacturing and application methods therefor. Tetra-chloro-benzoquinone in a polyphenylene sulfide powder is subjected to chlorine reduction and hydrogenation reactions via hydrothermal synthesis to generate chlorocatechol structural molecules, and the adsorption performance of the polyphenylene sulfide-based solid separator on harmful molecules is improved; also, upon integration into a battery assembly process, weld points are protected, and in a chemical synthesis process, a method of firstly injecting an aqueous solution electrolyte and then adding an alcohol is utilized, the cycling stability of the battery is improved, and the operating temperature interval of the battery is widened. In the manufacturing process of the pre-prepared zinc salt separator, an electrolyte zinc salt is pre-placed into a composite glue solution of a solid separator and upper and lower supporting separators, the problem where high-concentration electrolytes in zinc-manganese secondary batteries find difficulty in uniformly infiltrating into battery electrode pieces is solved, and the production efficiency and the battery performance of zinc-manganese secondary batteries are improved.

(57) 摘要: 本发明提供了一种改性聚苯硫醚及其改性方法、聚苯硫醚固态隔膜、预制锌盐隔膜及其

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

制造方法、备注锌锰二次电池及其制造、化成及应用方法。通过水热合成对聚苯硫醚粉体中的四氯对苯醌进行减氯加氢反应, 生成氯儿茶酚结构分子, 改善聚苯硫醚基固态隔膜对有害分子的吸附性能, 同时结合电池装配过程中保护焊点, 以及化成过程中采用先注水溶液电解液后加醇的化成方法, 提高电池循环稳定性并拓宽电池的服役温度区间。预制锌盐隔膜在制造过程中将电解质锌盐预制到固态隔膜与上下支撑隔膜的复合胶液之中, 解决了锌锰二次电池中高浓度电解液难以均匀浸润到电池极片内部的问题, 提高了锌锰二次电池对的生产效率和电池性能。

改性聚苯硫醚及其改性方法、聚苯硫醚固态隔膜、预制锌盐隔膜及其制造方法、 备注锌锰二次电池及其制造、及应用方法

技术领域

本发明属于二次电池技术领域，具体涉及一种改性聚苯硫醚及其改性方法、聚苯硫醚固态隔膜、预制锌盐隔膜及其制造方法、备注锌锰二次电池及其制造、及应用方法。

背景技术

水系锌锰电池二次电池具有安全环保、资源丰富、成本低廉等优点，近年来受到了研究者的广泛关注。安时级的商用化水系锌锰二次电池由于寿命短、低温性能差，很难应用推广，现有的改进方法是在水系电解液中加入低温添加剂的方法，包括醇类、PEG、PVA 等，形成共晶溶液，有效降低电解液的凝固点，从而开发低温锌锰二次电池。然而，加入添加剂后，却会增加副反应机会，特别是在最初的化成循环中，可以明显观察到容量的大幅衰减，这是由于副反应产生的有害成分，在正负极间穿梭，相互恶化导致的，需要进一步改进。另外，专利 ZL202110122474.3 中提到采用四氯对苯醌作为阴离子吸附剂，同有害成分形成偶极吸附，提高隔膜的阳离子迁移数，可以有效抑制副反应的产生，然而四氯对苯醌中含氯较高，长时间循环，氯离子会导致集流体腐蚀失效。

目前水系电池电极生产工艺普遍采用湿法涂布制作，专利 202211223026.3 和专利 202210355256.9 提出了采用半干法的工艺制造锌锰二次电池的电极，采用锌锰二次电池采用干法电极制造工艺，虽然可以有效避免湿法涂布过程中浆料不均一、粘度控制困难、溶剂去除复杂、电极组份分层和极片掉粉等一系列问题，但同时也带来了挑战，比如干法电极的孔隙率较低，小于 30%，导致注液效率低。特别是锌锰二次电池电解液的浓度高(>2 mol/L)，粘度非常大，很难实现均匀浸润，导致电解质在电池极片和隔膜中的分布非常不均匀。为了解决这个问题，一般都会通过增加浸润时间和提高搁置温度来提升电池的浸润效果，但这无疑会浪费大量时间和电能，大大降低电池的生产效率。

同时，在电化学储能领域，电池能长期且有效存放以及能安全的运输也是亟待解决的问题。现有的存储方式通常提前将电解液注入电池，这给运输和存储过

程带来了安全隐患。随着存储时间的延长，电池中的电解液会分解，电池的容量会大幅衰减，甚至可能导致电池短路，造成资源浪费。

中国发明专利 202110380015.5 和专利申请 202210444350.1 提供了基于聚苯硫醚固态隔膜的三明治结构复合隔膜，该隔膜结构虽然可以有效避免枝晶，但依然无法解决水系隔膜的浸润问题，导致安时级锌锰二次电池内部锌盐分布不均匀，电池一致性差。

因此，需要研发一种新型的隔膜和二次电池，以解决上述问题。

发明内容

一方面，为了解决安时级的商用化水系锌锰二次电池寿命短、低温性能差的问题，本发明提供了一种适用于长寿命宽温区安时级锌锰二次电池的改性聚苯硫醚及其制造方法。通过水热合成对聚苯硫醚粉体中的四氯对苯醌进行减氯加氢反应，生成氯儿茶酚结构分子，改善聚苯硫醚基固态隔膜对有害分子的吸附性能，同时结合电池装配过程中保护焊点，以及化成过程中采用先注水溶液电解液后加醇的化成方法，提高电池循环稳定性并拓宽电池的服役温度区间，提高电池耐低温性能。

一种适用于长寿命宽温区安时级锌锰二次电池固态隔膜的聚苯硫醚改性方法，其特征在于：将聚苯硫醚粉料、四氯对苯醌和去离子水按照 10:0.25-0.75:1-12 的质量比混合后，于 180-240 °C 进行水热反应，在水热反应过程中四氯对苯醌分子发生了氯离子去除，羟基增加的反应，生成了氯儿茶酚类结构的分子。

进一步地，所述水热反应温的恒温时间为 1-4 小时，反应气氛为空气、氧气、氮气或氩气。

所述聚苯硫醚改性方法制成的改性聚苯硫醚，其特征在于，在聚苯硫醚固态隔膜中负载有氯儿茶酚类结构的分子；所述的氯儿茶酚类结构分子为 2,5-二氯对苯二酚、2,3,5,6-四氯酚、3,4,5-三氯邻苯二酚、四氯氢醌、3,4,6-三氯邻苯二酚等一种或几种的混合物。

由所述改性聚苯硫醚制成的聚苯硫醚固态隔膜。

进一步地，所述改性聚苯硫醚制成的聚苯硫醚固态隔膜具有锌离子选择透过性。

另一方面，本发明还提出了一种预制锌盐隔膜、备注锌锰二次电池及其制造

方法。所述预制锌盐隔膜在制造过程中，将电解质锌盐预制到固态隔膜与上下支撑隔膜的复合胶液之中，解决了锌锰二次电池中高浓度电解液难以均匀浸润到电池极片内部的问题，同时还能够制成一种在存储和运输过程中不需要加注电解液的备注锌锰二次电池，提高了锌锰二次电池对的生产效率和电池性能。

预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将聚苯硫醚固态隔膜 A、上层支撑隔膜 B 中的一个在沾取或者涂覆胶液 C 后将两者贴合，使胶液 C 位于聚苯硫醚固态隔膜 A 与上层支撑隔膜 B 之间，再经过辊压使上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合；复合后的上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 经过烘干后制得双层预制锌盐隔膜 D；

(2) 将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚固态隔膜 A 裸露表面、下层支撑膜 F 中的一个在沾取或者涂覆胶液 E 后将两者贴合，使胶液 E 位于，经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E，并通过刮板刮去多余的胶液，或者将胶液 E 聚苯硫醚固态隔膜 A 与下层支撑膜 F 之间，再经过辊压使下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合，复合后的三层隔膜经烘干后制得预制锌盐隔膜 H；

所述上层支撑隔膜 B 和下层支撑隔膜 F 均为多孔隔膜，所述胶液 C 和胶液 E 为有机粘接剂和/或无机粘接剂与电解质锌盐、溶剂的混合物。

进一步地，所述有机粘接剂、无机粘接剂和电解质盐和溶剂的质量比为 0-10：0-10：10-80：10-80。

进一步地，所述有机粘接剂为聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸酯(PAA)、聚四氟乙烯(PTFE)中的一种或多种的混合物；无机粘接剂为钠基膨润土、磷酸二氢锌、锂基蒙脱石粉中的一种或多种的混合物；电解质锌盐为三氟甲烷磺酸锌、硫酸锌、氯化锌、高氯酸锌中的一种或几种的混合物；溶剂为去离子水、氮甲基吡咯烷酮(NMP)、酒精、丙二醇的一种或几种的混合物。

进一步地，所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的厚度为 5-60 μm ，所述多孔隔膜为聚乙烯隔膜(PE)、聚丙烯隔膜(PP)、纤维素膜、无纺布膜、PET 膜中的一种，其厚度为 3-30 μm 。

进一步地，所述胶液 C、胶液 E 的用量为 5-30 mg/cm^2 ；两次的烘干温度均为 50-100 $^{\circ}\text{C}$ ；烘干后，干胶单层负载为 2-15 mg/cm^2 ，所述预制锌盐隔膜 H 的厚度为 70-200 μm 。

所述预制锌盐隔膜的制造方法制成的预制锌盐隔膜，其特征在于，包括聚苯硫醚固态隔膜 A 和位于聚苯硫醚固态隔膜 A 两侧的上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F，在上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F 与聚苯硫醚固态隔膜 A 之间分别填充有包括有机粘接剂和/或无机粘接剂与电解质盐混合而成的混合物，固含量的质量比例为 0-10：0-10：10-80：10-80。

进一步地，所述聚苯硫醚固态隔膜 A 中是由所述改性聚苯硫醚制成。

进一步地，所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的制造设备，包括粉料处理系统、高速剪切机、螺杆挤出机、卧式冷辊压机、卧式热辊压机；

所述粉料处理系统包括依次连通的空压机、储气罐、冷干机、干燥吸附塔、净化柱，以及空气预热系统、粉料加热系统、超音速剪切混料机、气固分离塔；超音速剪切混料机具有半封闭型腔，所述净化柱的出气口与超音速剪切混料机的半封闭型腔的进气口连通，且空气预热系统设置在净化柱与超音速剪切混料机之间的空气管路上；所述粉料加热系统设置在超音速剪切混料机半封闭型腔的下料口处；所述超音速剪切混料机半封闭型腔的出料口通过管道与气固分离塔连通，气固分离塔的上部设有出气口、底部设有出料口、中部设有气锤进气孔；

经粉料处理系统处理的粉料被送入高速剪切机，经剪切后进入螺杆挤出机，所述卧式冷辊压机、卧式热辊压机依次设置在螺杆挤出机的下游，且卧式冷辊压机与卧式热辊压机之间设置加热输送导轨。

进一步地，所述干燥吸附塔的数量为多个，多个干燥吸附塔并联设置，分别与冷干机出气口、净化柱进气口连通；所述气锤的气体来源为净化柱后的干燥压缩空气旁路，通过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

进一步地，所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的制造方法，包括以下步骤：

(1) 制粉：

将金属氯化物 A 溶解在去离子水中制成溶液 B，四氯对苯醌与聚苯硫醚粉料混合制成混合粉体 C，将溶液 B 与混合粉体 C 混合成浆料 D，浆料 D 装入密闭反应釜中，进行水热反应，反应结束后粉料清洗呈中性烘干，制成粉料 E；

(2) 纤维化：

将聚四氟乙烯粉体和粉料 E 在混料机中混合均匀至粉料 F，混合过程在聚四氟乙烯呈玻璃态的温度条件下进行；

干燥的空气 G 经过空压机压缩、冷干、干燥吸附、净化、预热后，通过喷管，进入半封闭型腔，被加速到超音速，形成极干燥空气的超音速射流 H；

粉料 F 经过预热加入到半封闭型腔中，被极干燥空气的超音速射流 H 摩擦剪切，粉料 F 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 F 中的粉体形成物理粘连，且不发生化学反应，获得粉料 I；

粉料 I 随气流被吹入固气分离塔中，分离塔内部有除尘滤芯，用以分离固体粉料和气体，气体直接排出，滤芯上粘附的粉料被气锤吹震到下方的收料桶里；

(3) 制膜：

粉料 I 加入到高速剪切机中，进行二次纤维化，出料后进入到螺杆挤出机中，挤出呈多条连续的粗条或连续厚饼 J，并进入到卧式冷辊压机进行一次减薄，减薄后进入到加热输送导轨中，边加热边上料进入到卧式热辊压机中，进行二次减薄，并切去两边缘，制成成品的固态隔膜 L，并收卷。

进一步地，所述制粉工艺中的所述金属氯化物 A 为氯化锂、氯化钠、氯化锌、氯化镁、氯化铝中的一种或几种的混合物；所述的聚苯硫醚粉料为交联态高结晶聚苯硫醚粉料，结晶度>60%，粉料的 D50 为 3-25 μm ；所述的金属氯化物，去离子水，四氯对苯醌，聚苯硫醚的质量比为 0-3:3-30:0.1-0.75:5-15；所述的水热反应釜内的气氛为空气或氩气，所述水热反应温度为 150-250 $^{\circ}\text{C}$ ，所述水热反应时间为 1-4 小时；水热反应的体积填充率为 20%-70%。

进一步地，所述纤维化过程中，干燥空气 G，其室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下相对湿度 (RH) <10%；所述的空压机的功率大于等于 15kW，连续化生产优选 30kW 以上；所述的极干燥空气的超音速射流 H，其露点低于-40 $^{\circ}\text{C}$ ；所述干燥吸附过程为，采用多个内含分子筛的干燥吸附塔，分子筛总重>200kg，多个干燥吸附塔交替工作和再生，交替时间为 3-12 分钟。

进一步地，所述纤维化过程中，进入喷管前的空气预热温度为 30-60 $^{\circ}\text{C}$ ，进入半封闭型腔中粉料 F 的预热温度为 40-220 $^{\circ}\text{C}$ 。

进一步地，所述制膜过程，多条连续的粗条或连续厚饼 J，其形状由螺杆挤出机挤压头模具决定，连续粗条的直径或连续厚饼的厚度在 3-12 mm 之间；所述卧式冷辊压机的辊面温度为-10-30 $^{\circ}\text{C}$ ；所述一次减薄后的厚度为 0.3-1.5 mm；所述加热输送导轨的温度为 90-150 $^{\circ}\text{C}$ ；所述卧式热辊压机的辊面温度为

110-160°C；所述二次减薄后的厚度为 5-60 μm 。

由所述预制锌盐隔膜制成的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，将预制锌盐隔膜 H 置于锰氧化物正极电极和锌负极电极之间，并进行极耳焊接，通过采用叠片机或卷绕机制备得到电池电芯，放入电池壳体或铝塑膜袋内，封装备用，储存；所述电池壳体或铝塑膜袋上留有能够密封的注液口。

进一步地，所述锰氧化物正极电极采用半干法技术制造的二氧化锰干法电极，所述的锰氧化物为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 LiMn_2O_4 中的一种或几种的混合物；所述锌负极电极采用半干法技术制造的锌粉干法电极、锌箔、镀锌铜箔中的一种。

进一步地，在极耳焊接完成后对焊接点进行阻水绝缘保护。

进一步地，焊接点的阻水绝缘保护是采用阻水绝缘胶带包裹、涂氧化铝层或涂抹树脂保护；所述树脂为环氧树脂、酚醛树脂、呋喃树脂、不饱和聚酯中的一种或几种；所述极耳为镍极耳、铜极耳、钛极耳或铝极耳。

进一步地，在得到电池电芯后还需要采用外部加持机构以增大所述预制锌盐隔膜 H、锰氧化物正极电极和锌负极电极间的预紧力，减小极间距，使极间距被控制在 50-120 μm 。

进一步地，所述电池壳体外包装采用阻水阻气耐酸蚀材料，所述阻水阻气耐酸蚀材料为无孔膜。

进一步地，所述无孔膜优选为双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)、流延聚丙烯薄膜(CPP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 无孔膜中的一种或几种的复合膜。

进一步地，所述锰氧化物正极电极的制造方法，包括以下步骤：首先将二氧化锰与聚四氟乙烯混合后，在聚四氟乙烯的玻璃化转变温度以下，采用干燥的超音速射流气体喷射使聚四氟乙烯的分子链打开与正极材料粉末物理粘连，再纤维化的粉料中喷洒醇溶液，经过密炼、剪切造粒后热辊压为正极膜，再经多次冷辊压将多层正极膜复合成厚度为 100-150 μm 的复合正极自支撑膜，最后将复合正极自支撑膜与表面涂过胶的喷砂不锈钢箔通过热辊压机复合在一起。

进一步地，所述锌负极电极的制造方法，包括以下步骤：

将锌粉、导电剂、增韧导电剂、阳离子缓释剂、析氢抑制剂在混料机中混合

均匀至粉料 A；

将聚四氟乙烯粉体和粉料 A 在混料机中混合均匀至粉料 B；混合过程在聚四氟乙烯（PTFE）呈玻璃态的温度条件下进行；

所述粉料 B 和醇水混合溶剂在球磨设备中，通过球磨珠在高速转动中不断摩擦使得 PTFE 拉丝呈网状结构，粉料 B 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同粉料 A 中的粉体形成物理粘连，析氢抑制剂与锌粉表面发生还原反应，待上述过程结束后，过滤获得胶团 C；

胶团 C 经密炼后形成均匀胶团，再经过剪切造粒后制成大小均一的毫米级颗粒料 E；

颗粒料 E 经卧式热辊压机热压制成负极膜 F，并采用多孔离型纸做支撑托带完成收卷，贴覆离型纸的负极膜 F 整卷进行干燥，排除部分溶剂；

采用热压复合工艺，将揭掉离型纸后的半干燥负极膜 F 热复合在涂胶不锈钢箔的两面制成电极；

进一步地，述锌粉为粒径在 5-20 μm 的粉末状颗粒；所述导电剂为 super-P、ECP 中的一种或两种，所述的增韧导电剂为人造石墨、高纯石墨中的一种或两种的混合物；所述的阳离子缓释剂为具有电负性且遇水体积膨胀的无机粉料；所述的析氢抑制剂是同锌粉在醇水溶剂中能发生还原反应的金属化合物；锌粉、导电剂、增韧导电剂、阳离子缓释剂、聚四氟乙烯、析氢抑制剂粉体的重量百分比：60%-90%：1%-10%：1%-10%：1%-10%：3%-15%：0.1%-5%。

进一步地，所述阳离子缓释剂为膨润土、蒙脱石粉、伊利石粉、高岭土粉、埃洛石粉中的一种或几种；所述析氢抑制剂为氯化铟、氯化铜、硫酸铟、硫酸铜中的一种或几种。

进一步地，所述醇水混合溶剂为水和异丙醇、丙二醇或乙醇的混合溶剂，水与醇的体积百分比为：40%-80%：20%-60%；所述的均匀胶团的固含量为 40%-60%。

进一步地，所述颗粒料 E 经卧式热辊压机辊压一次达到负极膜 F 的厚度为 90-200 μm ，热辊压温度为 55-95 $^{\circ}\text{C}$ 。

进一步地，半干燥负极膜 F 与不锈钢箔热复合时，涂胶不锈钢箔被两张已揭掉离型纸的负极膜 F 夹在中间，经同速放卷，进入两个相对转动的卧式热辊压机，

辊压温度为 30-120°C，通过调节辊缝宽度，控制压力，使得负极膜 F 刚好能够复合在涂胶不锈钢箔上即可，避免因辊压力过大导致负极膜 F 形变过大拉断不锈钢箔。

进一步地，所述的涂胶不锈钢箔为采用凹版印刷机将高导电浆料印刷在不锈钢箔的两面，不锈钢箔表面在涂胶前需经过喷砂处理，除掉表面轧制油，高导电浆料由高纯石墨、不亲水粘接剂和非水溶剂组成。

所述备注锌锰二次电池制造方法制成的备注锌锰二次电池，其特征在于，由锰氧化物正极电极、锌负极电极、三层预制锌盐隔膜 H 和带有可密封注液口的电池壳体或铝塑膜袋组成，锰氧化物正极电极、锌负极电极和三层预制锌盐隔膜 H 经极耳焊接后，置于电池壳体或铝塑膜袋内。

所述备注锌锰二次电池的应用方法，其特征在于，所述备注锌锰二次电池在存储运输过程中，不需要注液；在投入使用前，在电池中注入纯水、海水或稀电解液；优选地，所述的稀电解液为浓度为 0.01 mol/L 到 1 mol/L 的硫酸锌、硫酸钠、硫酸镁、氯化钠、三氟甲烷磺酸锌中的一种或几种的盐溶液，其溶剂为水、乙醇、甲醇、丙二醇、异丙醇、丙三醇中的一种或几种的混合物；优选地，注入液体的量为 1-20 mL/Ah。

所述备注锌锰二次电池的化成方法，其特征在于，在电池化成过程中，首先在所述二次电池中注入仅以水为溶剂的电解液，以电流密度为 1-20 mA/g 的小电流化成进行一次放电，再进行充放电 0-40 圈后，在电池放电状态下，注入有机溶剂，再进行真空封装，所述有机溶剂为与水混合后能够降低水的凝固点的有机溶剂，所述的水溶液电解液和有机溶剂的体积比为 5:0.3-5。

进一步地，所述以水为溶剂的电解液是 2-3mol/L 的三氟甲磺酸锌水溶液、2-3mol/L 的硫酸锌水溶液或 2-3mol/L 的氯化锌水溶液；注液量为 3-10 mL/Ah。

进一步地，所述有机溶剂为醇、二甲基亚砷、碳酸丙烯酯、乙腈。

进一步地，所述的醇为甲醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇中的一种或几种的混合醇。

本发明的有益效果如下：

本发明所述的预制锌盐隔膜的制造方法，在隔膜制造过程中将电解质锌盐预制到固态隔膜与上下支撑隔膜的复合胶液之中，制成预制锌盐的复合隔膜，使得

由所述预制锌盐隔膜制成的锌锰二次电池在存储、运输期间无需注入电解液的优点。在所述锌锰二次电池投入使用时，只需向电池中注入纯水、海水或低粘度的稀电解液，不仅能有效解决了锌锰二次电池制造过程中高浓度电解液难以均匀浸润到电池极片内部的问题，提高了电池性能，而且简化了二次电池的制造步骤和生产效率，提高了储运性能。

此外，备注锌锰二次电池在使用时，只需要向电池壳体或铝塑膜袋中加注能够形成水系电解液环境的液体，即可保证锌锰二次电池的正常充放电。所加入的溶液具有广泛的选择性，水、含锌的溶液，也可以是不同阳离子的溶液，如海水等，构成双阳离子或多阳离子体系，正极反应多样化。如加入纯水，预制锌盐隔膜中的锌离子溶出，此时电解液中仅含有锌离子，锰氧化物正极表面发生的是含锌锰氧化物的溶解\沉积反应；如加入海水，预制锌盐隔膜中的锌离子溶出和加入海水中的钠离子、镁离子构成多离子体系，较小的钠离子会嵌入到锰氧化物中去，正极中离子嵌入\脱出机制和溶解\沉积机制共存可以大幅提高水系二次电池的容量。另外，多阳离子体系还可以改善锌沉积动力学，有效避免枝晶，提高体系的循环稳定性。

与现有技术相比，本发明所述的预制锌盐隔膜和备注锌锰二次电池具有以下优势：

(1) 通过预先加入电解质盐，确保其在电池内部均匀分布，有效防止枝晶在特定区域的过度生长。

(2) 显著提升了电池的注液效率和整体生产效率。

(3) 有效避免锌锰二次电池在循环过程中电解质盐的析出，从而延长了电池的循环寿命；提高了电池的存储寿命。

本发明所述适用于长寿命宽温区安时级锌锰二次电池的改性聚苯硫醚的制造方法，采用简便的水热合成方法，以廉价的去离子水作为提供质子的反应物，在水热反应过程中，四氯对苯醌脱去部分氯离子，醌基加氢变成羟基，形成更容易跟阴离子结合的吸电子集团，生成的氯儿茶酚结构更容易跟阴离子、氟化物、氯化物、氢化物等发生偶极吸附，从而断绝了锌锰二次电池正负极之间有害分子的穿梭，大幅提高聚苯硫醚固态隔膜的离子迁移数。另外生成的氯儿茶酚有更低的熔点，可以帮助聚苯硫醚隔膜在 100 到 200℃ 的加工温度下软化，形成更薄，

表面更光滑的无孔固态隔膜。

本发明所述的聚苯硫醚固态隔膜制造过程中，所述纤维化过程采用的空气源为干燥的大气环境空气，其室温 25°C 下相对湿度 (RH) <10%，其目的是通过产线的冷干和干燥吸附步骤后可以达到 -40°C 露点的极干空气，最大限度降低空气干燥过程中消耗的能源。获得极干空气的目的是能够让 PTFE 更好的纤维化，防止经过剪切摩擦后的 PTFE 纤维静电高导致的吸潮，使得后续的压膜产生断带。并且本发明中首先采用卧式冷辊压机对连续的粗条或连续厚饼进行一次减薄，此时的温度需要在 PPS 软化温度 (130°C) 以下，其目的只是为了控制后续热辊压的进料均匀。采用加热输送导轨的目的是将一次减薄后的连续薄饼 (0.3-1.5 mm) 加热到 PPS 的变形温度以上，经过卧式热辊压机后，PPS 晶体颗粒发生热塑性变形，可以更好的压成薄膜。本发明中热压后的薄膜两边切齐后，切边料可以回用到高速剪切机中，使得粉料的利用率达到 100%，进一步降低成本。所制备的聚苯硫醚固态隔膜具有以下特点：孔隙率低；电导率高；离子迁移数高；离子选择性强；离子整流作用明显，有效抑制金属负极枝晶。

本发明的正负极采用半干法制备，正负极的粉体被纤维化的 PTFE 缠结捆扎，在充放电的过程中，正负极材料的溶出/沉积不会导致电极粉化。半干法锌粉负极制备过程中，锌粉表面通过化镀钢、化镀铜、醋酸化或磷酸化处理，有效抑制了锌粉的析氢。半干法锌负极中加入阳离子螯合剂等来稳定电解液中离子浓度变化，从而获得更稳定的循环。并且在半干法锌负极中引入膨润土、蒙脱石粉、伊利石粉、高岭土粉、埃洛石粉等无机粉料，遇水后体积膨胀几倍到几十倍，并有效固定水分，降低胶团的固含量，并防止胶团因溶剂量过多导致在后续压膜过程中粘辊，成膜后干燥过程中，无机粉料体积收缩，引入孔道，提高了半干法电极的孔隙率。膨润土、蒙脱石粉、伊利石粉、高岭土粉、埃洛石粉等无机粉料具有较强的电负性，通过层状晶体结构有效吸收电解液中过量的阳离子 (Mn^{2+} , H^+ , Zn^{2+})，起到阳离子缓释的作用，减缓因活性物质溶出/沉积导致的电解液中阳离子 (Mn^{2+} , H^+ , Zn^{2+}) 大幅波动，稳定电解液 pH 值，提供体系的高可逆性。并且本发明在球磨纤维化的过程中直接引入析氢抑制剂，浆料球磨的同时，析氢抑制剂与锌粉表面发生充分的还原反应，充分钝化锌粉表面，确保在制成电极后有效抑制析氢。另外，PTFE 缠结网络的疏水作用也可以对锌粉起到保护作用。使

所述锌负极电极具有以下特点：(1)可以有效抑制枝晶；(2)具备阳离子缓释作用；(3)优良的三维导电网络，剥离/沉积活性位点多；(4)PTFE 缠结网络结构稳定；(5)孔隙率大(6)可以有效避免锌负极析氢。

另外，本发明在所述锌锰二次电池的装配过程中，对焊点进行阻水绝缘保护措施，在锌锰二次电池循环的过程中非常重要，焊点如果跟电解液接触，充放电过程中，非常容易发生电化学腐蚀，从而导致电池能量效率低，甚至出现断路失效的现象。增设外部加持机构来缩小极间距，加强极片间紧密贴合，避免了因极间距过大，造成的析氢和析氧的副反应。极大避免了电池在充放电过程中的副反应的发生，从而保证电池的循环稳定性，大幅提高电池的电化学性能；在不影响电池容量、倍率性能和能量密度的基础上，拓宽了电池的服役温度。

本发明采用涂胶喷砂不锈钢，喷砂后的不锈钢，表面除掉了轧制油，粗糙的表面同导电层和锌粉负极膜的粘接力更强，所涂的导电胶层为高纯石墨和不亲水粘接剂的混合物，可以有效阻止水对不锈钢集流体的腐蚀，防止电极膜与集流体箔材发生脱落。

在所述锌锰二次电池的化成过程中，先注入仅以水为溶剂的电解液进行初步化成，后加入醇类溶剂进行化成的方案，避免了醇在最初循环过程中过多参与副反应，导致更多的有害杂质生成，最初溶剂中仅有水参与反应，在常温下，优先构建水合固态电解质层，形成稳定的锌离子迁移壳层后，再引入醇，降低溶剂的凝固点，避免电解质盐在低温下析出，起到稳定和拓宽电解液工作温度的作用。

附图说明

图 1、图 2、图 3 为经过水热反应改性后的聚苯硫醚粉体的裂解气相色谱-质谱(PGC-MS)，用于证实反应产物中存在氯儿茶酚类结构分子。

图 4 为实施例 2 中聚苯硫醚固态隔膜的选择透过性试验，电渗析前后 H 型池的对比照片。

图 5 是本发明所述预制锌盐隔膜的结构示意图。

图 6 是实施例 1 中预制锌盐隔膜的图片。

图 7 是本发明中备注锌锰二次圆柱电池卷绕完成后的电池卷芯结构示意图。

图 8 是实施例 1 中的备注锌锰二次圆柱电池加注海水后的充放电的曲线图。

图 9 是实施例 1 中的备注锌锰二次圆柱电池加注海水后的充放电的循环图。

图 10 是实例 3-7 备注锌锰二次圆柱电池加注不同电解液后，容量的对比情况。

图 11 为实施例 8 焊点保护前备注锌锰二次电池的叠片芯包。

图 12 是实施例 8 焊点保护后备注锌锰二次电池的叠片芯包。

图 13 是实施例 8 铝塑膜包装的备注锌锰二次电池。

图 14 是实施例 8 中备注锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后稳定的循环曲线。

图 15 为实施例 9 中备注锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后在 7°C 的充放电曲线。

图 16 为实施例 10 中备注锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后在 0°C 的充放电曲线。

图 17 为实施例 11 中备注锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后在 -10°C 的充放电曲线。

图 18 为实施例 12 所述粉料处理系统的结构示意图。

图 19 为实施例 12 所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的成膜流程图。

图 20 是实施例 13 所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的表面 SEM 图。

图 21 是实施例 13 所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的截面 SEM 图。

图 22 为实施例 18 所述负极膜的表面 SEM 图像。

图 23 为实施例 18 所述负极膜的截面的 PTFE 构成的空间缠结网络结构的 SEM 图像。

图中：1-上层支撑隔膜 B，2-胶液 C，3-聚苯硫醚固态隔膜 A，4-胶液 E，5-下层支撑膜 F，6-预制锌盐隔膜 H，7-正极，8-负极，9-卷芯。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。在本发明的一种实施方式中描述的元素和特征可以与一个或更多个其它实施方式中示出的元素和特征相结合。应当注意，为了清楚的目的，说明中省略了与本发明无关的、本领域普通技术人员已知的部件和处理的表示和描述。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有付出创造

性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

适用于长寿命宽温区安时级锌锰二次电池固态隔膜的聚苯硫醚改性方法为：聚苯硫醚粉料、四氯对苯醌和去离子水三种原料混合后，进行水热反应，水热反应温度为 180-240°C，恒温时间为 1-4 小时，反应气氛为空气、氧气、氮气或氩气。聚苯硫醚粉料、四氯对苯醌和去离子水三种原料的质量比为 10:0.25-0.75:1-12。经过水热反应后，四氯对苯醌分子发生了氯离子去除，羟基增加的反应，生成了氯儿茶酚类结构的分子，包括 2,5-二氯对苯二酚、2,3,5,6-四氯酚、3,4,5-三氯邻苯二酚、四氯氢醌、3,4,6-三氯邻苯二酚等一种或几种的混合物。

实施例 1：聚苯硫醚改性

将聚苯硫醚粉料、四氯对苯醌和去离子水三种原料按照 10:0.5:3 的质量比配料混合，在 210°C 进行水热反应 2 小时，反应气氛为空气。水热反应结束后，将所得到的粉料经过裂解气相色谱-质谱(PGC-MS)检测后发现，四氯对苯醌分子发生了氯离子去除，羟基增加的反应，生成了氯儿茶酚类结构的分子，包括 2,5-二氯对苯二酚、3,4,5-三氯邻苯二酚、四氯氢醌，分别如图 1、图 2、图 3 所示。

实施例 2：聚苯硫醚改性

聚苯硫醚粉料、四氯对苯醌和去离子水三种原料按照 10:0.5:6 的质量比配料混合，在 210°C 进行水热反应 2 小时，反应气氛为空气。水热反应后，所得到的粉料经过裂解气相色谱-质谱(PGC-MS)检测后发现，四氯对苯醌分子发生了氯离子去除，羟基增加的反应，生成了氯儿茶酚类结构的分子，包括 2,5-二氯对苯二酚、3,4,5-三氯邻苯二酚、四氯氢醌以及 3,4,6-三氯邻苯二酚。

以改性后的聚苯硫醚制成的聚苯硫醚固态隔膜的选择透过性试验：采用 H 型池和电渗析法测试聚苯硫醚固态隔膜 A 的选择透过性，H 型池的阳极池中加入 70 mL 的 pH=4 的无色透明稀硫酸，在阴极池中加入 70mL 深棕色透明水溶液的母液，母液的成分为 1 mol/L 的 ZnSO_4 ，0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 ，0.1 mol/L 的 Li_2SO_4 ，0.1 mol/L 的 MnSO_4 ，0.1 mol/L 的 NiSO_4 ，0.1 mol/L 的 CoSO_4 ，0.1 mol/L 的 CuSO_4 ，0.1 mol/L 的 FeSO_4 ，0.1 mol/L 的 K_2SO_4 ，0.1 mol/L 的 MgSO_4 。阳极和阴极均采用 Pt 金属电极，采用 3.25V 槽电压进行 24 小时持续电渗析试验。图 4 为电渗析前后 H 型池的对比照片，电渗析后，左侧阴极池稀硫酸无颜色变化，电极下方有大量沉积物，Pt 电极表面有大量沉积和少量气泡。右侧阳极池依然为重金属的

深棕色。表 1 为 ICP 测定的母液在电渗析前后金属离子的浓度变化情况。证实只有锌离子透过了聚苯硫醚固态隔膜 A，这是确保备注锌锰二次电池有较好性能的核心因素。

表 1 为母液在电渗析前后金属离子的浓度变化情况

元素	提锌前	提锌后
Zn	0.98 mol/L	0.350 mol/L
Na	0.199 mol/L	0.190 mol/L
Fe	0.099 mol/L	0.099 mol/L
Li	0.198 mol/L	0.154 mol/L
Mg	0.102 mol/L	0.101 mol/L
Ni	0.099 mol/L	0.097 mol/L
Cu	0.103 mol/L	0.100 mol/L
K	0.196 mol/L	0.195 mol/L
Mn	0.097 mol/L	0.093 mol/L
Co	0.099 mol/L	0.097 mol/L

本发明所述的预制锌盐隔膜，包括聚苯硫醚固态隔膜 A 和位于聚苯硫醚固态隔膜 A 两侧的上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F，在上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F 与聚苯硫醚固态隔膜 A 之间分别填充有包括有机粘接剂和/或无机粘接剂与电解质锌盐的混合物。

如图 5 所示，位于上支撑隔膜 B 与聚苯硫醚固态隔膜 A 之间的胶液 C 与位于上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F 与聚苯硫醚固态隔膜 A 之间的胶液 E 的成分含量可以相同，也可以不同。胶液 C 和胶液 E 中有机粘接剂、无机粘接剂和电解质盐和溶剂的比例为 0-10：0-10：10-80：10-80，所述胶液 C 和胶液 E 的用量为 5-30mg/cm²；经过烘干后形成固态的混合胶层，干胶单层负载为 2-15mg/cm²，所述预制锌盐隔膜的厚度为 70-200 μm。其中有机粘接剂为聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸酯（PAA）、聚四氟乙烯（PTFE）等聚合物粘接剂中的一种或多种的混合物；无机粘接剂为钠基膨润土、磷酸二氢锌、锂基蒙脱石粉等无机粉料中的一种或多种的混合物；电解质盐为三氟甲烷磺酸锌、硫酸锌、氯化锌、高氯酸锌等无机盐中的一种或多种的混合物；溶剂为去离子水、氮甲基吡咯烷酮（NMP）、酒

精、丙二醇等溶剂的一种或多种的混合物。

所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的厚度为 5-60 μm 。上层支撑隔膜 B 和下层支撑隔膜 F 均为多孔隔膜，其材质和厚度可以相同，也可以不同；选自厚度为 3-30 μm 的聚乙烯隔膜(PE)、聚丙烯隔膜(PP)、纤维素膜、无纺布膜、PET 膜等多孔隔膜。

所述预制锌盐隔膜的制备方法可以采用从胶液存放槽中蘸取胶液的方式，也可以采用涂覆的方式在隔膜上形成胶液，再将三层隔膜复合。下面的实施例以蘸取的方式为例来具体说明。

所述备注锌锰二次电池包括正极、负极和所述预制锌盐隔膜，将制锌盐隔膜 H 置于锰氧化物正极电极和锌负极电极之间，并进行极耳焊接，通过采用叠片机或卷绕机制备得到电池电芯，放入带有能够密封的注液口的电池壳内或铝塑膜袋内，封装备用和存储。在所述备注锌锰二次电池中，所述锰氧化物正极电极采用半干法技术制造的二氧化锰干法电极，所述的锰氧化物为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 LiMn_2O_4 等一种或几种锰氧化物的混合物。所述锌负极电极采用半干法技术制造的锌粉干法电极、锌箔、镀锌铜箔等中的一种。

所述备注锌锰二次电池在存储过程中，不需要注液；需要使用电池时，在电池中注入纯水、海水或稀电解液，注入液体的量为 1-20 mL/Ah，封注液口后，得到能够充放电的锌锰二次电池。所述的稀电解液为浓度为 0.01 mol/L 到 1 mol/L 的硫酸锌、硫酸钠、硫酸镁、氯化钠、三氟甲烷磺酸锌等一种或几种的盐溶液，其溶剂为水、乙醇、甲醇、丙二醇、异丙醇、丙三醇中的一种或几种的混合物；稀电解液也可以直接为海水。

实施例 3：预制锌盐隔膜及备注锌锰二次电池

将聚苯硫醚固态隔膜 A 通过导轨进入覆膜机，上层支撑隔膜 B 经过存放胶液 C 的胶槽沾取胶液 C，并通过刮板刮去多余的胶液，与聚苯硫醚固态隔膜 A 在平台处进行复合，再经过辊压完成上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合。上层支撑隔膜 B 为亲水聚乙烯隔膜(PE)，胶液 C 由聚乙烯醇(PVA)、磷酸二氢锌、电解质盐三氟甲烷磺酸锌和水组成，四者质量比例为 1: 1: 50: 48。复合后的隔膜经过隧道炉烘干后进行裁切制得双层预制锌盐隔膜 D，并收卷，隧道炉的温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚一侧经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E, 并通过刮板刮去多余的胶液, 与下层支撑膜 F 在平台处进行复合, 再经过辊压完成下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合。支撑隔膜 F 为亲水聚乙烯膜 (PE)、胶液 E 由聚乙烯醇(PVA)、钠基膨润土、电解质盐三氟甲烷磺酸锌和水组成, 四者质量比例为 1: 1: 50: 48。复合后的三层隔膜经过隧道炉烘干后制得三层预制锌盐隔膜 H, 并收卷。隧道炉的温度为 70℃。本实施例制成的预制锌盐隔膜的外观如图 6 所示。

将 β -MnO₂ 干法电极与锌粉制成的干法电极分别作为正负极与预制锌盐隔膜 H 通过卷绕形成电芯, 装入 18650 电池壳内制成备注锌锰二次圆柱电池。图 7 是备注锌锰二次圆柱电池卷绕完成后的电池卷芯的结构示意图。需要使用电池时, 在电池中注入海水, 注入海水的量为 5 mL/Ah, 封注液口后, 锌锰二次电池即可进行充放电。图 8 为本实施例中的备注锌锰二次圆柱电池加注海水后, 充放电的曲线图, 其充放电曲线与常规的锌锰二次电池的曲线一致。图 9 是本实施例中的备注锌锰二次圆柱电池加注海水后, 充放电的循环图。电池循环稳定, 150 圈无明显衰减。

进一步地, 为了确保极片裸露处不会在充放电过程中发生析氢和析氧的副反应, 本实施例在 β -MnO₂ 干法电极与锌粉制成的干法电极的集流体裸露处贴绝缘绝水胶带进行保护, 不锈钢集流体和极耳通过电阻焊焊接在一起。所述备注锌锰二次电池外包装采用 PP 材质, 外部有加持机构, 将极间距减小为 65 μ m。

实施例 4: 预制锌盐隔膜及备注锌锰二次电池

将聚苯硫醚固态隔膜 A 通过导轨进入覆膜机, 上层支撑隔膜 B 经过存放胶液 C 的胶槽沾取胶液 C, 并通过刮板刮去多余的胶液, 与聚苯硫醚固态隔膜 A 在平台处进行复合, 再经过辊压完成上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合。上层支撑隔膜 B 为亲水聚丙烯隔膜(PP), 胶液 C 由聚丙烯酸酯 (PAA)、磷酸二氢锌、电解质盐三氟甲烷磺酸锌和水组成, 四者质量比例为 1: 2: 45: 52。复合后的隔膜经过隧道炉烘干后进行裁切制得双层预制锌盐隔膜 D, 并收卷, 隧道炉的温度为 80℃。

将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚一侧经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E, 并通过刮板刮去多余的胶液, 与下层支撑膜 F 在平台处进行复合, 再经过辊压完

成下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合。支撑隔膜 F 为亲水聚乙烯膜 (PE)、胶液 E 由聚丙烯酸酯 (PAA)、锂基蒙脱石粉、电解质盐三氟甲烷磺酸锌和水组成, 四者质量比例为 1: 2: 45: 52。复合后的三层隔膜经过隧道炉烘干后制得三层预制锌盐隔膜 H, 并收卷。隧道炉的温度为 80℃。

将 γ - MnO_2 干法电极与锌箔分别作为正负极与预制锌盐隔膜 H 通过叠片工艺形成电芯, 装入铝塑膜内制成备注锌锰二次电池。需要使用电池时, 在电池中注入 0.5 mol/L 的 ZnSO_4 溶液, 注入 ZnSO_4 溶液的量 10 mL/Ah, 封注液口后, 即可进行充放电。

实施例 5: 预制锌盐隔膜及备注锌锰二次电池

将聚苯硫醚固态隔膜 A 通过导轨进入覆膜机, 上层支撑隔膜 B 经过存放胶液 C 的胶槽沾取胶液 C, 并通过刮板刮去多余的胶液, 与聚苯硫醚固态隔膜 A 在平台处进行复合, 再经过辊压完成上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合。上层支撑隔膜 B 为亲水聚丙烯隔膜 (PP), 胶液 C 由聚四氟乙烯 (PTFE)、磷酸二氢锌、电解质盐硫酸锌和水组成, 四者质量比例为 5: 7: 38: 50。复合后的隔膜经过隧道炉烘干后进行裁切制得双层预制锌盐隔膜 D, 并收卷, 隧道炉的温度为 100℃。

将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚一侧经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E, 并通过刮板刮去多余的胶液, 与下层支撑膜 F 在平台处进行复合, 再经过辊压完成下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合。支撑隔膜 F 为亲水聚乙烯膜 (PE)、胶液 E 由聚四氟乙烯 (PTFE)、锂基蒙脱石粉、电解质盐硫酸锌和水组成, 四者质量比例为 5: 7: 38: 50。复合后的三层隔膜经过隧道炉烘干后制得三层预制锌盐隔膜 H, 并收卷。隧道炉的温度为 100℃。

将 LiMn_2O_4 干法电极与锌粉制成的干法电极分别作为正负极与预制锌盐隔膜 H 通过叠片工艺形成电芯, 装入铝塑膜内制成备注锌锰二次电池。需要使用电池时, 在电池中注入水, 注入水的量为 8 mL/Ah, 封注液口后, 即可进行充放电。

实施例 6: 预制锌盐隔膜及备注锌锰二次电池

将聚苯硫醚固态隔膜 A 通过导轨进入覆膜机, 上层支撑隔膜 B 经过存放胶液 C 的胶槽沾取胶液 C, 并通过刮板刮去多余的胶液, 与聚苯硫醚固态隔膜 A 在平台处进行复合, 再经过辊压完成上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合。上

层支撑隔膜 B 为亲水聚丙烯隔膜(PP)，胶液 C 由聚四氟乙烯 (PTFE)、磷酸二氢锌、电解质盐硫酸锌和水组成，四者质量比例为 5: 7: 38: 50。复合后的隔膜经过隧道炉烘干后进行裁切制得双层预制锌盐隔膜 D，并收卷，隧道炉的温度为 100℃。

将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚一侧经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E，并通过刮板刮去多余的胶液，与下层支撑膜 F 在平台处进行复合，再经过辊压完成下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合。支撑隔膜 F 为亲水聚乙烯膜 (PE)、胶液 E 由聚四氟乙烯 (PTFE)、锂基蒙脱石粉、电解质盐硫酸锌和水组成，四者质量比例为 5: 7: 38: 50。复合后的三层隔膜经过隧道炉烘干后制得三层预制锌盐隔膜 H，并收卷。隧道炉的温度为 100℃。

将 LiMn_2O_4 干法电极与锌粉制成的干法电极分别作为正负极与预制锌盐隔膜 H 通过叠片工艺形成电芯，装入铝塑膜内制成备注锌锰二次电池。需要使用电池时，在电池中注入 1 mol/L 的 MgSO_4 和 NaCl 混合溶液，注入混合溶液的量 为 7mL/Ah，封注液口后，即可进行充放电。

实施例 7：预制锌盐隔膜及备注锌锰二次电池

将聚苯硫醚固态隔膜 A 通过导轨进入覆膜机，上层支撑隔膜 B 经过存放胶液 C 的胶槽沾取胶液 C，并通过刮板刮去多余的胶液，与聚苯硫醚固态隔膜 A 在平台处进行复合，再经过辊压完成上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合。上层支撑隔膜 B 为纤维素隔膜，胶液 C 由聚四氟乙烯 (PTFE)、磷酸二氢锌、电解质盐硫酸锌和水组成，四者质量比例为 4: 2: 52: 40。复合后的隔膜经过隧道炉烘干后进行裁切制得双层预制锌盐隔膜 D，并收卷，隧道炉的温度为 85℃。

将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚一侧经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E，并通过刮板刮去多余的胶液，与下层支撑膜 F 在平台处进行复合，再经过辊压完成下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合。支撑隔膜 F 为纤维素隔膜、胶液 E 由聚四氟乙烯 (PTFE)、锂基蒙脱石粉、电解质盐硫酸锌和水组成，四者质量比例为 4: 2: 52: 40。复合后的三层隔膜经过隧道炉烘干后制得三层预制锌盐隔膜 H，并收卷。隧道炉的温度为 85℃。

将 LiMn_2O_4 干法电极与锌粉制成的干法电极分别作为正负极与预制锌盐隔膜 H 通过叠片工艺形成电芯，装入铝塑膜内制成备注锌锰二次电池。需要使用电池时，在电池中注入 1 mol/L 的 Na_2SO_4 和 KCl 混合溶液，注入混合溶液的量

为 8 mL/Ah，封注液口后，即可进行充放电。

图 10 是实例 3-7 备注锌锰二次电池加注不同电解液后，容量的对比情况。可以明显看出加入不同于锌离子的其他阳离子，构成了双离子和多离子体系所表达出的容量更大，体现出的电池的能量密度更高。

实施例 8

为了避免锌锰二次电池在充放电过程中的副反应的发生，本实施例中的锌锰二次电池以 γ -MnO₂ 半干法正极，锌粉半干法负极为电极，以实施例 1 经过水热改性后的聚苯硫醚粉体制成的聚苯硫醚固态隔膜来制作预制锌盐隔膜，将电极、预制锌盐隔膜材料完成叠片后，不锈钢集流体与镍极耳采用电阻焊接。焊接完成后，焊接点采用环氧树脂进行保护，以实现阻水绝缘效果，图 11 和图 12 分别是焊点保护前后的锌锰二次电池的叠片芯包，并以铝塑膜为外包装材料进行封装，如图 13 所示。

进一步地，本实施例还涉及到上述制得的锌锰二次电池的化成方法，具体为：电池先注入 1 mol/L 的硫酸钠水溶液，注液量为 7 mL/Ah。以 10 mA/g 的小电流化成进行一次放电，并以该小电流充放电 3 圈后，在电池放电状态下，注入甲醇，水溶液电解液和醇的体积比为 5:0.7，再进行真空封装。图 14 为本实施例制备的锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后在 7°C 的充放电曲线。

实施例 9

为了避免锌锰二次电池在充放电过程中的副反应的发生，本实施例中的锌锰二次电池以 γ -MnO₂ 半干法正极、锌粉半干法负极为和电极，将实施例 2 水热改性后的聚苯硫醚粉末制成的聚苯硫醚固态隔膜来制作预制锌盐隔膜，将电极与预制锌盐隔膜材料完成叠片后，正极的不锈钢集流体与镍极耳、负极的铜集流体与铜极耳之间采用电阻焊焊接，焊接点采用不饱和聚酯进行保护。

进一步地，本实施例还涉及到上述制得的锌锰二次电池的化成方法，具体为：电池先注入 1mol/L 的氯化钠水溶液，注液量为 8 mL/Ah。以 20 mA/g 小电流化成进行一次放电，小电流充放电 10 圈后，在电池放电状态下，注入异丙醇，水溶液电解液和醇的体积比为 5:2，再进行真空封装。图 15 为本实施例制备的锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后稳定的循环曲线。

实施例 10

为了避免锌锰二次电池在充放电过程中的副反应的发生,本实施例中的锌锰二次电池以 ϵ -MnO₂ 半干法正极、锌粉半干法负极为电极,以经过水热改性后的聚苯硫醚粉末制成的聚苯硫醚固态隔膜来制作预制锌盐隔膜。将电极和隔膜材料完成叠片后,不锈钢集流体与钛极耳焊接,采用电阻焊接,焊接点采用环氧树脂进行保护。

进一步地,本实施例还涉及到上述制得的锌锰二次电池的化成方法,具体为:电池先注入 1mol/L 的硫酸锌水溶液,注液量为 10 mL/Ah。以 20 mA/g 小电流化成进行一次放电,小电流充放电 10 圈后,在电池放电状态下,注入乙二醇,水溶液电解液和醇的体积比为 5:3,再进行真空封装。图 16 为本实施例制备的备注锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后在 0°C 的充放电曲线。

实施例 11

为了避免锌锰二次电池在充放电过程中的副反应的发生,本实施例中的备注锌锰二次电池以 β -MnO₂ 半干法正极、锌粉半干法负极和经过水热改性后的聚苯硫醚粉末制成的聚苯硫醚固态隔膜为来制作预制锌盐隔膜,完成叠片后,正极的不锈钢集流体与镍极耳,负极的铜集流体与铜极耳焊接,采用电阻焊接,焊接点采用呋喃树脂进行保护。

进一步地,本实施例还涉及到上述制得的锌锰二次电池的化成方法,具体为:电池先注入 1 mol/L 的三氟甲磺酸锌水溶液,注液量为 8 mL/Ah。以 20 mA/g 小电流化成进行一次放电,小电流充放电 5 圈后,在电池放电状态下,注入异丙醇,水溶液电解液和醇的体积比为 5:5,再进行真空封装。图 17 为本实施例制备的锌锰二次电池经过先水后醇的化成制度后在 -10 °C 的充放电曲线。

实施例 12: 聚苯硫醚固态隔膜的制造设备及方法

本实施例公开的是聚苯硫醚固态隔膜的制造设备,包括粉料处理系统、高速剪切机、螺杆挤出机、卧式冷辊压机、卧式热辊压机。

所述粉料处理系统包括依次连通的空压机、储气罐、冷干机、干燥吸附塔、净化柱,以及空气预热系统、粉料加热系统、超音速剪切混料机、气固分离塔,图 18 为本实施例所述粉料处理系统的结构示意图。超音速剪切混料机具有半封闭型腔,所述净化柱的出气口与超音速剪切混料机的半封闭型腔的进气口连通,且空气预热系统设置在净化柱与超音速剪切混料机之间的空气管路上。所述粉料

加热系统设置在超音速剪切混料机半封闭型腔的下料口处。所述超音速剪切混料机半封闭型腔的出料口通过管道与气固分离塔连通，气固分离塔的上部设有出气口、底部设有出料口、中部设有气锤进气孔。所述干燥吸附塔的数量为多个，多个干燥吸附塔并联设置，分别与冷干机出气口、净化柱进气口连通。所述气锤的气体来源为净化柱后的干燥压缩空气旁路，通过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

经粉料处理系统处理的粉料的制膜流过程是由图 19 所示高速剪切机、螺杆挤出机、卧式冷辊压机、卧式热辊压机完成。经粉料处理系统处理的粉料被送入高速剪切机，经剪切后进入螺杆挤出机，所述卧式冷辊压机、卧式热辊压机依次设置在螺杆挤出机的下游，且卧式冷辊压机与卧式热辊压机之间设置加热输送导轨。

实施例 13：聚苯硫醚固态隔膜的制备方法

本实施例公开了一种利用所述聚苯硫醚固态隔膜的制造设备制备聚苯硫醚固态隔膜的方法，具体步骤如下：

将 3 质量份的 LiCl 溶解在 12 质量份去离子水中制成 LiCl 溶液，0.5 质量份的四氯对苯醌与 10 质量份的交联态高结晶聚苯硫醚粉料（结晶度>70%）混合制成混合粉体 C，将 LiCl 溶液与混合粉体 C 混合成浆料 D，浆料 D 装入密闭反应釜中，进行水热反应，水热反应气氛为空气，温度为 210°C，反应时间为 2 小时，水热反应装填率为 30%，反应结束后粉料清洗呈中性烘干，制成粉料 E。

将 6wt%聚四氟乙烯粉体和 94wt%粉料 E 在混料机中混合均匀至粉料 F，混合过程在聚四氟乙烯呈玻璃态的温度条件下进行。干燥的大气环境空气 G(RH=5%)经过 15KW 空压机压缩，冷干，干燥吸附，净化，干燥吸附过程为，采用两个内含分子筛的干燥吸附塔，分子筛总重 400kg，两个塔交替工作和再生，交替时间为 6 分钟。干燥净化后的气体 45°C预热后，通过喷管，进入半封闭型腔，被加速到超音速，形成极干燥空气的超音速射流 H，露点-40°C。粉料 F 经过 100°C预热加入到半封闭型腔中，被极干燥空气的超音速射流 H 摩擦剪切，粉料 F 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 F 中的粉体形成物理粘连，且不发生化学反应，获得粉料 I；粉料 I 随气流被吹入固气分离塔中，分离塔内部有除尘滤芯，用以分离固体分料和气体，气体直接排出，滤芯上的粘附粉料被气锤吹

震到下方的收料桶里，气锤的气体来源为净化后的干燥压缩空气旁路，通过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

粉料 I 加入到高速剪切机中，进行二次纤维化，出料后进入到螺杆挤出机中，挤出呈 10 条连续的粗条 J，粗条 J 的直径为 8 mm，并进入到辊面温度为 20°C 的卧式冷辊压机进行一次减薄到 0.8 mm，减薄后进入到 130°C 的加热输送导轨中，边加热边上料进入到辊面温度为 130°C 卧式热辊压机中，进行二次减薄至 30 μ m，并切去两边缘，制成成品的固态隔膜 L，并收卷，切边料 K 回收后加入到高速剪切机中进行回用。图 20 为固态隔膜的表面 SEM 图，图 21 是固态隔膜的截面 SEM 图，固态隔膜由纤维状 PTFE 形成的缠结网络结构和塑性变形的 PPS 晶体颗粒组成的致密膜，孔隙率极低，该图中的孔隙率积分计算是 3%。

实施例 14：聚苯硫醚固态隔膜的制备方法

将 1 质量份的 NaCl 溶解在 9 质量份去离子水中制成 NaCl 溶液，0.25 质量份的四氯对苯醌与 10 质量份的交联态高结晶聚苯硫醚粉料（结晶度>60%）混合制成混合粉体 C，将 NaCl 溶液与混合粉体 C 混合成浆料 D，浆料 D 装入密闭反应釜中，进行水热反应，水热反应气氛为空气，温度为 200°C，反应时间为 3 小时，水热反应装填率为 40%，反应结束后粉料清洗呈中性烘干，制成粉料 E。

将 5wt% 聚四氟乙烯粉体和 95wt% 粉料 E 在混料机中混合均匀至粉料 F，混合过程在聚四氟乙烯呈玻璃态的温度条件下进行。干燥的大气环境空气 G(RH=8%) 经过 30KW 空压机压缩，冷干，干燥吸附，净化，干燥吸附过程为，采用两个内含分子筛的干燥吸附塔，分子筛总重 500kg，两个塔交替工作和再生，交替时间为 8 分钟。干燥净化后的气体 50°C 预热后，通过喷管，进入半封闭型腔，被加速到超音速，形成极干燥空气的超音速射流 H，露点 -45°C。粉料 F 经过 120°C 预热加入到半封闭型腔中，被极干燥空气的超音速射流 H 摩擦剪切，粉料 F 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 F 中的粉体形成物理粘连，且不发生化学反应，获得粉料 I；粉料 I 随气流被吹入固气分离塔中，分离塔内部有除尘滤芯，用以分离固体分料和气体，气体直接排出，滤芯上的粘附粉料被气锤吹震到下方的收料桶里，气锤的气体来源为净化后的干燥压缩空气旁路，通过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

粉料 I 加入到高速剪切机中，进行二次纤维化，出料后进入到螺杆挤出机中，

挤出呈连续厚饼 J，连续厚饼 J 的直径为 10 mm，并进入到辊面温度为 10°C 的卧式冷辊压机进行一次减薄到 1 mm，减薄后进入到 130°C 的加热输送导轨中，边加热边上料进入到辊面温度为 120°C 卧式热辊压机中，进行二次减薄至 35 μm ，并切去两边缘，制成成品的固态隔膜 L，并收卷，切边料 K 回收后加入到高速剪切机中进行回用。

实施例 15：聚苯硫醚固态隔膜的制备方法

将 2 质量份的 ZnCl_2 溶解在 10 质量份去离子水中制成 ZnCl_2 溶液，0.3 质量份的四氯对苯醌与 10 质量份的交联态高结晶聚苯硫醚粉料（结晶度>60%）混合制成混合粉体 C，将 ZnCl_2 溶液与混合粉体 C 混合成浆料 D，浆料 D 装入密闭反应釜中，进行水热反应，水热反应气氛为氩气，温度为 220°C，反应时间为 1.5 小时，水热反应装填率为 50%，反应结束后粉料清洗呈中性烘干，制成粉料 E。

将 4wt% 聚四氟乙烯粉体和 96wt% 粉料 E 在混料机中混合均匀至粉料 F，混合过程在聚四氟乙烯呈玻璃态的温度条件下进行。干燥的大气环境空气 G(RH=6%) 经过 30KW 空压机压缩，冷干，干燥吸附，净化，干燥吸附过程为，采用两个内含分子筛的干燥吸附塔，分子筛总重 1000kg，两个塔交替工作和再生，交替时间为 7 分钟。干燥净化后的气体 47°C 预热后，通过喷管，进入半封闭型腔，被加速到超音速，形成极干燥空气的超音速射流 H，露点 -42°C。粉料 F 经过 125°C 预热加入到半封闭型腔中，被极干燥空气的超音速射流 H 摩擦剪切，粉料 F 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 F 中的粉体形成物理粘连，且不发生化学反应，获得粉料 I；粉料 I 随气流被吹入固气分离塔中，分离塔内部有除尘滤芯，用以分离固体分料和气体，气体直接排出，滤芯上的粘附粉料被气锤吹震到下方的收料桶里，气锤的气体来源为净化后的干燥压缩空气旁路，通过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

粉料 I 加入到高速剪切机中，进行二次纤维化，出料后进入到螺杆挤出机中，挤出呈连续厚饼 J，连续厚饼 J 的直径为 7 mm，并进入到辊面温度为 25°C 的卧式冷辊压机进行一次减薄到 0.8 mm，减薄后进入到 130°C 的加热输送导轨中，边加热边上料进入到辊面温度为 130°C 卧式热辊压机中，进行二次减薄至 40 μm ，并切去两边缘，制成成品的固态隔膜 L，并收卷，切边料 K 回收后加入到高速剪切机中进行回用。

实施例 16：聚苯硫醚固态隔膜的制备方法

将 3.5 质量份的 $MgCl_2$ 溶解在 9 质量份去离子水中制成 $MgCl_2$ 溶液，0.45 质量份的四氯对苯醌与 11 质量份的交联态高结晶聚苯硫醚粉料（结晶度>60%）混合制成混合粉体 C，将 $MgCl_2$ 溶液与混合粉体 C 混合成浆料 D，浆料 D 装入密闭反应釜中，进行水热反应，水热反应气氛为空气，温度为 $215^{\circ}C$ ，反应时间为 3 小时，水热反应装填率为 30%，反应结束后粉料清洗呈中性烘干，制成粉料 E。

将 4wt% 聚四氟乙烯粉体和 96wt% 粉料 E 在混料机中混合均匀至粉料 F，混合过程在聚四氟乙烯呈玻璃态的温度条件下进行。干燥的大气环境空气 G(RH=6%) 经过 30KW 空压机压缩，冷干，干燥吸附，净化，干燥吸附过程为，采用两个内含分子筛的干燥吸附塔，分子筛总重 600 kg，两个塔交替工作和再生，交替时间为 8 分钟。干燥净化后的气体 $45^{\circ}C$ 预热后，通过喷管，进入半封闭型腔，被加速到超音速，形成极干燥空气的超音速射流 H，露点 $-40^{\circ}C$ 。粉料 F 经过 $130^{\circ}C$ 预热加入到半封闭型腔中，被极干燥空气的超音速射流 H 摩擦剪切，粉料 F 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 F 中的粉体形成物理粘连，且不发生化学反应，获得粉料 I；粉料 I 随气流被吹入固气分离塔中，分离塔内部有除尘滤芯，用以分离固体分料和气体，气体直接排出，滤芯上的粘附粉料被气锤吹震到下方的收料桶里，气锤的气体来源为净化后的干燥压缩空气旁路，通过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

粉料 I 加入到高速剪切机中，进行二次纤维化，出料后进入到螺杆挤出机中，挤出呈连续厚饼 J，连续厚饼 J 的直径为 9 mm，并进入到辊面温度为 $15^{\circ}C$ 的卧式冷辊压机进行一次减薄到 0.9mm，减薄后进入到 $130^{\circ}C$ 的加热输送导轨中，边加热边上料进入到辊面温度为 $130^{\circ}C$ 卧式热辊压机中，进行二次减薄至 40 μm ，并切去两边缘，制成成品的固态隔膜 L，并收卷，切边料 K 回收后加入到高速剪切机中进行回用。

实施例 17：锰氧化物正极电极的制造方法，

首先将二氧化锰与聚四氟乙烯混合后，在聚四氟乙烯的玻璃化转变温度以下，采用干燥的超音速射流气体喷射使聚四氟乙烯的分子链打开与正极材料粉末物理粘连，再纤维化的粉料中喷洒醇溶液，经过密炼、剪切造粒后热辊压为正极膜，

再经多次冷辊压将多层正极膜复合成厚度为 100-150 μm 的复合正极自支撑膜，最后将复合正极自支撑膜与表面涂过胶的喷砂不锈钢箔通过热辊压机复合在一起。

实施例 18：锌负极电极的制造方法，

将锌粉、ECP、高纯石墨、蒙脱石粉、氯化铟按照 74 wt%：7 wt %：5 wt %：5 wt %：1 wt%，在混料机中混合均匀至粉料 A；将 8 wt%聚四氟乙烯粉体和 92 wt%粉料 A 在 0°C的混料机中混合均匀至粉料 B；料 B 在行星磨仪中，加入乙醇和去离子水按照 1:1 的体积比配制而成的混合溶剂，在润湿的状态下通过球磨珠的高速转动，不断摩擦使得 PTFE 拉丝呈网状结构，氯化铟与锌粉发生还原反应，待上述过程结束后，过滤获得胶团 C；胶团 C 经密炼后形成均匀胶团，该胶团经过剪切造粒后制成大小均一的毫米级颗粒料 E，固含量在 50%；颗粒 E 经卧式热辊压机辊压一次达到 150 μm 负极膜 F，热辊压温度为 80 °C。负极膜 F 在卧式热辊下方经过完成切边，达到膜材宽度要求，切边料可再次剪碎，并投入到颗粒料 E 中，完成边料回用。切边后的负极膜 F 贴覆到多孔离型纸的托带上，完成收卷。收卷后，整卷进行干燥，脱去部分溶剂，半干状态的负极膜 F 的固含量在 65%。负极膜 F 的表面和截面的结构如图 22 和图 23 所示，PTFE 形成的缠结网络结构可以使得电极的结构更加稳定。采用热压复合工艺，将揭掉离型纸后的半干燥负极膜 F 热复合在涂胶不锈钢箔的两面制成电极。

实施例 19：锌负极电极的制造方法

将锌粉、SP、高纯石墨、伊利石粉、氯化铜按照 50 wt %：15 wt %：15 wt %：10 wt %：2 wt %，在混料机中混合均匀至粉料 A；将 8 wt%聚四氟乙烯粉体和 92 wt%粉料 A 在 5°C的混料机中混合均匀至粉料 B；料 B 在行星磨仪中，加入一定的醇类溶剂，在润湿的状态下通过球磨珠的高速转动，不断摩擦使得其拉丝呈网状结构，粉料 B 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 A 中的粉体形成物理粘连，氯化铜与锌粉发生还原反应，待上述过程结束后，过滤获得胶团 C；胶团 C 经密炼后形成均匀胶团，该胶团经过剪切造粒后制成大小均一的毫米级颗粒料 E，固含量在 75%；颗粒 E 经卧式热辊压机辊压一次达到 120 μm 负极膜 F，热辊压温度为 90 °C。负极膜 F 在卧式热辊下方经过完成切边，达到膜材宽度要求，切边料可再次剪碎，并投入到颗粒料 E 中，完成边料回用。切边后的

负极膜 F 贴覆到多孔离型纸的托带上, 完成收卷。收卷后, 整卷进行干燥, 脱去部分溶剂, 半干状态的负极膜 F 的固含量在 60%。采用热压复合工艺, 将揭掉离型纸后的半干燥负极膜 F 热复合在涂胶不锈钢箔的两面制成电极。

实施例 20: 锌负极电极的制造方法

将锌粉、ECP、人造石墨、高岭土、硫酸铟按照 60 wt %: 10 wt %: 8 wt %: 10 wt %: 4 wt %, 在混料机中混合均匀至粉料 A; 将 8 wt% 聚四氟乙烯粉体和 92 wt% 粉料 A 在 5°C 的混料机中混合均匀至粉料 B; 粉料 B 在行星磨仪中, 加入一定的醇类溶剂, 在润湿的状态下通过球磨珠的高速转动, 不断摩擦使得其拉丝呈网状结构, 粉料 B 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开, 同 A 中的粉体形成物理粘连, 硫酸铟与锌粉发生还原反应, 待上述过程结束后, 过滤获得胶团 C; 胶团 C 经密炼后形成均匀胶团, 该胶团经过剪切造粒后制成大小均一的毫米级颗粒料 E, 固含量在 75%; 颗粒 E 经卧式热辊压机辊压一次达到 120 μ m 负极膜 F, 热辊压温度为 90 °C。负极膜 F 在卧式热辊下方经过完成切边, 达到膜材宽度要求, 切边料可再次剪碎, 并投入到颗粒料 E 中, 完成边料回用。切边后的负极膜 F 贴覆到多孔离型纸的托带上, 完成收卷。收卷后, 整卷进行干燥, 脱去部分溶剂, 半干状态的负极膜 F 的固含量在 60%。采用热压复合工艺, 将揭掉离型纸后的半干燥负极膜 F 热复合在涂胶不锈钢箔的两面制成电极。

实施例 21: 锌负极电极的制造方法

将锌粉、SP、人造石墨、埃洛石粉、硫酸铜按照 67 wt %: 5 wt %: 5 wt %: 10 wt %: 5 wt %, 在混料机中混合均匀至粉料 A; 将 8 wt% 聚四氟乙烯粉体和 92 wt% 粉料 A 在 0°C 的混料机中混合均匀至粉料 B; 料 B 在行星磨仪中, 加入一定的醇类溶剂, 在润湿的状态下通过球磨珠的高速转动, 不断摩擦使得其拉丝呈网状结构, 粉料 B 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开, 同 A 中的粉体形成物理粘连, 硫酸铜与锌粉发生还原反应, 待上述过程结束后, 过滤获得胶团 C; 胶团 C 经密炼后形成均匀胶团, 该胶团经过剪切造粒后制成大小均一的毫米级颗粒料 E, 固含量在 70%; 颗粒 E 经卧式热辊压机辊压一次达到 100 μ m 负极膜 F, 热辊压温度为 95 °C。负极膜 F 在卧式热辊下方经过完成切边, 达到膜材宽度要求, 切边料可再次剪碎, 并投入到颗粒料 E 中, 完成边料回用。切边后的负极膜 F 贴覆到多孔离型纸的托带上, 完成收卷。收卷后, 整卷进行干燥, 脱去

部分溶剂，半干状态的负极膜 F 的固含量在 55%。采用热压复合工艺，将揭掉离型纸后的半干燥负极膜 F 热复合在涂胶不锈钢箔的两面制成电极。

1. 一种聚苯硫醚改性方法，其特征在于：将聚苯硫醚粉料、四氯对苯醌和去离子水按照 10:0.25-0.75:1-12 的质量比混合后，于 180-240 °C 进行水热反应，在水热反应过程中四氯对苯醌分子发生了氯离子去除，羟基增加的反应，生成了氯儿茶酚类结构的分子。

2. 根据权利要求 1 所述的聚苯硫醚改性方法，其特征在于，所述水热反应温的恒温时间为 1-4 小时，反应气氛为空气、氧气、氮气或氩气。

3. 权利要求 1-2 任一项所述的聚苯硫醚改性方法制成的改性聚苯硫醚，其特征在于，在聚苯硫醚固态隔膜中负载有氯儿茶酚类结构的分子；所述的氯儿茶酚类结构分子为 2,5-二氯对苯二酚、2,3,5,6-四氯酚、3,4,5-三氯邻苯二酚、四氯氢醌、3,4,6-三氯邻苯二酚等一种或几种的混合物。

4. 由权利有要求 3 所述的改性聚苯硫醚制成的聚苯硫醚固态隔膜。

5. 由权利有要求 4 所述的聚苯硫醚固态隔膜，其特征在于，所述聚苯硫醚固态隔膜具有锌离子选择透过性。

6. 预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将聚苯硫醚固态隔膜 A、上层支撑隔膜 B 中的一个在沾取或者涂覆胶液 C 后将两者贴合，使胶液 C 位于聚苯硫醚固态隔膜 A 与上层支撑隔膜 B 之间，再经过辊压使上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 的复合；复合后的上层支撑隔膜 B 与固态隔膜 A 经过烘干后制得双层预制锌盐隔膜 D；

(2) 将双层预制锌盐隔膜 D 的聚苯硫醚固态隔膜 A 裸露表面、下层支撑膜 F 中的一个在沾取或者涂覆胶液 E 后将两者贴合，使胶液 E 位于，经过存放胶液 E 的胶槽沾取胶液 E，并通过刮板刮去多余的胶液，或者将胶液 E 聚苯硫醚固态隔膜 A 与下层支撑膜 F 之间，再经过辊压使下层支撑隔膜 F 与双层预制锌盐隔膜 D 的复合，复合后的三层隔膜经烘干后制得预制锌盐隔膜 H；

所述上层支撑隔膜 B 和下层支撑隔膜 F 均为多孔隔膜，所述胶液 C 和胶液 E 为有机粘接剂和/或无机粘接剂与电解质锌盐、溶剂的混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述有机粘接剂、无机粘接剂和电解质盐和溶剂的质量比为 0-10：0-10：10-80：10-80。

8. 根据权利要求 6 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述有机粘接剂为聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸酯 (PAA)、聚四氟乙烯 (PTFE) 中的一

种或多种的混合物；无机粘接剂为钠基膨润土、磷酸二氢锌、锂基蒙脱石粉中的一种或多种的混合物；电解质锌盐为三氟甲烷磺酸锌、硫酸锌、氯化锌、高氯酸锌中的一种或几种的混合物；溶剂为去离子水、氮甲基吡咯烷酮（NMP）、酒精、丙二醇的一种或几种的混合物。

9. 根据权利要求 6 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的厚度为 5-60 μm ，所述多孔隔膜为聚乙烯隔膜(PE)、聚丙烯隔膜(PP)、纤维素膜、无纺布膜、PET 膜中的一种，其厚度为 3-30 μm 。

10. 根据权利要求 6 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述胶液 C、胶液 E 的用量为 5-30 mg/cm^2 ；两次的烘干温度均为 50-100 $^{\circ}\text{C}$ ；烘干后，干胶单层负载为 2-15 mg/cm^2 ，所述预制锌盐隔膜 H 的厚度为 70-200 μm 。

11. 根据权利要求 6 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述聚苯硫醚固态隔膜 A 是由权利要求 3 或 4 中所述的改性聚苯硫醚制成的。

12. 根据权利要求 10 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的制造设备，包括粉料处理系统、高速剪切机、螺杆挤出机、卧式冷辊压机、卧式热辊压机；

所述粉料处理系统包括依次连通的空压机、储气罐、冷干机、干燥吸附塔、净化柱，以及空气预热系统、粉料加热系统、超音速剪切混料机、气固分离塔；超音速剪切混料机具有半封闭型腔，所述净化柱的出气口与超音速剪切混料机的半封闭型腔的进气口连通，且空气预热系统设置在净化柱与超音速剪切混料机之间的空气管路上；所述粉料加热系统设置在超音速剪切混料机半封闭型腔的下料口处；所述超音速剪切混料机半封闭型腔的出料口通过管道与气固分离塔连通，气固分离塔的上部设有出气口、底部设有出料口、中部设有气锤进气孔；

经粉料处理系统处理的粉料被送入高速剪切机，经剪切后进入螺杆挤出机，所述卧式冷辊压机、卧式热辊压机依次设置在螺杆挤出机的下游，且卧式冷辊压机与卧式热辊压机之间设置加热输送导轨。

13. 根据权利要求 12 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述干燥吸附塔的数量为多个，多个干燥吸附塔并联设置，分别与冷干机出气口、净化柱进气口连通；所述气锤的气体来源为净化柱后的干燥压缩空气旁路，通

过间歇式释放压缩空气实现气锤功能。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述聚苯硫醚固态隔膜 A 的制造方法，包括以下步骤：

(1) 制粉：

将金属氯化物 A 溶解在去离子水中制成溶液 B，四氯对苯醌与聚苯硫醚粉料混合制成混合粉体 C，将溶液 B 与混合粉体 C 混合成浆料 D，浆料 D 装入密闭反应釜中，进行水热反应，反应结束后粉料清洗呈中性烘干，制成粉料 E；

(2) 纤维化：

将聚四氟乙烯粉体和粉料 E 在混料机中混合均匀至粉料 F，混合过程在聚四氟乙烯呈玻璃态的温度条件下进行；

干燥的空气 G 经过空压机压缩、冷干、干燥吸附、净化、预热后，通过喷管，进入半封闭型腔，被加速到超音速，形成极干燥空气的超音速射流 H；

粉料 F 经过预热加入到半封闭型腔中，被极干燥空气的超音速射流 H 摩擦剪切，粉料 F 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同 F 中的粉体形成物理粘连，且不发生化学反应，获得粉料 I；

粉料 I 随气流被吹入固气分离塔中，分离塔内部有除尘滤芯，用以分离固体粉料和气体，气体直接排出，滤芯上粘附的粉料被气锤吹震到下方的收料桶里；

(3) 制膜：

粉料 I 加入到高速剪切机中，进行二次纤维化，出料后进入到螺杆挤出机中，挤出呈多条连续的粗条或连续厚饼 J，并进入到卧式冷辊压机进行一次减薄，减薄后进入到加热输送导轨中，边加热边上料进入到卧式热辊压机中，进行二次减薄，并切去两边缘，制成成品的固态隔膜 L，并收卷。

15. 根据权利要求 14 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述制粉工艺中的金属氯化物 A 为氯化锂、氯化钠、氯化锌、氯化镁、氯化铝中的一种或几种的混合物；所述的聚苯硫醚粉料为交联态高结晶聚苯硫醚粉料，结晶度>60%，粉料的 D50 为 3-25 μm ；所述的金属氯化物，去离子水，四氯对苯醌，聚苯硫醚的质量比为 0-3:3-30:0.1-0.75:5-15；所述的水热反应釜内的气氛为空气或氩气，所述水热反应温度为 150-250 $^{\circ}\text{C}$ ，所述水热反应时间为 1-4 小时；

水热反应的体积填充率为 20%-70%。

16. 根据权利要求 14 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述纤维化过程中，干燥空气 G，其室温 25℃下相对湿度 (RH) <10%；所述的空压机的功率大于等于 15kW，连续化生产优选 30kW 以上；所述的极干燥空气的超音速射流 H，其露点低于-40℃；所述干燥吸附过程为，采用多个内含分子筛的干燥吸附塔，分子筛总重>200kg，多个干燥吸附塔交替工作和再生，交替时间为 3-12 分钟。

17. 根据权利要求 14 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述纤维化过程中，进入喷管前的空气预热温度为 30-60℃，进入半封闭型腔中粉料 F 的预热温度为 40-220℃。

18. 根据权利要求 14 所述的预制锌盐隔膜的制造方法，其特征在于：所述制膜过程，多条连续的粗条或连续厚饼 J，其形状由螺杆挤出机挤压头模具决定，连续粗条的直径或连续厚饼的厚度在 3-12 mm 之间；所述卧式冷辊压机的辊面温度为-10-30℃；所述一次减薄后的厚度为 0.3-1.5 mm；所述加热输送导轨的温度为 90-150℃；所述卧式热辊压机的辊面温度为 110-160℃；所述二次减薄后的厚度为 5-60 μm。

19. 根据权利要求 6-10 中任一项所述预制锌盐隔膜的制造方法制成的预制锌盐隔膜，其特征在于，包括聚苯硫醚固态隔膜 A 和位于聚苯硫醚固态隔膜 A 两侧的上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F，在上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F 与聚苯硫醚固态隔膜 A 之间分别填充有包括有机粘接剂和/或无机粘接剂与电解质盐的混合物。

20. 根据权利要求 10-18 中任一项所述预制锌盐隔膜的制造方法制成的预制锌盐隔膜，其特征在于，包括聚苯硫醚固态隔膜 A 和位于聚苯硫醚固态隔膜 A 两侧的上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F，在上支撑隔膜 B、下支撑隔膜 F 与聚苯硫醚固态隔膜 A 之间分别填充有包括有机粘接剂和/或无机粘接剂与电解质盐的混合物，所述聚苯硫醚固态隔膜 A 是由权利要求 3 所述的改性聚苯硫醚制成。

21. 由权利要求 19 或 20 所述预制锌盐隔膜制成的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，将预制锌盐隔膜 H 置于锰氧化物正极电极和锌负极电极之间，并进行极耳焊接，通过采用叠片机或卷绕机制备得到电池电芯，放入电池壳体

或铝塑膜袋内，封装备用，储存；所述电池壳体或铝塑膜袋上留有能够密封的注液口。

22. 根据权利要求 21 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述锰氧化物正极电极采用半干法技术制造的二氧化锰干法电极，所述的锰氧化物为 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 LiMn_2O_4 中的一种或几种的混合物；所述锌负极电极采用半干法技术制造的锌粉干法电极、锌箔、镀锌铜箔中的一种。

23. 根据权利要求 21 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，在极耳焊接完成后对焊接点进行阻水绝缘保护。

24. 根据权利要求 23 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，焊接点的阻水绝缘保护是采用阻水绝缘胶带包裹、涂氧化铝层或涂抹树脂保护；所述树脂为环氧树脂、酚醛树脂、呋喃树脂、不饱和聚酯中的一种或几种；所述极耳为镍极耳、铜极耳、钛极耳或铝极耳。

25. 根据权利要求 21 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，在得到电池电芯后还采用外部加持机构以增大所述预制锌盐隔膜 H、锰氧化物正极电极和锌负极电极间的预紧力，使极间距被控制在 50-120 μm 。

26. 根据权利要求 21 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述电池壳体外包装采用阻水阻气耐酸蚀材料，所述阻水阻气耐酸蚀材料为无孔膜。

27. 根据权利要求 26 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述无孔膜为双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)、流延聚丙烯薄膜(CPP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 无孔膜中的一种或几种的复合膜。

28. 根据权利要求 21 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述锰氧化物正极电极的制造方法，包括以下步骤：首先将二氧化锰与聚四氟乙烯混合后，在聚四氟乙烯的玻璃化转变温度以下，采用干燥的超音速射流气体喷射使聚四氟乙烯的分子链打开与正极材料粉末物理粘连，再纤维化的粉料中喷洒醇溶液，经过密炼、剪切造粒后热辊压为正极膜，再经多次冷辊压将多层正极膜复合成厚度为 100-150 μm 的复合正极自支撑膜，最后将复合正极自支撑

膜与表面涂过胶的喷砂不锈钢箔通过热辊压机复合在一起。

29. 根据权利要求 21 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述锌负极电极的制造方法，包括以下步骤：

将锌粉、导电剂、增韧导电剂、阳离子缓释剂、析氢抑制剂在混料机中混合均匀至粉料 A；所述的阳离子缓释剂为具有电负性且遇水体积膨胀的无机粉料；所述的析氢抑制剂是同锌粉在醇水溶剂中能发生还原反应的金属化合物；锌粉、导电剂、增韧导电剂、阳离子缓释剂、聚四氟乙烯、析氢抑制剂粉体的重量百分比：60%-90%：1%-10%：1%-10%：1%-10%：3%-15%：0.1%-5%；

将聚四氟乙烯粉体和粉料 A 在混料机中混合均匀至粉料 B；混合过程在聚四氟乙烯（PTFE）呈玻璃态的温度条件下进行；

所述粉料 B 和醇水混合溶剂在球磨设备中，通过球磨珠在高速转动中不断摩擦使得 PTFE 拉丝呈网状结构，粉料 B 中的聚四氟乙烯的分子链延展打开，同粉料 A 中的粉体形成物理粘连，析氢抑制剂与锌粉表面发生还原反应，待上述过程结束后，过滤获得胶团 C；

胶团 C 经密炼后形成均匀胶团，再经过剪切造粒后制成大小均一的毫米级颗粒料 E；

颗粒料 E 经卧式热辊压机热压制成负极膜 F，并采用多孔离型纸做支撑托带完成收卷，贴覆离型纸的负极膜 F 整卷进行干燥，排除部分溶剂；

采用热压复合工艺，将揭掉离型纸后的半干燥负极膜 F 热复合在涂胶不锈钢箔的两面制成电极。

30. 根据权利要求 29 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述锌粉为粒径在 5-20 μm 的粉末状颗粒；所述导电剂为 super-P、ECP 中的一种或两种，所述的增韧导电剂为人造石墨、高纯石墨中的一种或两种的混合物。

31. 根据权利要求 29 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述阳离子缓释剂为膨润土、蒙脱石粉、伊利石粉、高岭土粉、埃洛石粉中的一种或几种；所述析氢抑制剂为氯化镉、氯化铜、硫酸镉、硫酸铜中的一种或几种。

32. 根据权利要求 29 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述醇水混合溶剂为水和异丙醇、丙二醇或乙醇的混合溶剂，水与醇的体积百分

比为：40%-80%：20%-60%；所述的均匀胶团的固含量为 40%-60%。

33. 根据权利要求 29 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述颗粒料 E 经卧式热辊压机辊压一次达到负极膜 F 的厚度为 90-200 μm ，热辊压温度为 55-95 $^{\circ}\text{C}$ 。

34. 根据权利要求 29 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，半干燥负极膜 F 与不锈钢箔热复合时，涂胶不锈钢箔被两张已揭掉离型纸的负极膜 F 夹在中间，经同速放卷，进入两个相对转动的卧式热辊压机，辊压温度为 30-120 $^{\circ}\text{C}$ ，通过调节辊缝宽度，控制压力，使得负极膜 F 刚好能够复合在涂胶不锈钢箔上即可，避免因辊压力过大导致负极膜 F 形变过大拉断不锈钢箔。

35. 根据权利要求 29 所述的备注锌锰二次电池制造方法，其特征在于，所述的涂胶不锈钢箔为采用凹版印刷机将高导电浆料印刷在不锈钢箔的两面，不锈钢箔表面在涂胶前需经过喷砂处理，除掉表面轧制油，高导电浆料由高纯石墨、不亲水粘接剂和非水溶剂组成。

36. 根据权利要求 21-29 任一项所述的备注锌锰二次电池制造方法制成的备注锌锰二次电池，其特征在于，由锰氧化物正极电极、锌负极电极、三层预制锌盐隔膜 H 和带有可密封注液口的电池壳体或铝塑膜袋组成，锰氧化物正极电极、锌负极电极和三层预制锌盐隔膜 H 经极耳焊接后，置于电池壳体或铝塑膜袋内。

37. 根据权利要求 36 所述的备注锌锰二次电池的应用方法，其特征在于，所述备注锌锰二次电池在存储运输过程中，不需要注液；在投入使用前，在电池中注入纯水、海水或稀电解液；优选地，所述的稀电解液为浓度为 0.01 mol/L 到 1 mol/L 的硫酸锌、硫酸钠、硫酸镁、氯化钠、三氟甲烷磺酸锌中的一种或几种的盐溶液，其溶剂为水、乙醇、甲醇、丙二醇、异丙醇、丙三醇中的一种或几种的混合物；优选地，注入液体的量为 1-20 mL/Ah。

38. 根据权利要求 36 所述的备注锌锰二次电池的化成方法，其特征在于，在电池化成过程中，首先在所述二次电池中注入仅以水为溶剂的电解液，以电流密度为 1-20 mA/g 的小电流化成进行一次放电，再进行充放电 0-40 圈后，在电池放电状态下，注入有机溶剂，再进行真空封装，所述有机溶剂为与水混合后能够降低水的凝固点的有机溶剂，所述的水溶液电解液和有机溶剂的体积比

为 5:0.3-5。

39. 根据权利要求 37 所述的备注锌锰二次电池的化成方法，其特征在于，所述以水为溶剂的电解液是 2-3mol/L 的三氟甲磺酸锌水溶液、2-3mol/L 的硫酸锌水溶液或 2-3mol/L 的氯化锌水溶液；注液量为 3-10 mL/Ah。

40. 根据权利要求 37 所述的备注锌锰二次电池的化成方法，其特征在于，所述有机溶剂为醇、二甲基亚砷、碳酸丙烯酯、乙腈。

41. 根据权利要求 39 所述的备注锌锰二次电池的化成方法，其特征在于，所述的醇为甲醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇中的一种或几种的混合醇。

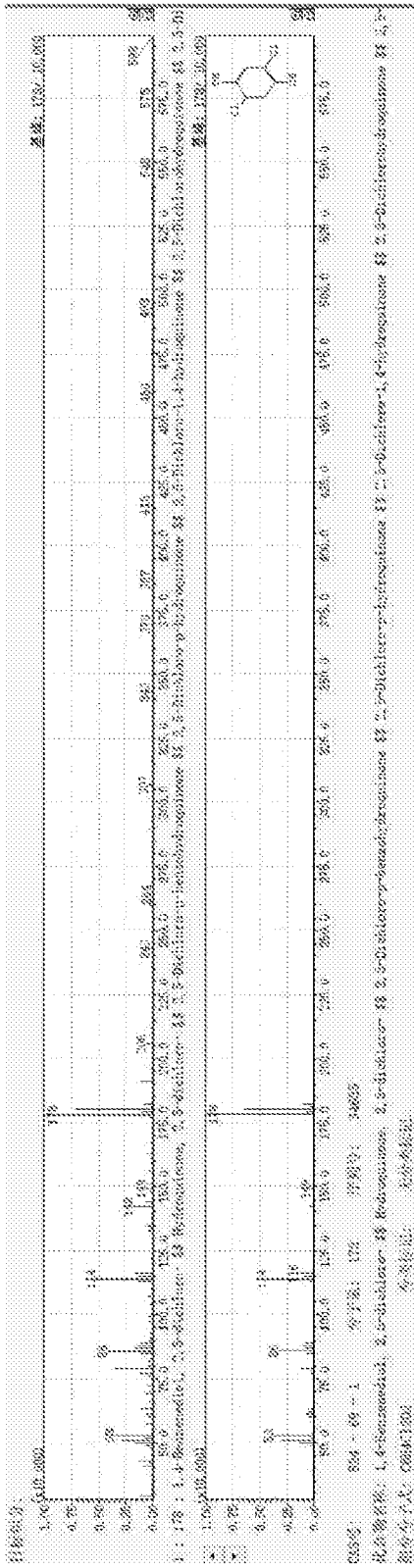


图 1

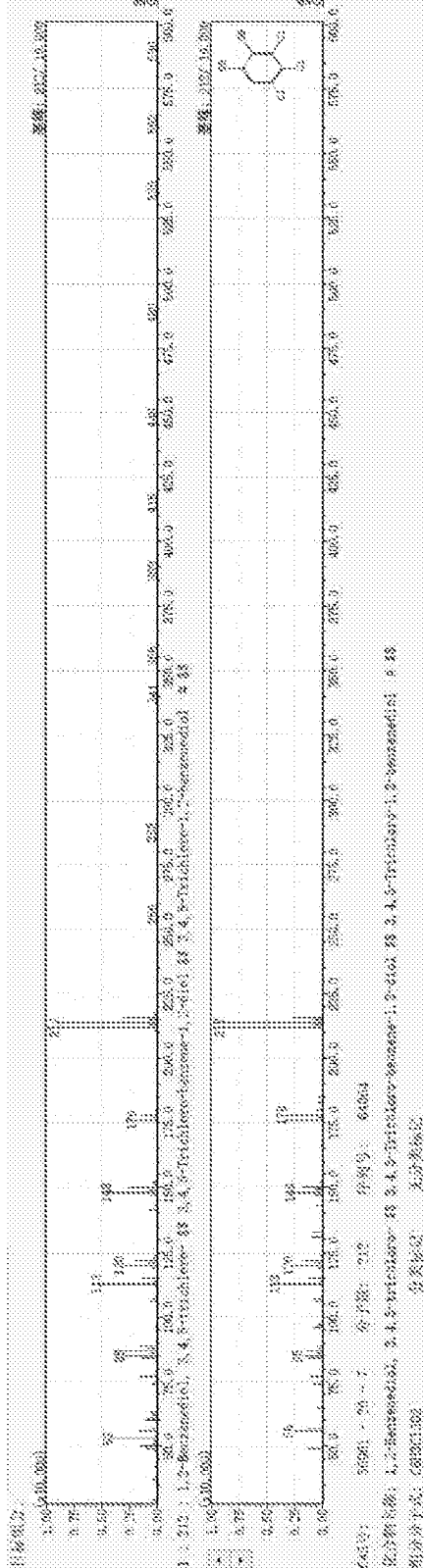
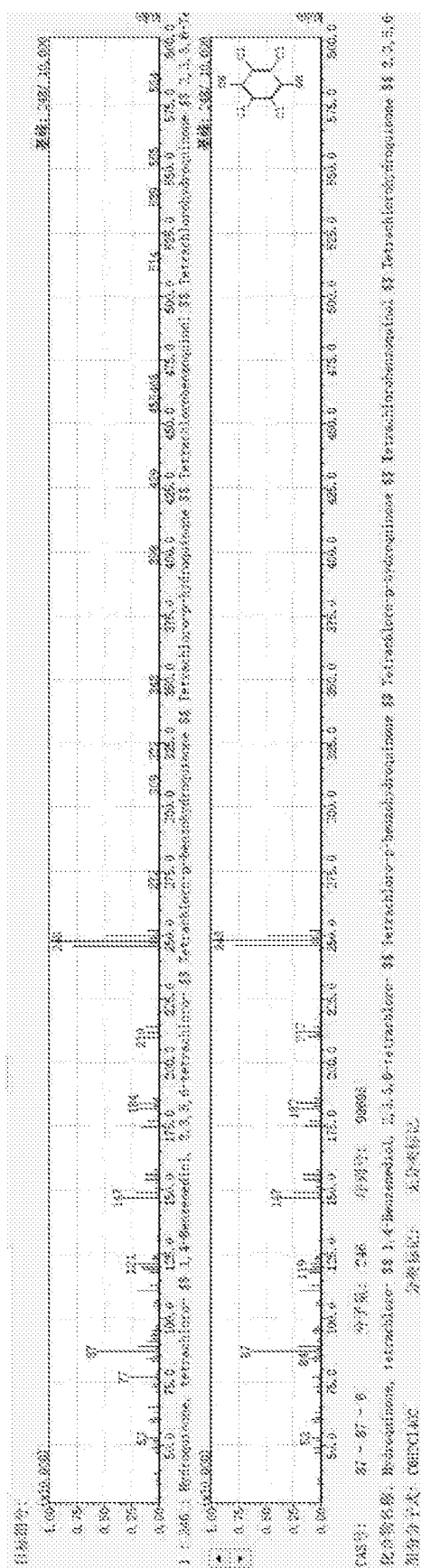
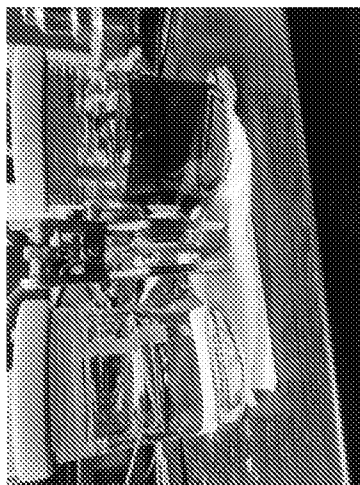
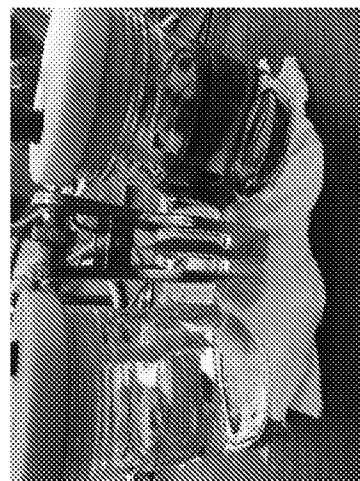


图 2

3


(a)



(9)

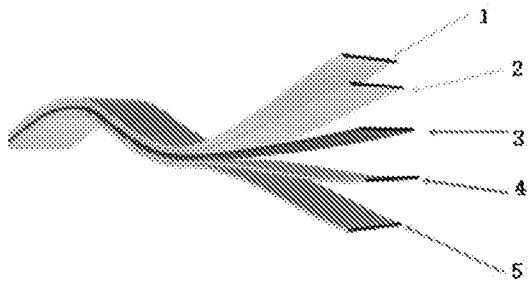


图 5

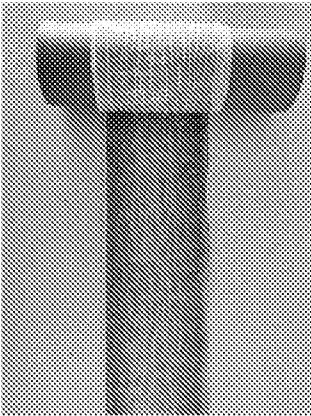


图 6

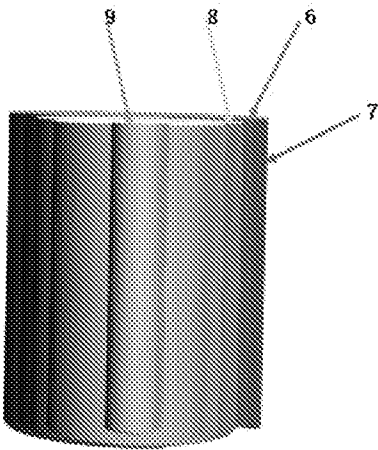


图 7

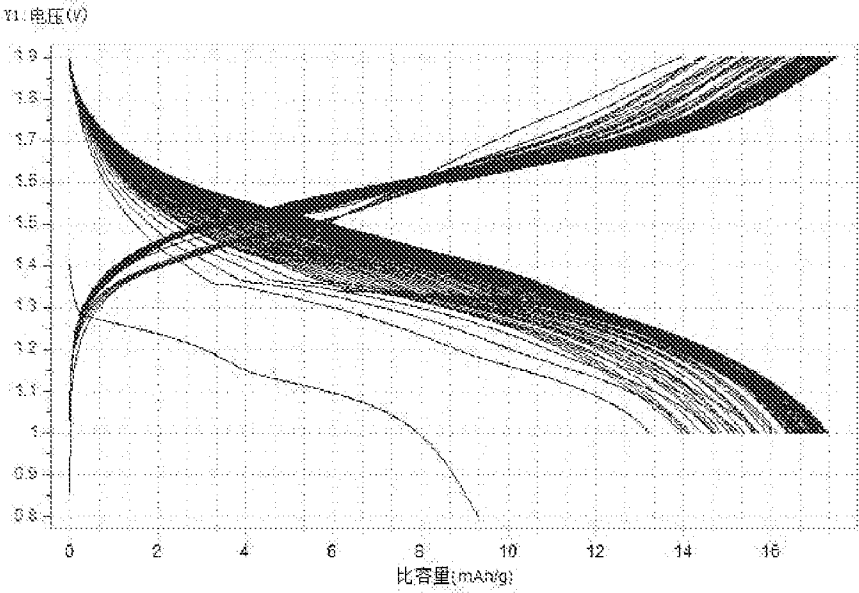


图 8

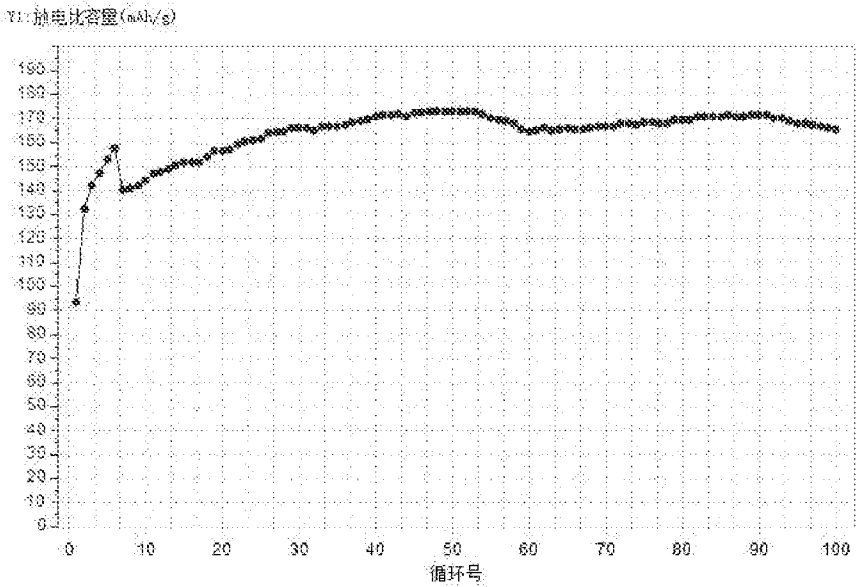


图 9

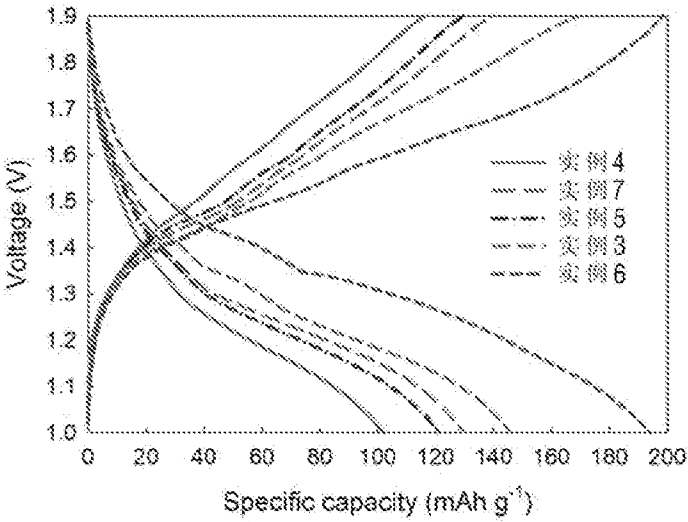


图 10



图 11

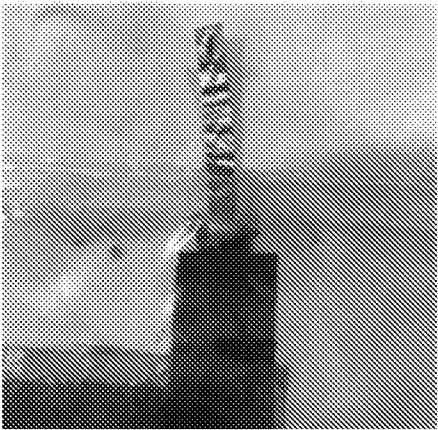


图 12

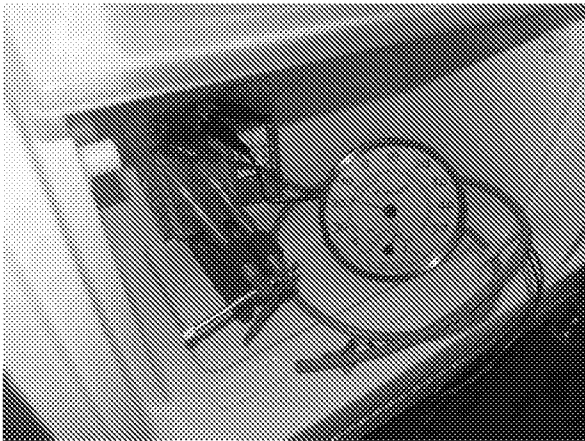


图 13

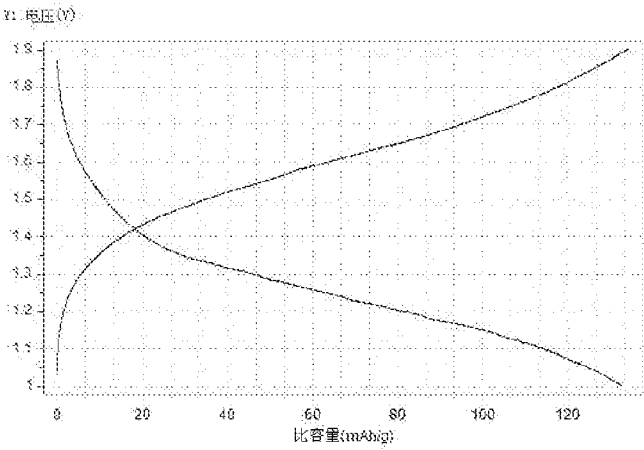


图 14

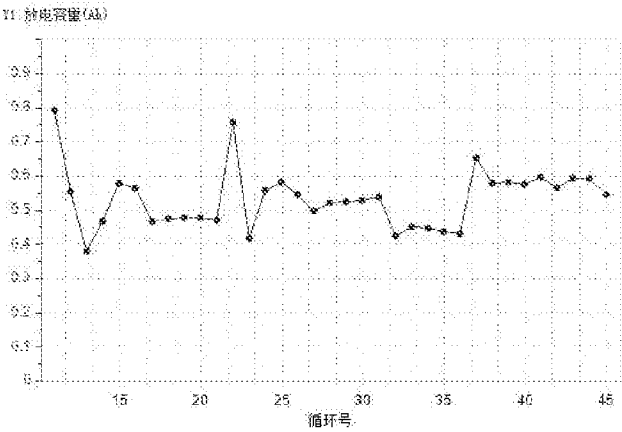


图 15

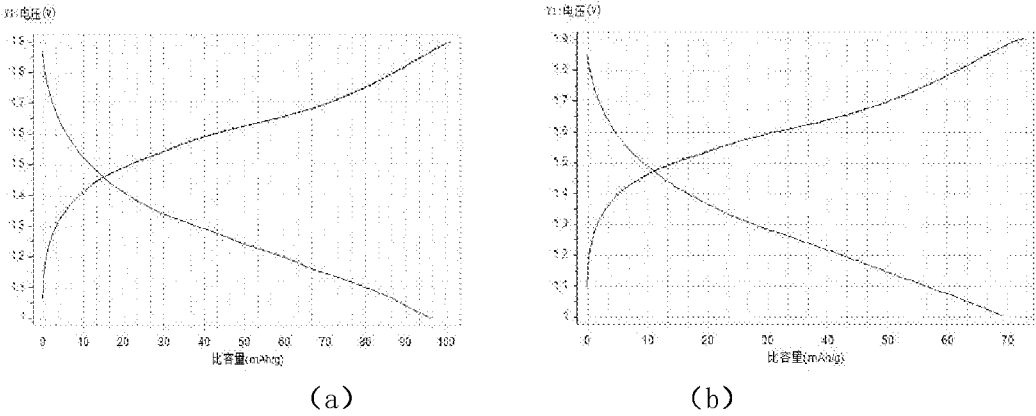


图 16

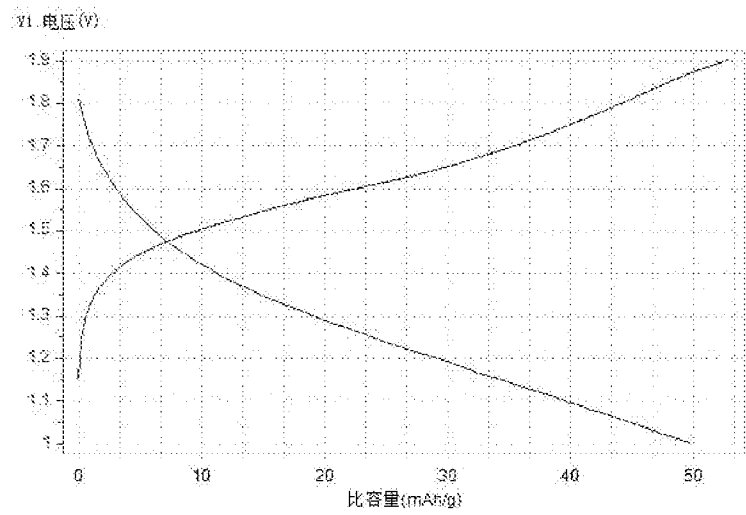


图 17

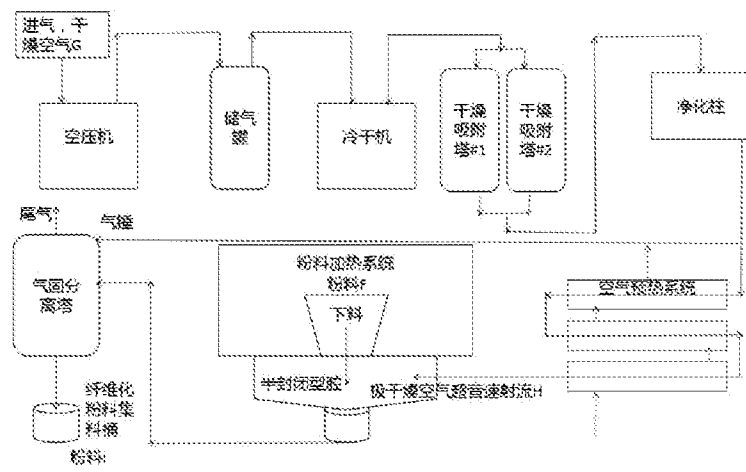


图 18

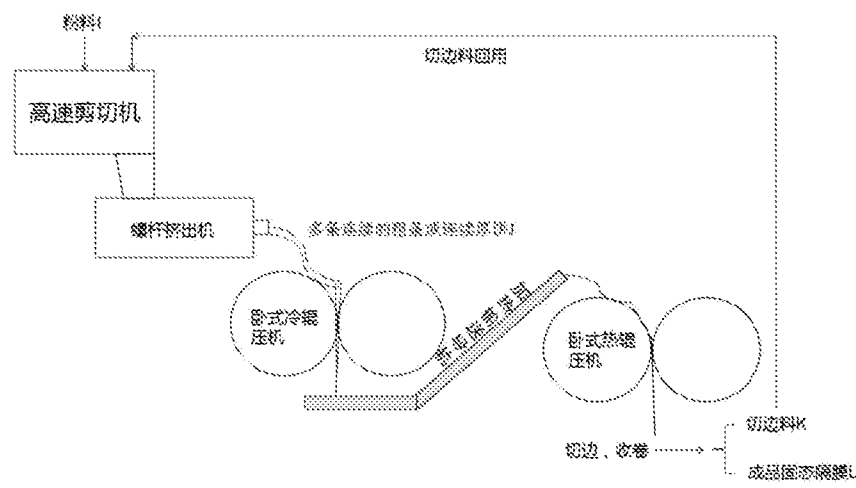


图 19

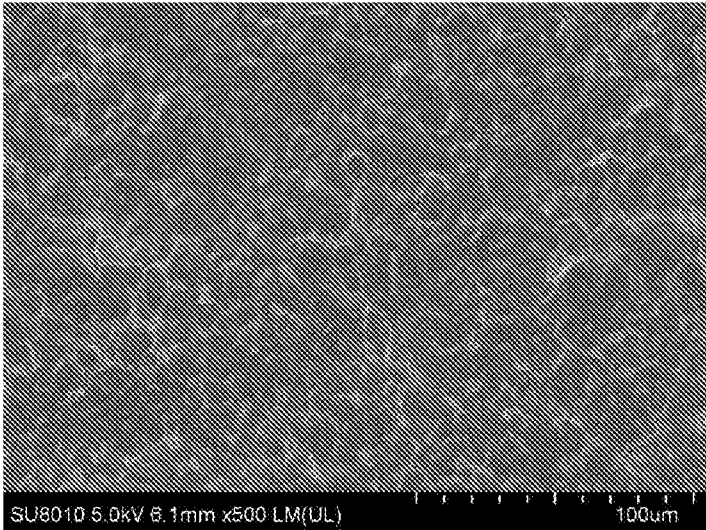


图 20

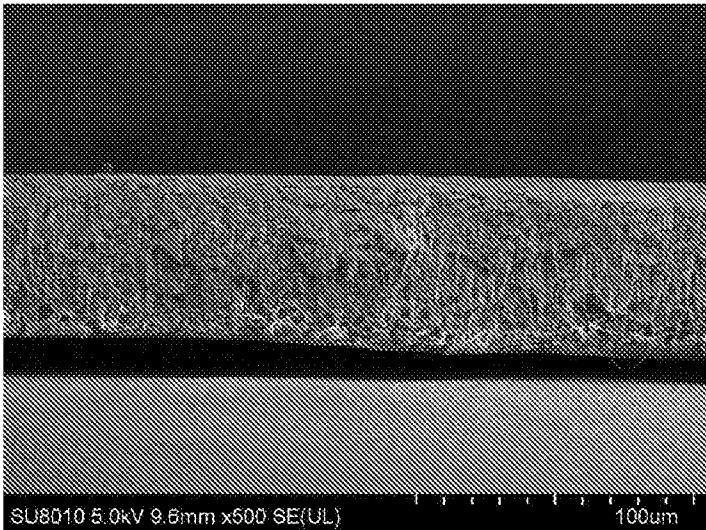


图 21



图 22

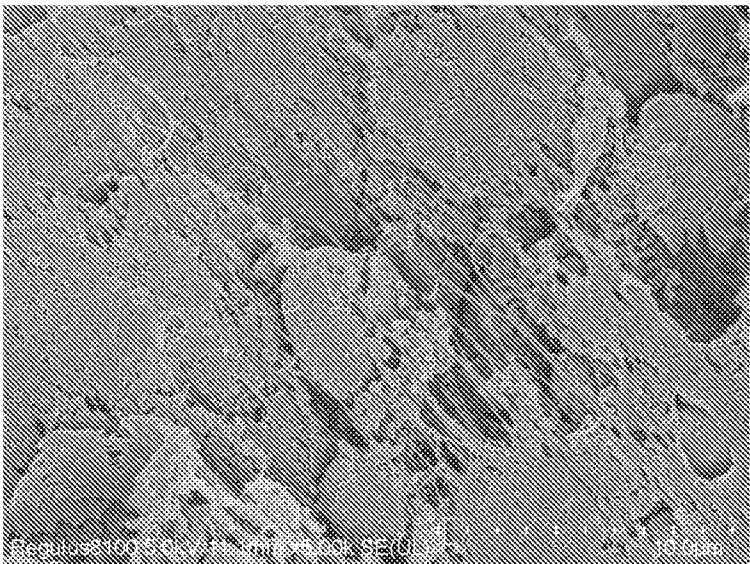


图 23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/086497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G75/029(2016.01)i; H01M50/414(2021.01)i; H01M50/403(2021.01)i; H01M50/40(2021.01)i; H01M10/44(2006.01)i; H01M10/36(2010.01)i; H01M10/38(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C08G, H01M, C08G75, H01M50, H01M10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, CNABS, ENTXT, ENTXTC, DWPI, EPODOC: 四氯对苯醌, 聚苯基硫醚, 聚苯硫醚, 聚芳基硫醚, 聚芳硫醚, 氯儿茶酚, 二氯对苯二酚, 四氯酚, 三氯邻苯二酚, 四氯氢醌, 络合, 膜, 水热, 锌离子, 金属盐, 氯化锌, 胶液, 黏合, 粘合, 复合, 电池, polyphenylene sulfide, polyphenylenesulfide, +benzoquinone, +tetrachlorophenol, +dichlorohydroquinone, +trichlorocatechol, tetrachlorohydroquinone, complex+, film, membrane, metal salt, zinc chloride, hydrothermal, zinc, glue, adhesiv+, compound +, batter+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117264212 A (JIANGSU UNIVERSITY) 22 December 2023 (2023-12-22) claims 1-4	1-4
A	CN 113078372 A (JIANGSU UNIVERSITY et al.) 06 July 2021 (2021-07-06) description, paragraphs [0005]-[0016]	1-41
A	CN 115588784 A (JIANGSU UNIVERSITY et al.) 10 January 2023 (2023-01-10) description, paragraphs [0005]-[0023]	1-41
A	CN 106450424 A (TIANJIN XINDONGYUAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) entire document	1-41
A	CN 111864272 A (JIANGSU UNIVERSITY) 30 October 2020 (2020-10-30) entire document	1-41
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 July 2024		Date of mailing of the international search report 24 July 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012033443 A (FUJIFILM CORP.) 16 February 2012 (2012-02-16) entire document	1-41
A	US 2020028147 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 23 January 2020 (2020-01-23) entire document	1-41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/086497

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	117264212	A	22 December 2023	None			
CN	113078372	A	06 July 2021	CN	113078372	B	27 September 2022
CN	115588784	A	10 January 2023	CN	115588784	B	07 June 2024
CN	106450424	A	22 February 2017	CN	106450424	B	24 August 2018
CN	111864272	A	30 October 2020	CN	111864272	B	26 April 2022
JP	2012033443	A	16 February 2012	None			
US	2020028147	A1	23 January 2020	US	11870051	B2	09 January 2024

A. 主题的分类

C08G75/029(2016.01)i; H01M50/414(2021.01)i; H01M50/403(2021.01)i; H01M50/40(2021.01)i; H01M10/44(2006.01)i; H01M10/36(2010.01)i; H01M10/38(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08G, H01M, C08G75, H01M50, H01M10

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT,CNABS,ENTXT,ENTXTC,DWPI,EPODOC:四氯对苯醌, 聚苯基硫醚,聚苯硫醚,聚芳基硫醚,聚芳硫醚,氯儿茶酚,二氯对苯二酚,四氯酚, 三氯邻苯二酚, 四氯氢醌, 络合,膜,水热,锌离子, 金属盐, 氯化锌, 胶液, 黏合, 粘合, 复合, 电池, polyphenylene sulfide,polyphenylenesulfide,+benzoquinone,+tetrachlorophenol,+dichlorohydroquinone,+trichlorocatechol,tetrachlorohydroquinone,complex+,film,membrane,metal salt,zinc chloride,hydrothermal,zinc, glue,adhesive+,compound+,batter+

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 117264212 A (江苏大学) 2023年12月22日 (2023 - 12 - 22) 权利要求1-4	1-4
A	CN 113078372 A (江苏大学等) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 说明书第[0005]-[0016]段	1-41
A	CN 115588784 A (江苏大学等) 2023年1月10日 (2023 - 01 - 10) 说明书第[0005]-[0023]段	1-41
A	CN 106450424 A (天津新动源科技有限公司) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-41
A	CN 111864272 A (江苏大学) 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30) 全文	1-41
A	JP 2012033443 A (FUJIFILM CORP) 2012年2月16日 (2012 - 02 - 16) 全文	1-41

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年7月23日

国际检索报告邮寄日期

2024年7月24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

陈辉

电话号码 (+86) 010-62084415

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2020028147 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC) 2020年1月23日 (2020 - 01 - 23) 全文	1-41

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/086497

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	117264212	A	2023年12月22日	无	
CN	113078372	A	2021年7月6日	CN	113078372 B 2022年9月27日
CN	115588784	A	2023年1月10日	CN	115588784 B 2024年6月7日
CN	106450424	A	2017年2月22日	CN	106450424 B 2018年8月24日
CN	111864272	A	2020年10月30日	CN	111864272 B 2022年4月26日
JP	2012033443	A	2012年2月16日	无	
US	2020028147	A1	2020年1月23日	US	11870051 B2 2024年1月9日