



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107004860 B

(45)授权公告日 2020.11.06

(21)申请号 201580064654.3

(22)申请日 2015.10.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107004860 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
62/062,983 2014.10.13 US
62/067,215 2014.10.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/055215 2015.10.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/061030 EN 2016.04.21

(73)专利权人 纽约城市大学研究基金会
地址 美国纽约

(72)发明人 乔达摩·G·亚达夫

约书亚·盖拉威 迈克尔·尼斯
桑乔瓦·巴尼尔吉

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 康艳青 姚开丽

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/24(2006.01)
C01G 45/02(2006.01)
C01G 45/00(2006.01)
H01M 4/50(2006.01)

(56)对比文件
US 4520005 A,1985.05.28
US 2010087885 A1,2010.04.08
US 5156934 A,1992.10.20
CN 102792492 A,2012.11.21

审查员 何璧

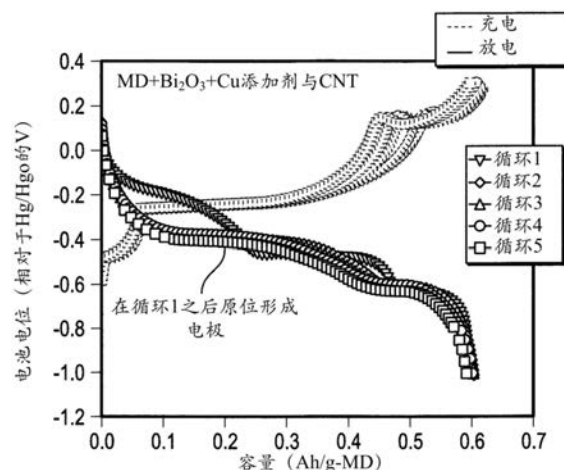
权利要求书3页 说明书11页 附图12页

(54)发明名称

用于二次碱性电池组的混合材料阴极

(57)摘要

描述了一种使用二氧化锰的二次碱性电极。该电池组包含混合阴极材料,该阴极材料具有水钠锰矿相二氧化锰或电解二氧化锰(EMD)、铋化合物和选自下组的铜化合物,该组由元素铜和铜盐组成。在一些实施例中,还可包含导电碳和/或粘合剂。



1. 一种电池组, 包括:
外壳;
电解质, 其设置在该外壳中;
阳极, 其设置在该外壳中;
阴极, 其设置在该外壳中并且包含阴极材料, 该阴极材料包含:
氧化锰化合物, 其包括水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$);
含铋的物质, 其选自下组, 该组由单质铋、铋盐或氧化铋组成;
导电碳; 以及
含铜的物质, 其选自下组, 该组由单质铜、铜盐或氧化铜组成, 其中来自所述含铋的物质的铋和来自所述含铜的物质的铜结合到所述水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) 中。
2. 如权利要求1所述的电池组, 其中该阴极材料还包含选自下组的导电金属添加剂, 该组由以下各项组成: 镍、镍盐; 银、银盐; 铝、铝盐; 金、金盐; 铁、铁盐; 锡、锡盐; 钴、钴盐; 铂、铂盐; 黄铜、青铜以及其组合。
3. 如权利要求2所述的电池组, 其中该导电金属添加剂以大于0重量%并小于或等于20重量%的浓度存在于该阴极材料中。
4. 如权利要求1所述的电池组, 其中该含铋的物质是氧化铋并且该含铜的物质是单质铜。
5. 如权利要求1所述的电池组, 其中该含铜的物质是氧化铜。
6. 如权利要求1所述的电池组, 其中该导电碳是选自下组, 该组由以下各项组成: 石墨、碳黑、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、石墨炔、氧化石墨烯以及其组合。
7. 如权利要求1所述的电池组, 其中该阴极材料由以下各项组成: 大于0重量%并小于或等于30重量%的该导电碳; 在1重量%-20重量%之间的该含铋的物质; 在1重量%-70重量%之间的该含铜的物质; 大于0重量%并小于或等于10重量%的粘合剂; 并且余量是该氧化锰化合物。
8. 如权利要求1所述的电池组, 其中该阴极具有在5%-95%之间的孔隙率。
9. 如权利要求1所述的电池组, 其中该含铜的物质是固体铜支撑体。
10. 如权利要求1所述的电池组, 其中该电池组是恒电流可再充电至少十次循环的二次电池组。
11. 如权利要求1所述的电池组, 还包括在该阳极与该阴极之间的聚合物隔板。
12. 如权利要求11所述的电池组, 其中该聚合物隔板包括选自下组的聚合物, 该组由以下各项组成: 纤维素膜、烧结聚合物膜、亲水改性的聚烯烃或其组合。
13. 如权利要求1所述的电池组, 其中该阴极材料还包含聚四氟乙烯粘合剂。
14. 如权利要求1所述的电池组, 其中该阴极材料还包含纤维素基水凝胶粘合剂。
15. 如权利要求14所述的电池组, 其中该粘合剂是选自下组, 该组由以下各项组成: 甲基纤维素 (MC)、羧甲基纤维素 (CMC)、羟丙基纤维素 (HPC)、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟乙基甲基纤维素 (HEMC) 以及羧甲基羟乙基纤维素以及羟乙基纤维素 (HEC)。
16. 如权利要求14所述的电池组, 其中该粘合剂与选自下组的共聚物交联, 该组由以下各项组成: 聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯以及聚吡咯。
17. 一种电池组, 包括:

外壳；

电解质，其设置在该外壳中；

阳极，其设置在该外壳中；

阴极，其设置在该外壳中并且包含阴极材料，该阴极材料包含：

氧化锰化合物，其包括水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) ；

含铋的物质，其选自下组，该组由单质铋、铋盐或氧化铋组成；以及

含铜的物质，其选自下组，该组由单质铜、铜盐或氧化铜组成，其中所述含铋的物质中的铋和所述含铜的物质中的铜离子交换到所述水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) 中。

18. 一种制造阴极的方法，该方法包括以下步骤：

将多种成分混合以形成阴极糊料，该多种成分包括：

氧化锰化合物，其包括水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) ；

含铋的物质，其选自下组，该组由单质铋、铋盐或氧化铋组成；以及

含铜的物质，其选自下组，该组由单质铜、铜盐或氧化铜组成，其中来自所述含铋的物质的铋和来自所述含铜的物质的铜结合到所述水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) 中；

在 6.9×10^6 与 1.4×10^8 帕之间的压力下将该阴极糊料压制到阴极集流体上，以形成压制的组件；

将该压制的组件干燥以产生阴极。

19. 如权利要求18所述的方法，其中该多种成分还包括导电碳。

20. 如权利要求18所述的方法，其中该多种成分还包括粘合剂。

21. 一种制造阴极的方法，该方法包括以下步骤：

将多种成分混合以形成阴极糊料，该多种成分包括：

氧化锰化合物，其包括水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) ；

含铋的物质，其选自下组，该组由单质铋、铋盐或氧化铋组成；

含铜的物质，其选自下组，该组由单质铜、铜盐和氧化铜组成，其中来自所述含铋的物质的铋和来自所述含铜的物质的铜结合到所述水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) 中，以及

导电碳；在 6.9×10^6 与 1.4×10^8 帕之间的压力下同时将该阴极糊料压制到阴极集流体和单质铜基底上，以形成压制的组件；将该压制的组件干燥以产生阴极。

22. 一种制造电池组的方法，该方法包括以下步骤：

将阴极设置到外壳中，该阴极包含阴极材料，该阴极材料包含：

氧化锰化合物，其包括水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) ；

含铋的物质，其选自下组，该组由单质铋、铋盐或氧化铋组成；

导电碳；以及

含铜的物质，其选自下组，该组由单质铜、铜盐或氧化铜组成，其中来自所述含铋的物质的铋和来自所述含铜的物质的铜结合到所述水钠锰矿相二氧化锰 ($\delta\text{-MnO}_2$) 中；

将阳极设置到该外壳中；

形成聚合物隔板；

将该聚合物隔板设置在该阳极与该阴极之间，使得该阳极与该阴极分开；

将碱性电解质添加到该外壳中。

23. 如权利要求22所述的方法，该方法还包括使用水热反应形成该水钠锰矿相二氧化

锰的步骤,该水热反应包括:

将锰盐用氧化剂氧化,以形成氧化的锰盐;

将铋盐和硝酸添加到该氧化的锰盐中;

将温度维持在80°C与250°C之间持续1-72小时。

24.如权利要求22所述的方法,还包括将铜盐添加到该氧化的锰盐中的步骤。

25.如权利要求22所述的方法,该方法还包括通过将氯化锰与氯化铋和硝酸混合在冷却的1-10M碱性氢氧化物溶液中来形成该水钠锰矿相二氧化锰的步骤,其中该冷却的1-10M溶液是在0°C-10°C之间持续0.5-24小时。

26.如权利要求25所述的方法,其中将氯化锰混合的该步骤还包括将氯化铜混合。

27.如权利要求26所述的方法,其中将氯化锰与该氯化铋、该氯化铜和该硝酸混合的该步骤同时发生。

用于二次碱性电池组的混合材料阴极

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求美国专利申请序列号62/062,983(2014年10月13日提交)和美国专利申请序列号62/067,215(2014年10月22日提交)的优先权并且是这些专利申请的非临时性申请,这些专利申请的全部内容通过引用结合在此。

[0003] 联邦资助的研究或开发的声明

[0004] 本发明得到了政府的支持,并荣获美国能源部的拨款号DEAR0000150。政府对本发明具有某些权利。

背景技术

[0005] 本披露涉及包括电化学电池的电池组。碱性二氧化锰电池已主要用作原电池组。然而,原电池组的一次性使用导致大量材料浪费以及不希望的环境影响。而且,由于制造这些电池所需要的能量与可以实际存储的能量相比它们之间的显著不平衡,可以引起潜在经济损失。因此,将原电池转换成可再充电电池或二次电池具有明显的优点。

[0006] 由于关于其晶体结构和产生不适于充电-放电循环的产物的副反应的基本问题,二氧化锰已被证明对此必需的转换有抵抗。开发锌-二氧化锰电池组系统的努力追溯到四十多年以前,其中为了使其商业化进行了许多不成功的尝试。二次(可再充电)碱性电池组最近已使用美国专利4,957,827中披露的技术来市场化。这些可再充电碱性电池组需要改善循环性能的专用充电器(美国专利7,718,305)。然而,由于在许多商业应用中感兴趣的高放电深度下容量降低,它们的寿命有限。由于这些限制,可再充电碱性电池组尚未见证广泛采用。

[0007] 二氧化锰晶体可以放电的理论容量是617mAh/g,这是基于氧化还原反应中的两个电子的结合。为了评定在放电过程中的此容量,二氧化锰晶体必须经历有压力的相转变和化学反应步骤,它们可能导致其最终分解和可再充电材料损失。为了控制这些晶格膨胀和化学转化,循环的容量通常限制为总容量的5%至10%。Wroblowa等人(EP0138316A1和美国专利4,451,543)已发现合成二氧化锰的水钠锰矿相并通过物理或化学手段将铋和铅结合在晶体结构中赋予了二氧化锰材料可再充电特性。在一些情况下,它们能够获得高达80%-90%的第二电子容量。姚(Yao)(美国专利4,520,005)发现以单一步骤反应将铋和铅结合在二氧化锰的水钠锰矿相中的方式。姚的方法是瓦兹利(Wadsley)(JACS,第72卷,1781,1950)的初始合成方法的变形。可再充电电池组公司(Rechargeable Battery Corporation)(美国专利5,952,124和美国专利5,156,934)开发了用于合成涂覆在二氧化锰上的铋的氧化物或氢氧化物并且加热铋和锰的硝酸盐以产生铋-二氧化锰相的方法。现有技术显示铋在晶格稳定中并且在避免循环过程中黑锰矿(Mn_3O_4)的电化学非活性相中起作用。然而,没有现有技术可以发展具有高可靠性和再现性的高循环寿命。广泛的测试指示在几个充电-放电循环内,可获得的放电深度随着容量损失较大而迅速减小。另外,发现在出版物中获得的高循环寿命依赖于动电位地使材料循环,这是不能用于现实世界应用的循环方案,而不是恒电流地使材料循环,这是现实世界应用中的循环电池组的优选方案。动电位循环是在电化

学中测试电极上发生的化学反应的实验方法,这不是实际电池组运行的方式。现有技术和文献出版物依赖于这种类型的循环方案来显示高循环寿命,然而在恒电流循环上存在导致电池组即时故障的容量迅速损失。另外,现有技术依赖于使用过量的碳(超过 MnO_2 负载量约10倍)制备电极,以显示高循环寿命。然而,含有具有10倍过量碳的电极的电池组在经济上是不可行的并且具有极差的能量密度,这在任何现实世界应用中将是不实际的。广泛测试已显示含有45重量%或更大 MnO_2 负载量并具有铋结合的电极导致电池组在5次循环内故障。

发明内容

[0008] 描述了一种使用二氧化锰的二次碱性电极。该电池组包含混合阴极材料,该阴极材料具有水钠锰矿相二氧化锰或电解二氧化锰(EMD)、铋化合物和选自下组的铜化合物,该组由元素铜和铜盐组成。在一些实施例中,还可包含导电碳和/或粘合剂。可以在该电池组的一些披露的实施例的实施中实现的优点是 MnO_2 碱性电池组赋予可再充电性。

[0009] 本发明的简要描述仅旨在提供根据一个或多个说明性实施例的在此所披露的主题的简要概述,并且并不充当解释权利要求书或定义或限制本发明的范围的指导,本发明的范围仅由所附权利要求书所限定。本简要说明被提供用于以简化形式介绍概念的说明性选择,这些概念在以下详细说明中进一步描述。本简要说明不旨在鉴别提出权利要求的主题的关键特征或必要特征,也不旨在用作确定提出权利要求的主题的范围的辅助。提出权利要求的主题不限于解决发明背景中提出的任何或所有缺点的实施方式。

附图说明

[0010] 以可以理解本发明的特征的方式,本发明的详细说明可以参考某些实施例,一些实施例在附图中说明。然而,应注意附图仅说明本发明的某些实施例并且因此不应视为对其范围的限制,本发明的范围包括其他同样有效的实施例。这些图不必是按比例的,通常将重点放在展示本发明的某些实施例的特性上。在附图中,贯穿几个视图,使用类似的数字指示类似的部分。因此,为了进一步理解本发明,可以参考以下详细描述,结合附图来理解,在附图中:

[0011] 图1是棱柱形布置中的电池组的一个实施例的横断面图;

[0012] 图2是棱柱形布置中的电池组的正电极或阴极的一个实施例的横断面图;

[0013] 图3A是示出 $\text{MnO}_2+\text{Bi}+\text{Cu}$ 阴极的充电和放电曲线的图,该阴极使用 NiOOH 对电极在C/3速率下恒电流地充电和放电;图3B是示出与(a)中类似但不具有混合材料的Cu组分的电池组的充电和放电曲线的图。

[0014] 图4A是示出在5%和45%的二氧化锰(MD)负载量下 $\text{MnO}_2+\text{Bi}+\text{Cu}$ 阴极持续超过3700次循环的稳定放电容量曲线的图,该阴极使用 NiOOH 对电极在1C速率下恒电流地充电和放电;图4B是示出图4A中的电池组的库仑效率的图;图4C是示出图4A中的具有5%MD和KS44作为导电碳的电池组的充电和放电曲线的图;图4D是示出图4A中的具有45%MD和碳纳米管(CNT)作为导电碳的电池组的充电和放电曲线的图。

[0015] 图5是示出包括以下各项的电池组的充电和放电曲线的图:糊状锌阳极、微孔膜隔板、 $\text{MnO}_2+\text{Bi}+\text{Cu}$ 阴极、碱性电解液以及电池组外壳。电池组在C/3速率下恒电流地充电和放

电。

[0016] 图6A示出与CMC-PVA粘合剂混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的前十次循环的循环伏安法扫描;图6B描绘与TEFLON®品牌聚四氟乙烯粘合剂混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的前十次循环的循环伏安法扫描;图6C示出与CMC-PVA混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的多次循环的循环伏安法扫描,示出随着循环次数增加而较低的过电位和阻抗;图6D描绘与TEFLON®混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的多次循环的循环伏安法扫描,示出随着循环次数增加而增加的过电位和阻抗。图上的数目表示循环次数,并且电位在120次循环后增加至0.4V。

[0017] 图7A描绘与CMC-PVA混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的充电和放电比容量和库仑效率对比循环次数的图;图7B示出与TEFLON®混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间(在120次循环之后电荷电位增加至0.4V)在1mV/s下的充电和放电比容量和库仑效率对比循环次数的图;

[0018] 图8A示出与CMC-PVA粘合剂和Ni添加剂混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的前十次循环的循环伏安法扫描;图8B描绘与CMC-PVA粘合剂混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的前十次循环的循环伏安法扫描;图8C示出与CMC-PVA和Ni混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的多次循环的循环伏安法扫描,示出随着循环次数增加,主要的第1和第2电子反应无过电位;图8D描绘与仅CMC-PVA混合的水钠锰矿相铋-MnO₂在0.3V与-1V之间在1mV/s下的多次循环的循环伏安法扫描,示出随着循环次数增加而稍微增加的过电位和阻抗;

[0019] 图9A描绘与45重量%碳纳米管混合的45重量%水钠锰矿型MnO₂在1C下的恒电流循环,而图9B示出与40重量%石墨和5重量%碳纳米管混合的45重量%水钠锰矿型MnO₂在C/3下的恒电流循环;

[0020] 图9C描绘与碳纳米管混合的不同负载量的EMD型MnO₂在1C下的恒电流循环,而图9D示出与10重量%碳纳米管混合的75重量%EMD型MnO₂在不同速率下的恒电流循环。

具体实施方式

[0021] 参见图1,电池组10具有外壳6、阴极集流体1、阴极材料2、隔板3、阳极集流体4以及阳极材料5。图1示出棱柱形电池组布置。在另一个实施例中,该电池组是圆柱形电池组。电解质分散在整个电池组10的开放空间中。参考图2,阴极集流体1和阴极材料2合称为阴极12或正电极12。

[0022] 本披露中所述的技术是关于在阴极12中采用混合材料的可再充电碱性电池的开发。混合材料是二氧化锰(MnO₂,也称为MD)、铋和铜的组合。在一个实施例中,导电碳也存在于阴极12中。阴极12结合到电池组10中,该电池组10可以是二次电池组。混合材料是基于MnO₂的一种或许多种多晶型物,包括电解(EMD)、 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂、 δ -MnO₂、 ϵ -MnO₂或 λ -MnO₂。大体上,二氧化锰在阴极中的循环形式是 δ -MnO₂,其可互换地称为水钠锰矿。如果使用二氧化锰的非水钠锰矿多晶型形式,则这些形式通过一个或多个调节循环原位转化成水钠锰矿。例如,可进行到MnO₂第二电子阶段的末期的完全放电并且随后再次充电回其Mn⁴⁺状态,从而产生水钠锰矿相二氧化锰。

[0023] 在一个实施例中,阴极材料包含2重量%-30重量%导电碳、0%-30%导电金属添加剂、1重量%-70重量%铜化合物、1重量%-20重量%铋化合物、0重量%-10重量%粘合剂以及水钠锰矿或EMD。在另一个实施例中,阴极材料包含2重量%-30重量%导电碳、0%-30%导电金属添加剂、1重量%-20重量%铋化合物、0重量%-10重量%粘合剂以及水钠锰矿或EMD。在一个实施例中,阴极材料基本上由以下各项组成:2重量%-30重量%导电碳、0%-30%导电金属添加剂、1重量%-70重量%铜化合物、1重量%-20重量%铋化合物、0重量%-10重量%粘合剂以及余量的水钠锰矿或EMD。在另一个实施例中,阴极材料基本上由以下各项组成:2重量%-30重量%导电碳、0%-30%导电金属添加剂、1重量%-20重量%铋化合物、0重量%-10重量%粘合剂以及余量的水钠锰矿或EMD。

[0024]	组分	范围(重量%)
	导电碳	2%-30%
	导电金属添加剂	0%-30%
	铜化合物	1%-70%
	铋化合物	1%-20%
	粘合剂	0%-10%
	MnO ₂ 化合物	余量

[0025] 混合材料包含铋化合物和铜,它们一起允许阴极进行恒电流电池组循环。铋化合物作为铋的无机盐或有机盐(氧化态5、4、3、2或1)、作为氧化铋或作为铋金属(即,元素铋)结合到阴极12中。铋化合物以1重量%-20重量%之间的浓度存在于阴极材料中。无机铋化合物的实例包括氯化铋、溴化铋、氟化铋、碘化铋、硫酸铋、硝酸铋、三氯化铋、柠檬酸铋、碲化铋、硒化铋、水杨酸亚铋、新癸酸铋、次碳酸铋、次没食子酸铋、铋锆钙氧化铜、乙酸铋、三氟甲烷磺酸铋、硝酸氧化铋、没食子酸氢氧化铋、磷酸铋、铋钴氧化锌、亚硫酸铋琼脂、氯氧化铋、铝酸铋水合物、钨酸铋、铋铅锆钙铜氧化物、铋化铋、铋-铋-碲化物、稳定的氧化铋氧化钇(bismuth oxide yttia stabilized)、铋-铅合金、柠檬酸铋铵、2-萘酚铋盐、二氯三(邻甲苯基)铋、二氯二苯基(对-甲苯基)铋、三苯基铋。

[0026] 铜化合物作为铜的有机盐或无机盐(氧化态1、2、3或4)、作为氧化铜或作为铜金属(即,元素铜)结合到阴极12中。铜化合物以1重量%-70重量%之间的浓度存在。在一个实施例中,铜化合物以5重量%-50重量%之间的浓度存在。在另一个实施例中,铜化合物以10重量%-50重量%之间的浓度存在。在又一个实施例中,铜化合物以5重量%-20重量%之间的浓度存在。铜化合物的实例包括铜和铜盐,诸如氧化铝合铜、氧化铜(I)、氧化铜(II)和/或处于+1、+2、+3或+4氧化态的铜盐,包括但不限于硝酸铜、硫酸铜、氯化铜等。铜的作用是改变铋的氧化和还原电压。这使得与将不承受恒电流循环的铋修饰的MnO₂相比,在恒电流循环过程中具有完全可逆性的阴极。这示出在图3A和图3B的讨论中。

[0027] 添加导电碳使得在混合材料中能有高MnO₂负载量,从而产生高容积和重量能量密度。导电碳以2重量%-30重量%之间的浓度存在。此类导电碳包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、具有不同表面积的黑碳以及特别具有极高表面积和电导率的其他导电碳。在一些实施例中,在混合材料电极中的较高MnO₂负载量对于增加能量密度而言是希望的。导电碳的其他实例包括TIMREX初级合成石墨(所有类型)、TIMREX天然片状石墨(所有类型)、TIMREX MB、MK、MX、KC、B、LB级(实例,KS15、KS44、KC44、MB15、MB25、MK15、MK25、MK44、MX15、

MX25、BNB90、LB家族) TIMREX分散剂;ENASCO 150G、210G、250G、260G、350G、150P、250P; SUPER P、SUPER P Li、碳黑(实例包括科琴碳黑(Ketjenblack) EC-300J、科琴碳黑EC-600JD、科琴碳黑EC-600JD粉末)、乙炔黑、碳纳米管(单壁或多壁)、石墨烯、石墨炔(graphyne)、氧化石墨烯以及其组合。

[0028] 将导电金属添加剂添加到混合材料阴极中可以通过将镍粉添加到 $\text{MnO}_2 + \text{Bi} + \text{Cu}$ 混合物中来完成。导电金属添加剂以0重量%-30重量%的浓度存在。导电金属添加剂可以是例如镍、铜、银、金、锡、钴、铋、黄铜、青铜、铝、钙、铁或铂。在一个实施例中,导电金属添加剂是粉末。在一个实施例中,添加第二导电金属添加剂,以充当用于发生的第一和第二电子反应的支撑性导电主干。第二电子反应具有溶解-沉淀反应,其中 Mn^{3+} 离子在电解质中变得可溶并且在石墨上沉淀出来,从而引起电化学反应和非导电性氢氧化镁 $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ 的形成。这最终导致在随后的循环中容量衰减。适合的第二添加剂包括过渡金属如Ni、Co、Fe、Ti和金属如Ag、Au、Al、Ca。盐或此类金属也是适合的。过渡金属如Co也有助于减小 Mn^{3+} 离子的溶解度。此类导电金属添加剂可以通过化学手段或通过物理手段(例如,球磨、研钵/研杵、spex混合)来结合到电极中。此电极的实例包含5%-95%水钠锰矿、5%-95%导电碳、0%-50%第二导电金属添加剂以及1%-10%粘合剂。

[0029] 在一些实施例中,使用粘合剂。粘合剂以0重量%-10重量%的浓度存在。在一个实施例中,粘合剂包括水溶性纤维素基水凝胶,该水凝胶用作增稠剂和强粘合剂,并且已与良好机械强度和导电聚合物交联。粘合剂还可以是作为玻璃纸销售的纤维素膜。粘合剂通过经由重复冷却和解冻循环将水溶性纤维素基水凝胶与聚合物物理地交联来制备。在一个实施例中,基于相等的容积,将0重量%-10重量%羧甲基纤维素(CMC)溶液与0重量%-10重量%聚乙烯醇(PVA)交联。与传统上使用的TEFLON®相比,该粘合剂显示优越的性能。

TEFLON®是一种完全电阻性材料,但是它在工业中的使用由于其良好可卷曲特性而十分普遍。然而,这并不排除使用TEFLON®作为粘合剂。使用TEFLON®与水性粘合剂和一些导电碳的混合物来形成可卷曲粘合剂。使用水基粘合剂有助于实现大部分的二电子容量,其中在超过350次循环内具有最小容量损失。在一些实施例中,粘合剂是水基的,具有优越的保水能力、粘合特性,并且有助于维持相对于使用替代的TEFLON®的相同阴极的电导率。水凝胶的实例包括甲基纤维素(MC)、羧甲基纤维素(CMC)、羟丙基纤维素(HPC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羧甲基羟乙基纤维素以及羟乙基纤维素(HEC)。交联聚合物的实例包括聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯以及聚吡咯。在一个这样的实施例中,通过例如重复的冻/融循环、辐射处理或化学剂(例如,表氯醇)将0重量%-10重量%的水基纤维素水凝胶的溶液与0重量%-10重量%的交联聚合物溶液交联。可以将水性粘合剂与0%-5%TEFLON®混合以提高可制造性。水钠锰矿放电反应包括溶解-沉淀反应,其中 Mn^{3+} 离子变得可溶并且在导电碳上作为 Mn^{2+} 沉淀出来。此第二电子过程涉及非导电氢氧化锰 $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ 层在导电石墨上的形成。

[0030] 阴极12可以使用在大规模制造中可实施的方法来产生。阴极12能够递送 MnO_2 的617mAh/g完全第二电子容量。参见图3A,示出混合材料 $\text{MnO}_2 + \text{Bi} + \text{Cu}$ 阴极的循环性能,其中完全恒电流可再充电性为617mAh/g- MnO_2 。铜或铜盐的添加通过化学/电化学合成或通过物理手段(例如,机械压缩铜支撑体周围的水钠锰矿/铋、导电碳糊来进行。先前的文献集中于

MnO₂+Bi混合材料上,该混合材料并未显示良好的恒电流可再充电性并且在第五次循环时故障,如图3B所示的。

[0031] 优异的可再充电性能可以针对混合材料中的低MnO₂负载量和高MnO₂负载量来获得,从而允许电池/电池组获得极高的实际能量密度。图4A、图4B、图4C和图4D示出了两种混合材料阴极的放电能力,在两种情况下均获得大于3700次循环。一个阴极含有阴极材料2的5%的总质量负载量的MnO₂,使用导电碳KS44石墨。另一个阴极含有阴极材料的45%的总质量负载量的MnO₂,使用碳纳米管(CNT)作为导电碳。两者的库仑效率均是将近100%。这些阴极的充电和放电曲线分别见于图4C和图4D。混合材料的性能在需要时可以通过使用新型水基粘合剂、另外的导电金属添加剂和完全导电碳来维持或增强。

[0032] 所得阴极可具有20%-85%范围内的孔隙率,如通过水银渗入孔隙率法测定的。在一个实施例中,孔隙率根据ASTM D4284-12“用于通过压汞孔隙率测定法测定催化剂和催化剂载体的孔容分布的标准测试方法(Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts and Catalyst Carriers by Mercury Intrusion Porosimetry)来测量。

[0033] 在一些实施例中,水钠锰矿相MnO₂是通过以下各项原位形成的:在混合材料中以电解二氧化锰(EMD)开始并且通过完全放电到MnO₂第二电子阶段的末期(617mAh/g-MnO₂或Mn²⁺状态)并再充电回到Mn⁴⁺状态来进行形成步骤,从而产生水钠锰矿相二氧化锰(δ -MnO₂)。

[0034] 在一些实施例中,开发一种用于合成水钠锰矿相二氧化锰的方法。使用高锰酸盐与硫酸锰之间的4-10摩尔比。制备相应前体的溶液并且将其装入在TEFLON®-内衬容器中,该容器匹配水热反应器的内部。可以在此时或者在处理后的步骤中使用铋,其中发生离子交换反应。无论铋结合的时间点如何,根据最终产品中所希望的锰与铋的摩尔比,将适合量的硝酸铋添加到具有约10mL硝酸的溶液中。在一个实施例中,将水热反应器维持在130℃-170℃之间持续10-16小时,以获得希望的掺杂有铋的水钠锰矿相二氧化锰。类似地,在离子交换程序中,优选将溶液搅拌更长时间段,以促进更好的交换。X射线衍射光谱验证了纯水钠锰矿相的形成,并且扫描电子图像显示了圆形片状纳米结构。

[0035] 在一些实施例中,使用用于合成水钠锰矿相MnO₂的第二方法,该方法类似于瓦兹利(JACS,第72卷,1781,1950)中披露的方法或美国专利4,520,005中提及的姚的方法类似。然而,这种方法利用不昂贵且更安全的前体,如氯化锰代替硝酸锰。铋源可以是任何含有铋的盐,包括例如氯化铋。根据最终产品中所希望的锰与铋的比率,形成氯化锰和氯化铋的溶液。将约10ml硝酸添加到锰-铋溶液中。形成碱性氢氧化物(例如,氢氧化钠)的浓溶液并且将其冷却至0℃。将冷却的氢氧化钠溶液添加到锰-铋溶液中。通过鼓泡氧气或通过添加过氧化氢溶液(例如0.1%-50%w/w)来氧化溶液。产品的最终相的结晶度取决于氧化时间。在反应完成之后,用去离子水和弱酸彻底洗涤最终产品。

[0036] 当阴极12结合在电池组10中时测试该阴极12,该电池组10包括外壳6、负载在外壳6中的阴极12、负载在外壳6中的各种负电极(包括阳极集流体4和阳极材料5)、设置在阴极12与负电极之间的隔板3以及容纳在外壳6内的碱性电解质(例如,碱性氢氧化物,诸如NaOH、KOH、LiOH或其混合物)。电解质可具有5%与50%w/w之间的浓度。阴极集流体1和阴极集流体4可以是导电材料,例如,镍、镀镍钢、镀锡钢、镀银铜、镀铜镍、镀镍铜或类似材料。阴极集流体1和/或阳极集流体4可以形成为膨胀网格、穿孔网格、箔片或缠绕组件。在一个实

施例中,阴极集流体是无铜的,以防止腐蚀或使腐蚀最小化。

[0037] 在一个实施例中,阴极材料2通过例如在1,000psi与20,000psi之间(在 6.9×10^6 与 1.4×10^8 帕之间)的压力下压制来粘着至阴极集流体1。阴极材料2可作为糊料粘着至阴极集流体1。每个集流体的标记延伸到装置的外部并覆盖小于0.2%的电极区域。隔板3清楚地划分阴极12与负电极。隔板3可以是聚合物隔板(例如,玻璃纸、烧结聚合物膜或亲水改性的聚烯烃)。如本说明书中所用的,短语“亲水改性的聚烯烃”是指与水的接触角小于 45° 的聚烯烃。在另一个实施例中,与水的接触角小于 30° 。在又一个实施例中,与水的接触角小于 20° 。聚烯烃可例如通过添加TRITON X-100™或氧等离子体处理来改性。电池组10被证实与使用不含Cu的更简单 $\text{MnO}_2 + \text{Bi}$ 阴极材料可获得的相比,对更多循环提供约617mAh/g- MnO_2 的高放电深度。

[0038] 对具有多种负电极电化学电池进行测试,这些负电极包括锌、羟基氧化镍(NiOOH)、铁、镉以及金属氢化物(MH)。将具有 NiOOH 负电极的电化学电池通常用于证明概念,因为已知 NiOOH 对混合材料阴极不具有作用。这是在图3A、图3B、图4A、图4B、图4C以及图4D中的情况。具有锌负电极的电池组产生显著且有用的电池电压,使得它能够用作二次电池组。将这种类型的电化学电池循环,与图5中一样。在这些情况下,使用另外的测量来避免锌酸根离子可能对混合材料阴极所具有的任何有害作用,因为锌电极将锌酸根适当到碱性电解质中。所使用的一种方法是缠绕的阴极电极设计。所使用的第二种方法是利用CELGARD®牌微孔隔板,用于隔板3。这两种方法均产生良好的结果并产生数以千计的循环。因此,这些论证了(混合材料阴极) MnO_2 -Zn电池组。图5中示出了此电池组的充电和放电曲线。

[0039] 在一些实施例中,所披露的电池组在高放电深度(例如,大于第二电子容量的50%,即大于318mAh/g- MnO_2)和高C-速率(例如,大于1C)下递送高能量密度(例如,大于50Wh/L)。在一个实施例中,放电深度在十次循环之后大于第二电子容量的90%。

[0040] 在一个实施例中,水钠锰矿使用水热反应形成,该反应包括在水热反应器中将强氧化剂与锰盐(例如,硫酸锰)混合。适合的强氧化剂的实例包括氧气、过氧化氢(例如,50% w/w)、过乙酸、芳族过氧化物、高锰酸钾、高锰酸钠、高锰酸铵、高锰酸钙、过硫酸钾、过硫酸盐钠以及过硫酸铵。在一个这样的实施例中,强氧化剂与锰盐的摩尔比是约1:1。水热反应也可包括将硝酸铋与硝酸混合到氧化的锰盐中。例如,可将1-30mmol硫酸锰与1-30mmol强氧化剂连同0-30mmol硝酸铋和0-20mL硝酸混合。水热反应可在 80°C 与 250°C 之间的温度下保持1-72小时。铋和/或铜可任选地通过处理后的离子交换反应结合到分层的水钠锰矿组合物中。例如,可将0-30mmol硝酸铋和/或硝酸铜与0-20mL硝酸混合,以形成分层的水钠锰矿。

[0041] 在另一个实施例中,通过将氯化锰(例如,0-5M)与氯化铋和/或氯化铜(例如,0-30mmol)和0-20mL硝酸混合在冷却的1-10M碱性氢氧化物溶液(NaOH 、 KOH 、 CsOH 、 LiOH 等)中来形成 MnO_2 。在一个实施例中,冷却的溶液是在 0°C - 10°C 之间。可将该溶液氧化0.5-24小时之间。在形成之后,用去离子水和稀酸(例如,硫酸)彻底洗涤所得阴极。

[0042] 实例1:为了测试将铜金属或其衍生物添加到混合材料阴极中的作用,制备两个电极,其中混合物中不存在铜的对照电极和其中存在铜的电极。两个电极均含有电解二氧化锰(EMD)和作为添加剂的氧化铋。通过将1.3g MnO_2 (特拉纳科斯公司(Tronox))、0.26g

Bi₂O₃、1.04g碳纳米管(CNT)和0.29g作为粘合剂的CMC-PVA混合来制备具有铜的阴极。向所得糊料中添加2.82g铜金属。因此,阴极材料的最终组成是(按质量计)22.8%MnO₂、4.6%Bi₂O₃、18.2%CNT、5.1%粘合剂以及49.3%铜。将所得阴极材料压制在6in²镍网上,该镍网是阴极集流体。将电极干燥。具有铜添加剂的电极将被称为混合材料阴极。使用排除铜的相同质量的材料相同地制备没有铜的对照阴极。

[0043] 在棱柱形盒中用NiOOH阳极压缩混合材料阴极和对照阴极。使用纤维素隔板分开阴极和阳极。使用汞/氧化汞参比电极监测阴极的电位。用9M氢氧化钾填充电池。使阴极相对于参比在0.3V与-1V之间在C/3下循环。

[0044] 图3A示出了阴极的前5次循环的充电和放电曲线的比较。图3B示出了对照阴极性能。它最初放出约500mAh/g的容量,但是在第五次循环中它快速降低至约50mAh/g。铋添加剂自身并不是制备恒电流可再充电的电极的有效添加剂并且这在5次循环的跨度内引起严重的电极故障。图3A示出了铜添加剂对混合材料阴极的有利作用。关于混合材料阴极版本的循环伏安图实验已证明铜的电化学活性程度为每平方英寸的电极约2mg的铜。因此,虽然大量存在,但是铜充当添加剂并且循环阴极容量的大部分(>90%)是由于MnO₂。混合材料阴极是充分可再充电至第2电子容量而没有任何降低的。循环曲线的稳定性也指示它是一种非常稳定且可靠的阴极。第一次放电循环证实了典型的EMD放电曲线,在此之后,在第一次充电后形成水钠锰矿相MnO₂。可见在典型水钠锰矿放电曲线前面的第二次放电循环。初次在文献中,示出含有高负载量MnO₂的阴极到其完全第2电子容量的可再充电恒电流循环。

[0045] 实例2:此实例意图证明混合材料阴极可以使用各种导电碳制造。通过将19.2mg铋修饰的MnO₂、161.3mg KS44石墨和88.2mg作为粘合剂的CMC-PVA混合来制造含有石墨的混合材料阴极。向所得糊料中添加470mg铜金属。因此,阴极材料的最终组成是(按质量计)2.6%Bi-MnO₂、21.8%石墨、11.9%粘合剂以及63.6%铜。在反应中用于制备水钠锰矿相铋-MnO₂的氯化Mn与氯化Bi的摩尔比是8:1。CMC-PVA构成电极混合物的10重量%。将此阴极材料压制在1sq的镍网上并且将电极干燥。为了比较,通过将135.9mg MnO₂、27.2mg Bi₂O₃、108.7mg CNT和30.2mg作为粘合剂的CMC-PVA混合来制造含有CNT的混合材料阴极。向所得糊料中添加470mg铜金属。因此,阴极材料的最终组成是(按质量计)17.6%MnO₂、3.5%Bi₂O₃、14.1%CNT、3.9%粘合剂以及60.9%铜。与使用石墨的情况一样,将此阴极材料压制在1sq的镍网上并且将电极干燥。

[0046] 这些混合材料阴极证明虽然使用石墨或CNT获得良好的结果,但是使用CNT作为导电碳可以实现更高的MnO₂质量负载量。因此,含有石墨的阴极将称为“低负载量的”并且含有CNT的阴极将称为“高负载量的”。在棱柱形盒中用NiOOH阳极压缩混合材料阴极。使用汞/氧化汞参比电极监测阴极的电位。用9M氢氧化钾填充电池。使阴极相对于参比在0.3V与-1V之间在1C下循环。

[0047] 在图4A、图4B、图4C和图4D中示出了混合材料阴极的性能。在图4A中示出了这些阴极的长循环寿命,其中甚至分别在低负载量阴极进行4000次循环并且高负载量阴极进行约3700次循环之后没有容量损失。对于这些电池而言,库仑效率也是约100%。图4C和图4D分别示出低负载量电极和高负载量电极的充电和放电曲线。这些曲线示出的重要特征是在相同电位和完全第2电子容量下的容量曲线的保持。无论质量负载量百分比如何,对于含有MnO₂的阴极,这在文献中从未报道过。

[0048] 实例3:针对电池组中的锌电极测试混合材料阴极的性能。通过在没有粘合剂的情况下将0.55g MnO_2 (特拉纳科斯公司)、0.11g Bi_2O_3 和0.44g碳纳米管 (CNT) 混合来制备混合材料阴极。不使用粘合剂,而使用几滴水来形成初始糊料。向此糊料中添加0.47g铜金属。因此,阴极材料的最终组成是(按质量计) 35% MnO_2 、7% Bi_2O_3 、28% CNT以及30%铜。将所得阴极材料压制在6in²镍网上,然后将该镍网缠绕在阴极材料周围。锌电极由13.6g锌粉、1.6g氧化锌和0.8g **TEFLON®**组成。粘贴锌阳极并将其压制在铜网上。将两个电极干燥。

[0049] 在棱柱形盒中用锌阳极压缩混合材料阴极。用6M氢氧化钾填充电池。使阴极相对于锌在0.4V与1.75V之间在C/3下循环。

[0050] 图5示出了(混合材料阴极) MnO_2 -Zn电池组的充电和放电容量曲线。在第101次循环时清楚地看出此电池组的可再充电特征性特征。这显示混合材料阴极 MnO_2 -Zn电池组可以在未显著衰减至数千次循环的情况下是可再充电的。

[0051] 实例4:为了减少铜的质量负载量并增加 MnO_2 的质量负载量,产生高负载量的混合材料阴极。通过将7.84g MnO_2 (特拉纳科斯公司)、0.9g Bi_2O_3 和2.82g碳纳米管 (CNT) 混合来制成具有的阴极。向所得糊料中添加2.82g铜金属。因此,阴极材料的最终组成是(按质量计) 55.9% MnO_2 、6.4% Bi_2O_3 、17.6% CNT以及20.1%铜。将所得阴极材料压制在6in²镍网上,该镍网是阴极集流体。将电极干燥。

[0052] 在棱柱形盒中用NiOOH阳极压缩此混合材料阴极。使用纤维素隔板分开阴极和阳极。使用汞/氧化汞参比电极监测阴极的电位。用9M氢氧化钾填充电池。使阴极相对于参比在0.3V与-1V之间在C/3下循环。

[0053] 实例5:为了测试粘合剂的作用,制备两种不同的混合物,一种含有CMC-PVA作为粘合剂并且另一种含有 **TEFLON®**。由于此实例意图证明CMC-PVA粘合剂的有效性,在此电极中未使用铜。通过将64.5mg水钠锰矿相铋- MnO_2 、1.097g KS-44石墨和130mg相应粘合剂混合来制备电极。将混合物粘贴在镍网上并压制。将电极干燥。

[0054] 在棱柱形盒中用NiOOH阳极压缩水钠锰矿相铋- MnO_2 电极。使用汞/氧化汞参比电极监测水钠锰矿电极的电位。用9M氢氧化钾填充电池。使水钠锰矿电极相对于参比在0.3V与-1V之间在1mV/s下循环。

[0055] 图6A和图6B示出分别使用CMC-PVA和**TEFLON®**制备的电极的前十次循环的动电位扫描。相应扫描显示峰高度和宽度随着循环次数增加而增加。在峰的电流密度中可以看出粘合剂性能的主要差异。含有CMC-PVA的电极清楚地显示与含有**TEFLON®**的电极相比更高的电流密度。在扫描的下半部中可以看出四个峰(负电流密度)。在-0.2V附近的第一峰表示 Mn^{4+} 离子到 Mn^{3+} 离子的小转化。两个扫描在-0.4V与-0.7V之间的两个峰表示第一电子反应和第二电子反应,其中大量的 Mn^{4+} 转化成 Mn^{2+} 。最后一个峰表示氧化铋的还原。对于CMC-PVA电极而言,峰的位置随着循环次数增加似乎是稳定的,而含有**TEFLON®**的电极似乎偏向更大的负电位。含有**TEFLON®**的电极的第二电子反应的结束是在比CMC-PVA低许多的负电位下。峰的位置的稳定性在放电过程中是重要的,因为它指示在循环逐渐增加的情况下能量在相同电位下的恒定递送。在扫描的上半部分中,最初对于两个电极观察到三个峰。前两个峰是在-0.6V和-0.5V附近,这指示铋的氧化。主峰是在-0.1V附近,这指示从 Mn^{2+} 到 Mn^{4+} 的氧化。然而,在图6B中,对于含有**TEFLON®**的电极,第四个峰的开始出现在

第四次循环上。这可能指示 Mn^{2+} 至 Mn^{4+} 是分两步的氧化过程。图6C和图6D显示对分别含有CMC-PVA和TEFLON®的电极的长期循环作用。这些图清楚地显示使用CMC-PVA相对于TEFLON®的优点。在350次循环之后,对于含有CMC-PVA的电极,第1个和第2个电子反应主峰是明显的,并且更重要的是,分别在-0.4V与-0.6V之间的相同范围内。由于过电位的少量增加,在峰位置中存在小偏移。在前50次循环中可以看出TEFLON®的有害作用,其中峰显著偏移,以降低放电过程中的电位。在320次循环之后,在含有TEFLON®的电极上发生的反应几乎完全消除,递送非常少的容量。重要的是注意到,TEFLON®的不利作用是如此压倒性的,它足以使含有10倍石墨的电极的导电性无效。

[0056] 图7A和图7B显示对于分别含有CMC-PVA和TEFLON®的电极消退的比容量。对于两种电极,对前50次循环观察到容量的增加。然而,对于含有TEFLON®的电极,可以从电极中汲取的容量与含有CMC-PVA的一个电极相比时远低于它的。在350次循环之后,含有CMC-PVA的电极具有约300mAh/g的容量,而含有TEFLON®的电极显著减少至约50mAh/g。图7B示出在两个电极之间消退的容量的良好比较和使用CMC-PVA作为粘合剂相对于TEFLON®的优点之一。

[0057] 实例6:此实例的目的在于显示在电极中添加的导电金属的有效性,这些导电金属充当导电碳的一些部分的替换。通过将52mg水钠锰矿相铋- MnO_2 、312mg KS-44石墨和208mg镍粉混合直至混合物均匀来制备电极。混合物的余量是用作粘合剂的470mg CMC-PVA。将混合物粘贴在镍网上并压制。将电极干燥。

[0058] 在棱柱形盒中用NiOOH阳极压缩水钠锰矿相铋- MnO_2 电极。使用汞/氧化汞参比电极监测水钠锰矿电极的电位。用9M氢氧化钾填充电池。使水钠锰矿电极相对于参比在0.3V与-1V之间在1mV/s下循环。

[0059] 图8A和图8B示出分别含有CMC-PVA和Ni与仅CMC-PVA的电极的前十次循环的动电位扫描。相应扫描显示峰高度和宽度随着循环次数增加而增加。在扫描的下半部中可以看出四个峰(负电流密度)。在-0.2V附近的第一峰表示 Mn^{4+} 离子到 Mn^{3+} 离子的小转化。两个扫描在-0.4V与-0.7V之间的两个峰表示第一电子反应和第二电子反应,其中大量的 Mn^{4+} 转化成 Mn^{2+} 。最后一个峰表示氧化铋的还原。对于CMC-PVA和Ni电极而言,峰的位置随着循环次数逐渐增加似乎是稳定的,而仅含有CMC-PVA的电极似乎稍微偏向更大的负电位。在扫描的上半部分中,对于仅含有CMC-PVA的电极观察到三个峰,而对于含有CMC-PVA和Ni的电极而言,最初观察到四个峰。前两个峰是在-0.6和-0.5V附近,这指示铋的氧化。对于仅含有CMC-PVA的电极而言,主峰是在-0.1V附近,这指示从 Mn^{2+} 到 Mn^{4+} 的氧化。然而,在图8A中,对于含有CMC-PVA和Ni的电极而言,锰氧化步骤似乎是分两步的过程,但是在主峰上在-0.1V附近的肩峰的形成指示复杂更多的氧化过程,该氧化过程取决于电导率。图8C和图8D显示对分别含有CMC-PVA和Ni与仅CMC-PVA的电极的长期循环作用。这些图清楚地显示使用第二导电金属添加剂的优点。在350次循环之后,对于含有CMC-PVA和Ni的电极,第1和第2电子反应峰保持在相同电位下,而仅含有CMC-PVA的电极由于过电位的增加而经历偏移。还重要的是注意到对于仅含有CMC-PVA的电极而言的电流密度峰高度的减小(图8D)。峰高度的减小对应于容量的损失,这对于仅含有CMC-PVA的电极而言是相当快速的。

[0060] 实例7:通过将0.7g水钠锰矿型 MnO_2 与0.7g碳纳米管混合直到混合物均匀来构造

第一电极。混合物的余量是0.16g CMC-PVA。将电极混合物粘贴在铜网，压制并干燥。使此电极在1C速率下恒电流循环。

[0061] 通过将0.7g EMD型 MnO_2 (特拉纳科斯公司) 与0.56g碳纳米管和0.14g Bi_2O_3 混合直到混合物均匀来构造第二电极。混合物的余量是0.16g CMC-PVA。将电极混合物粘贴在铜网，压制并干燥。使此电极在1C速率下恒电流循环。

[0062] 通过将0.7g水钠锰矿型 MnO_2 与0.62g石墨 (KS44) 和0.08g碳纳米管混合来构造第三电极。余量是0.16g CMC-PVA。将混合物粘贴在铜网上并压制。将电极干燥。使此电极在C/3速率下恒电流循环。

[0063] 通过将0.94g EMD-型 MnO_2 与0.19g Bi_2O_3 和0.07g碳纳米管混合来构造第四电极。余量是0.36g CMC-PVA粘合剂。将电极混合物粘贴在铜网，压制并干燥。使电极在1C速率下恒电流循环。

[0064] 通过将1.16g EMD-型 MnO_2 、0.16g Bi_2O_3 和0.16g碳纳米管混合来构造第五电极。余量是0.08g CMC-PVA粘合剂。将电极混合物粘贴在铜网，压制并干燥。使此75重量%电极在C/3和C/5两个速率下循环。

[0065] 在棱柱形盒中用镍阳极压缩电极。使用汞/氧化汞参比电极监测电位。用9M氢氧化钾填充电池。使水钠锰矿电极相对于参比在0.3V与-1V之间恒电流循环。

[0066] 图9A、图9B、图9C和图9D示出不同电极及其相应负载量和速率的恒电流循环参数。图9A示出45重量%负载量的水钠锰矿型 MnO_2 和45重量%碳纳米管 (第一电极) 的循环, 其中最初获得高容量, 稳定性增加至约20次循环, 在此之后, 获得完全的第二电子容量。图9B示出45重量%负载量的水钠锰矿型 MnO_2 与40重量%石墨和5重量%碳纳米管的混合物在C/3下 (第三电极) 的循环结果。也获得高容量, 如图9B中所见的, 并且在70次循环之后, 容量仍是约450mAh/g。图9A和图9B证实了碳纳米管在增加电极的导电率和实现在循环过程中的最大容量方面的重要作用。

[0067] 图9C示出了较高负载量的EMD型 MnO_2 与碳纳米管混合的电极在1C下的循环结果。45重量%EMD型 MnO_2 和36重量%碳纳米管 (第二电极) 在第一循环中实现完全容量并且在随后的循环中保持一致。EMD型 MnO_2 在循环过程中转化成水钠锰矿型 MnO_2 。此行为非常类似于图9A所示的水钠锰矿型 MnO_2 。与18重量%碳纳米管混合的60重量%EMD型 MnO_2 (第四电极) 在极高速率1C下充电和放电120次循环之后还表现出极高的容量约420mAh/g。图9D示出75重量%负载量的EMD型 MnO_2 与10重量%碳纳米管 (第五电极) 在C/3和C/5速率下的循环结果。在C/3下运行的电池在约30次循环之后具有约350mAh/g的容量, 并且在C/5下运行的电池在十六次循环之后具有约400mAh/g的容量。在图9A-图9D中所示的结果指示高导电性碳源在实现较高负载量的 MnO_2 在电池组群体中在感兴趣的速率下的循环过程中的高容量的方面的重要性。

[0068] 本书面说明使用实例来披露本发明, 包括其最佳模式, 并且还用于使得本领域任何技术人员能够实践本发明, 包括制造和使用任何装置或系统并且执行所结合的任何方法。本发明的专利权范围是由权利要求限定的、并且可以包括本领域技术人员能想到的其他实例。这样的其他实例如果具有不背离权利要求书的文字语言的结构要素、或者如果它们包括与权利要求书的文字语言区别不显著的等效结构要素, 则是位于权利要求书的范围之内。

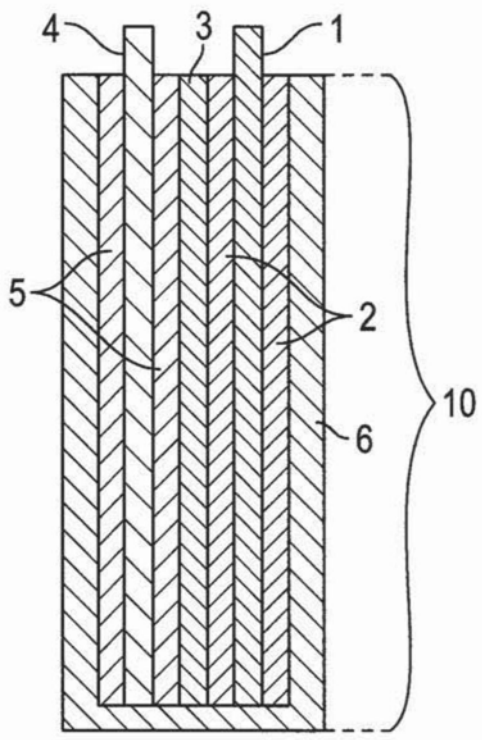


图1

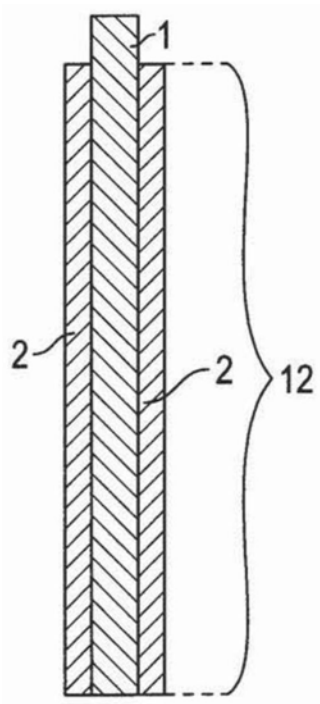


图2

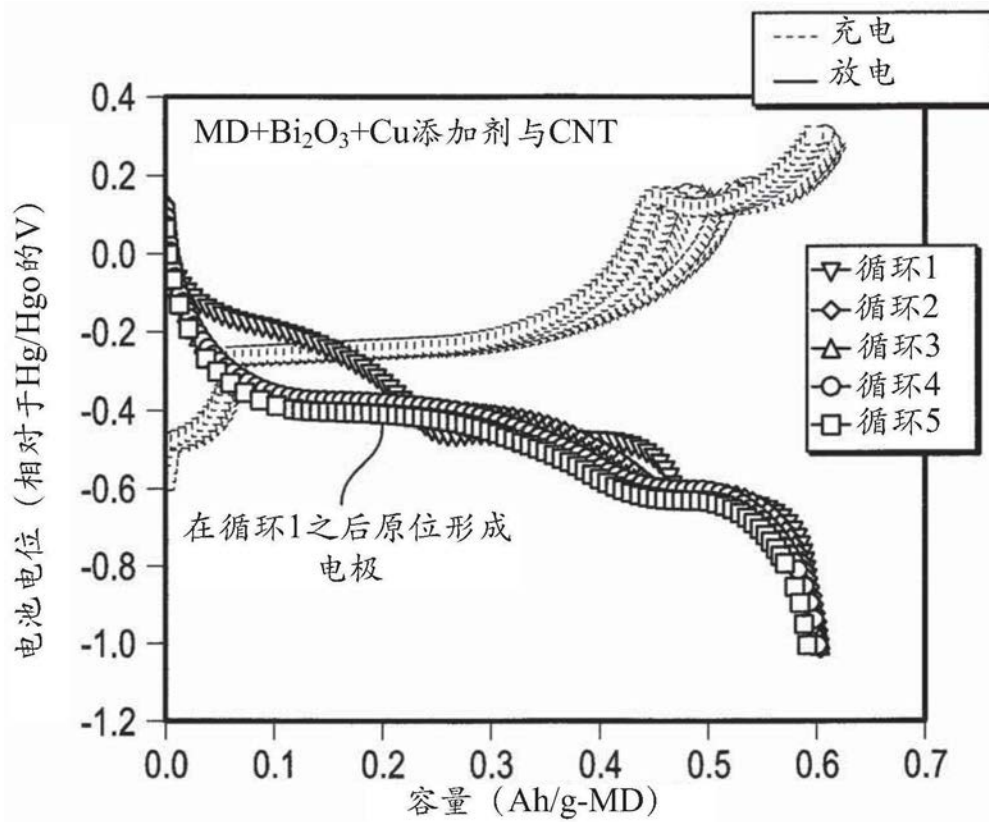


图3A

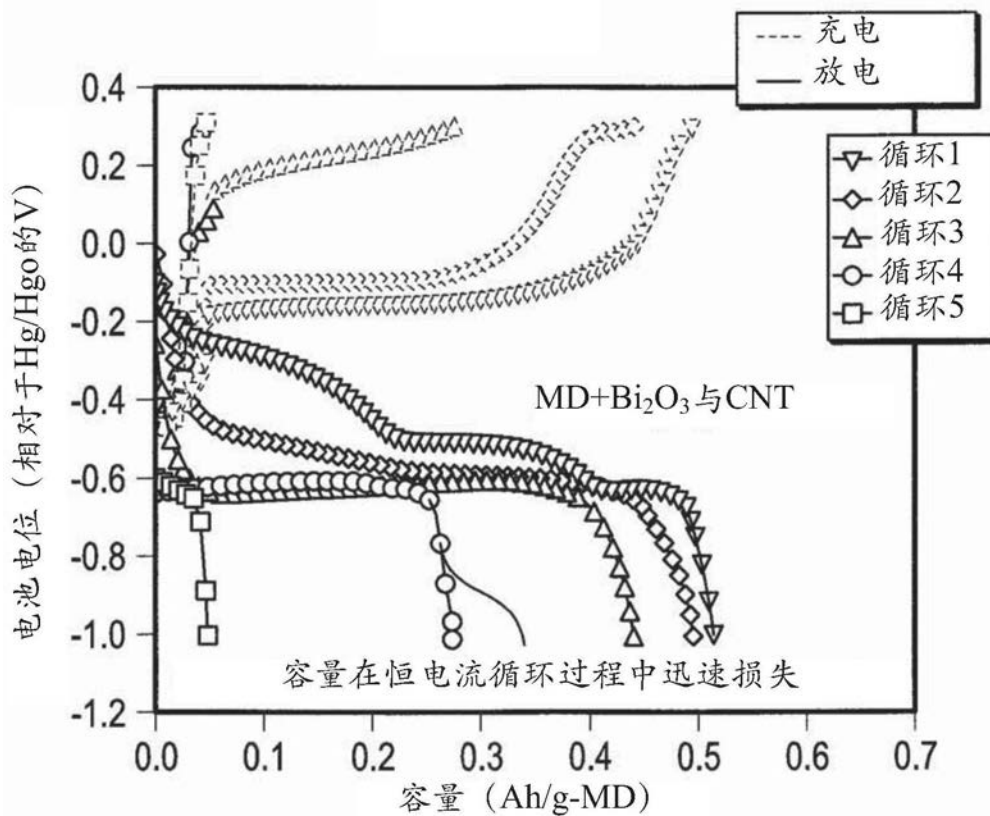


图3B

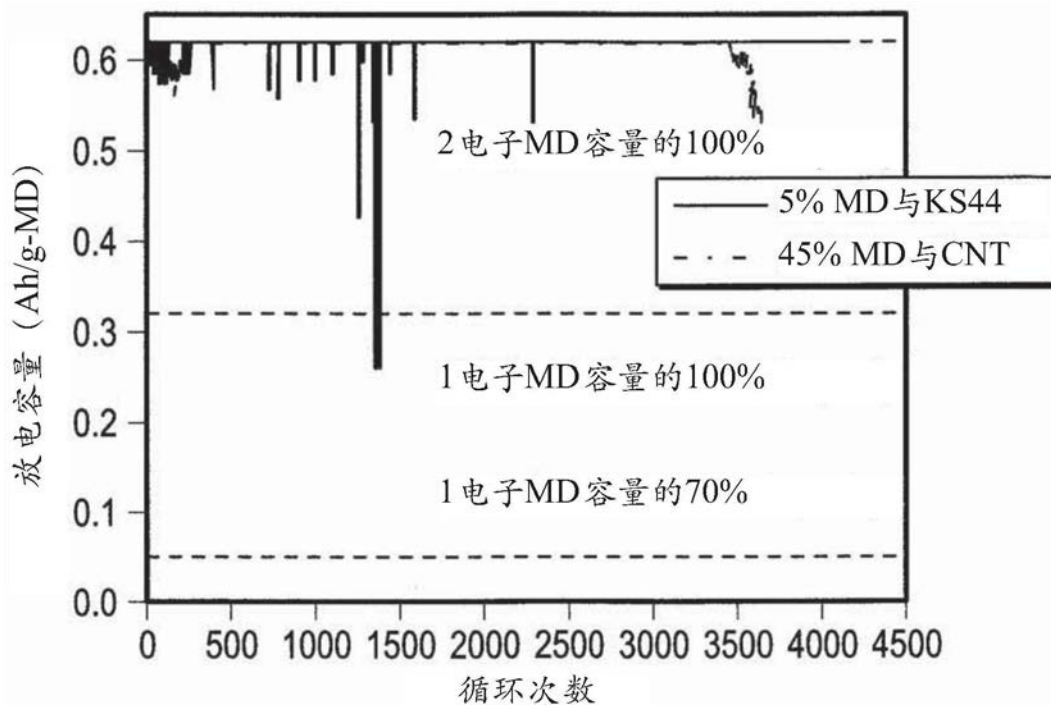


图4A

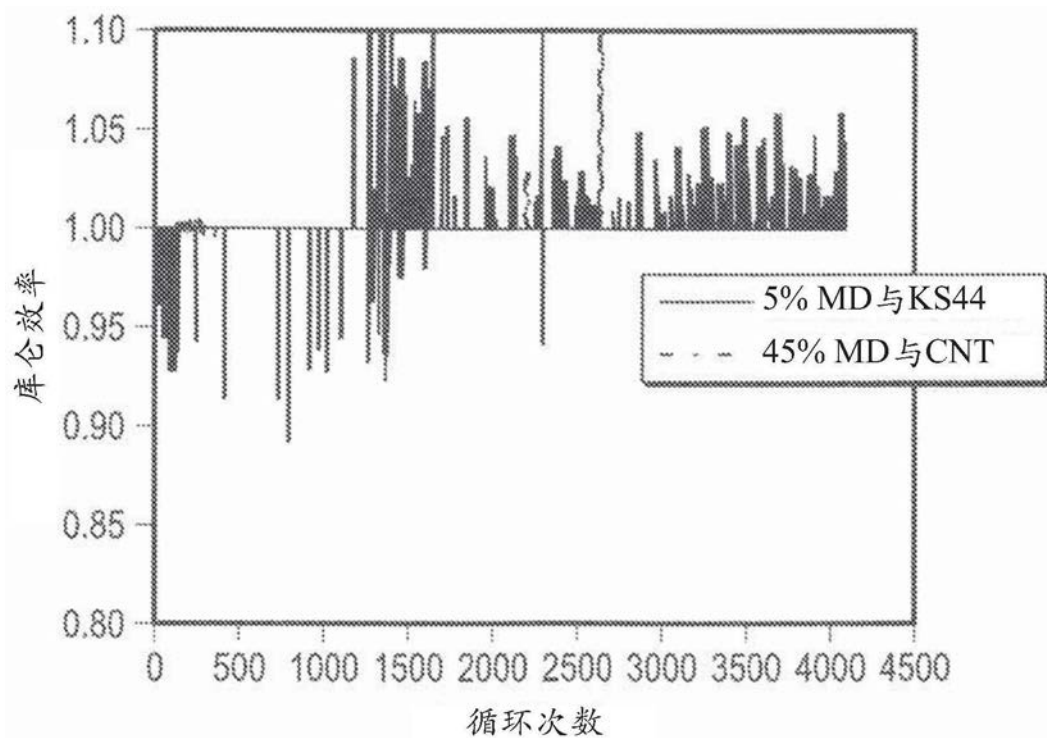


图4B

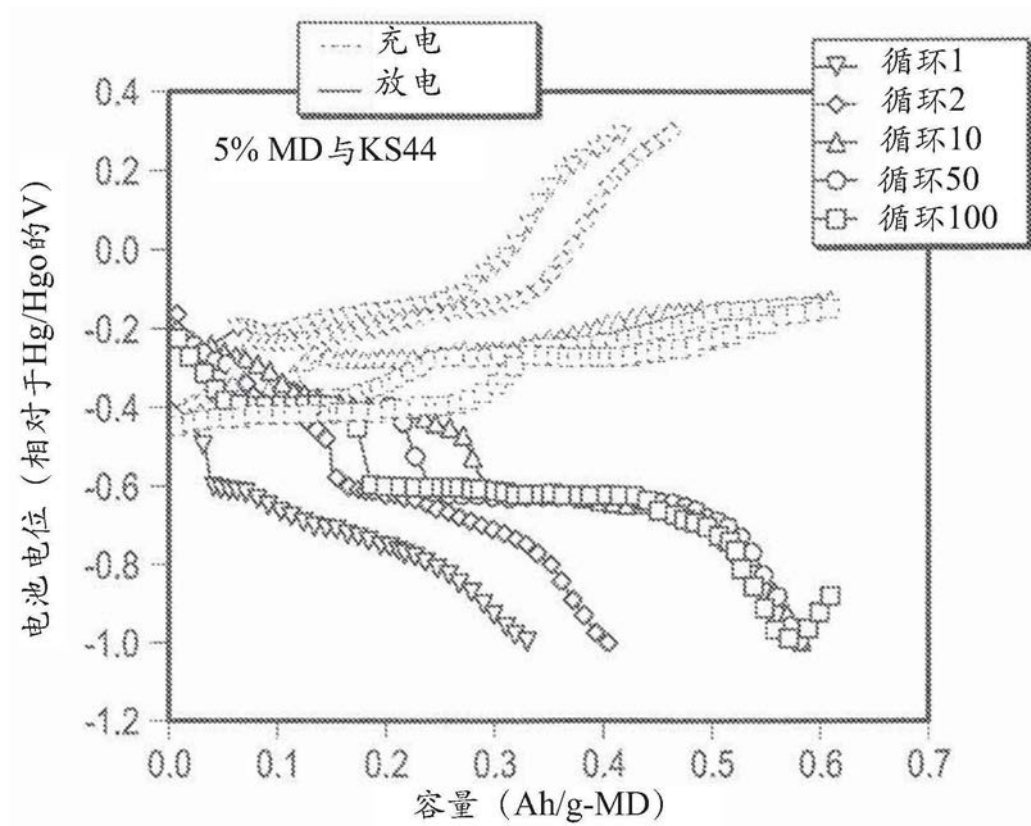


图4C

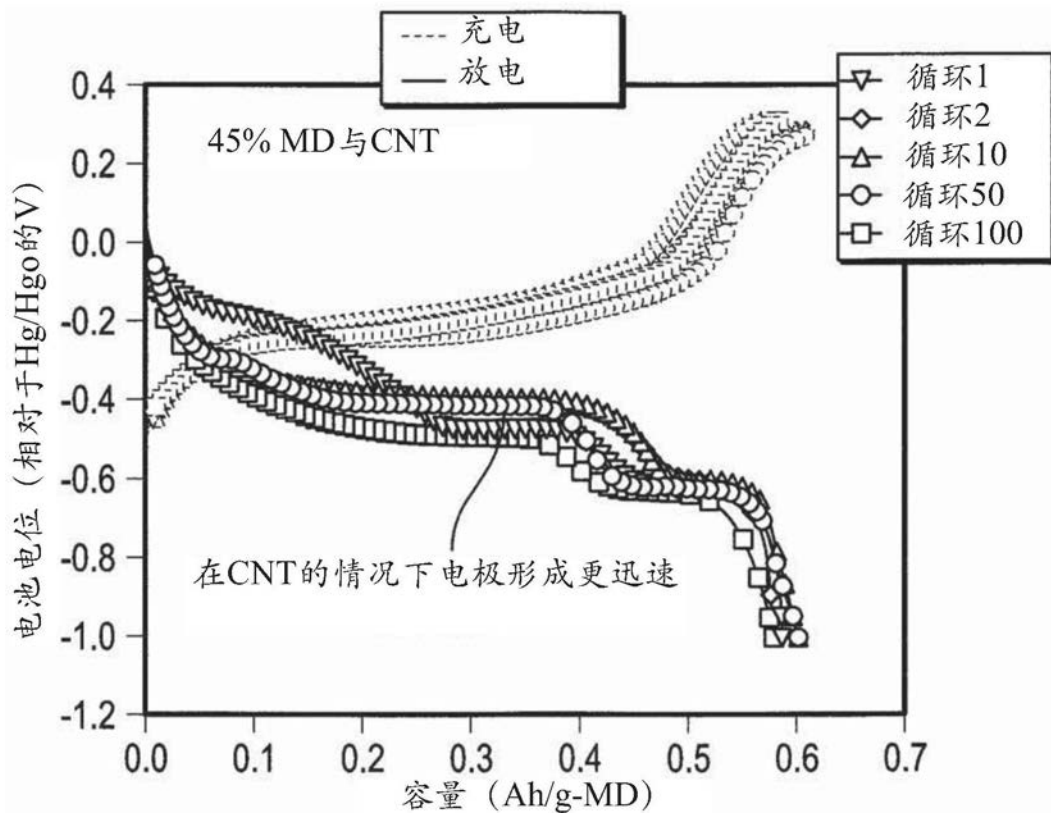


图4D

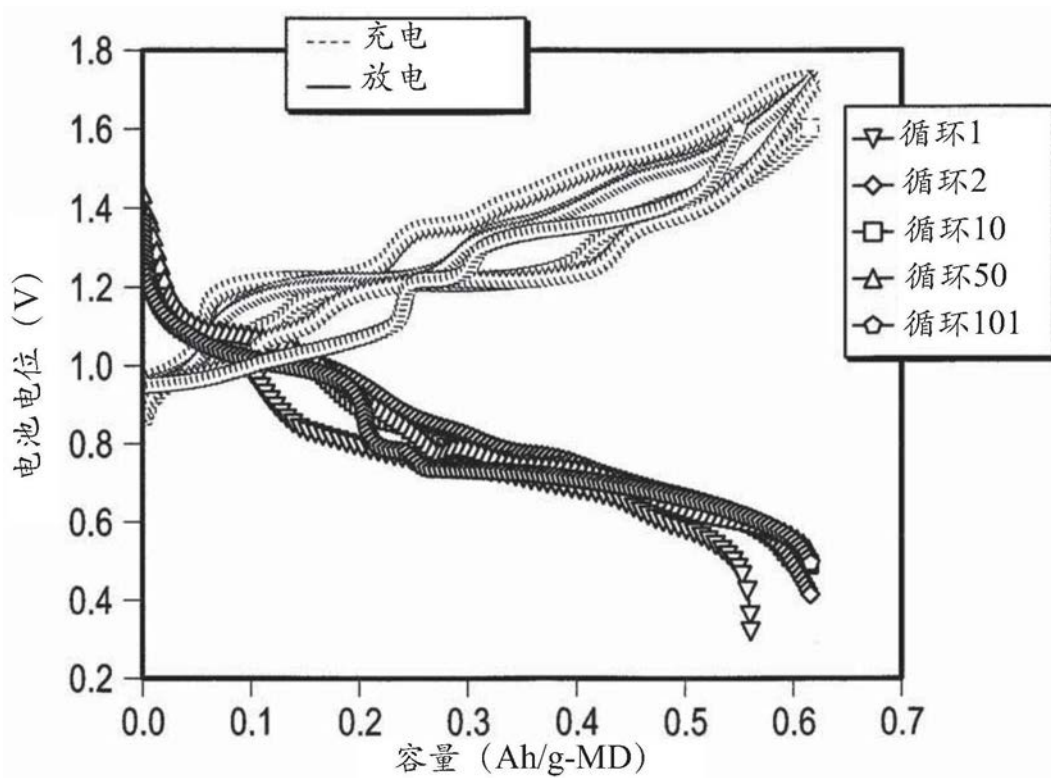


图5

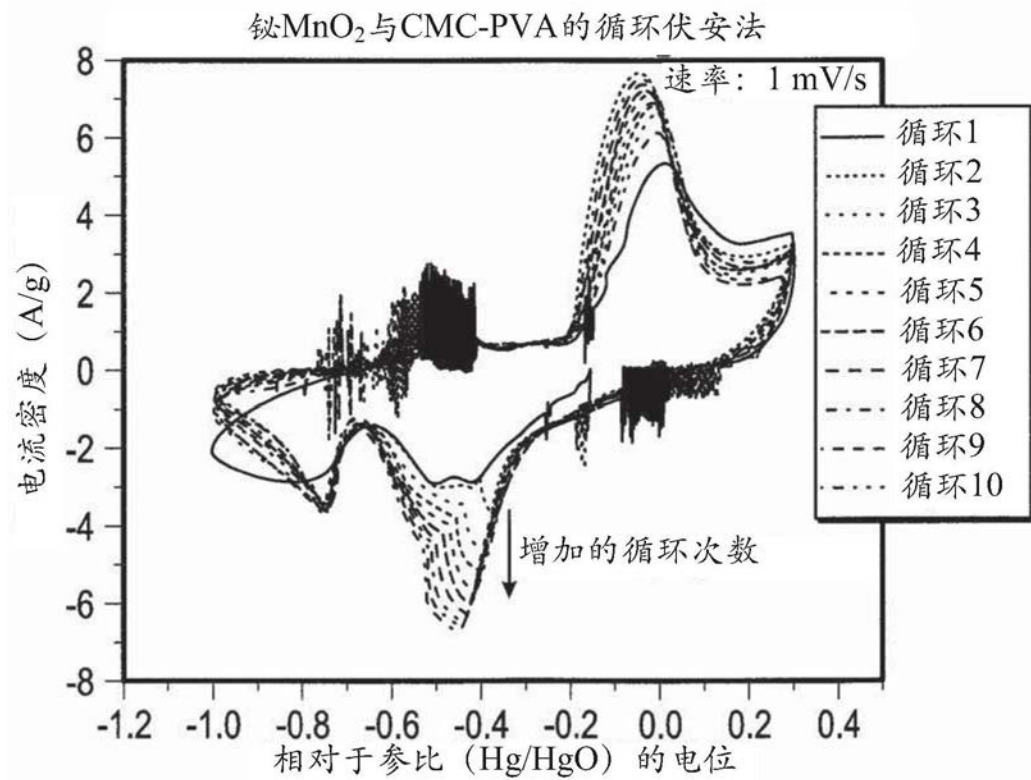


图6A

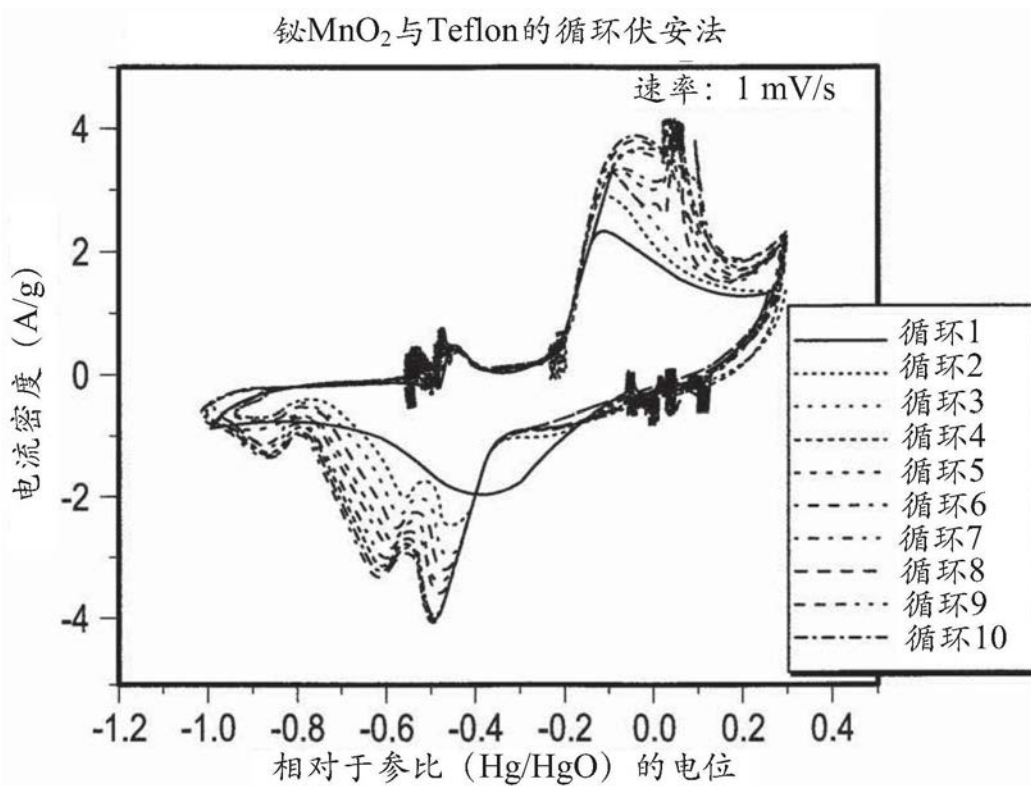


图6B

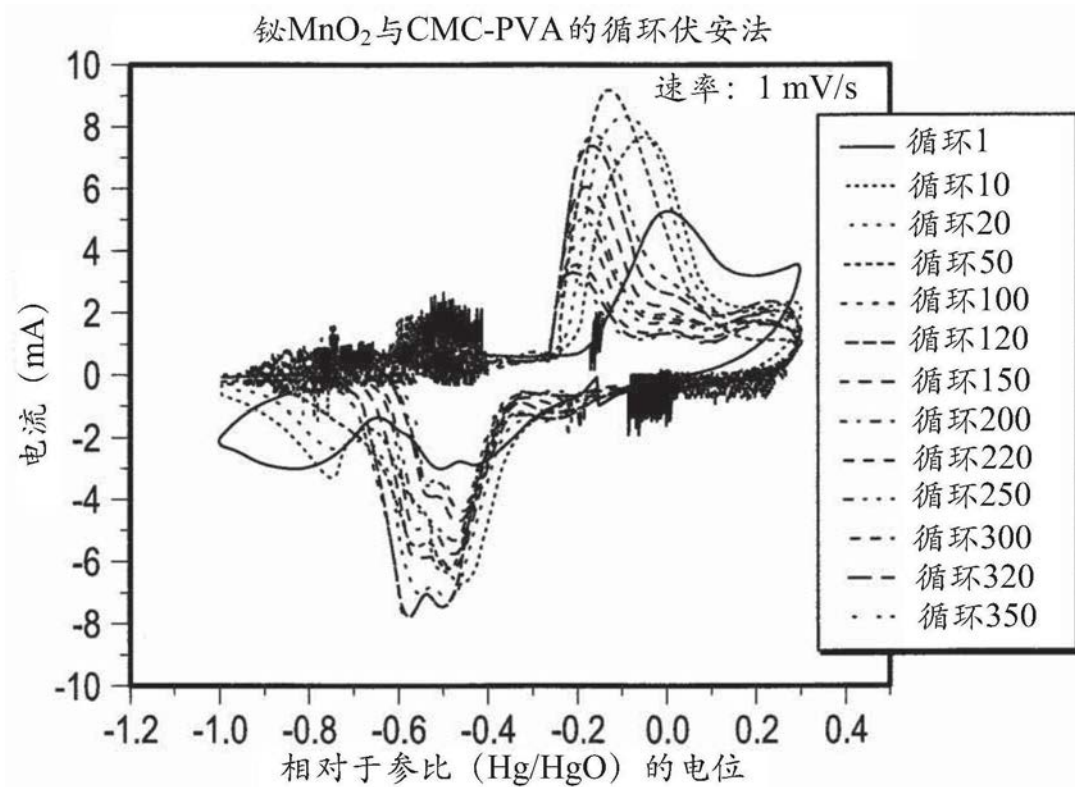


图6C

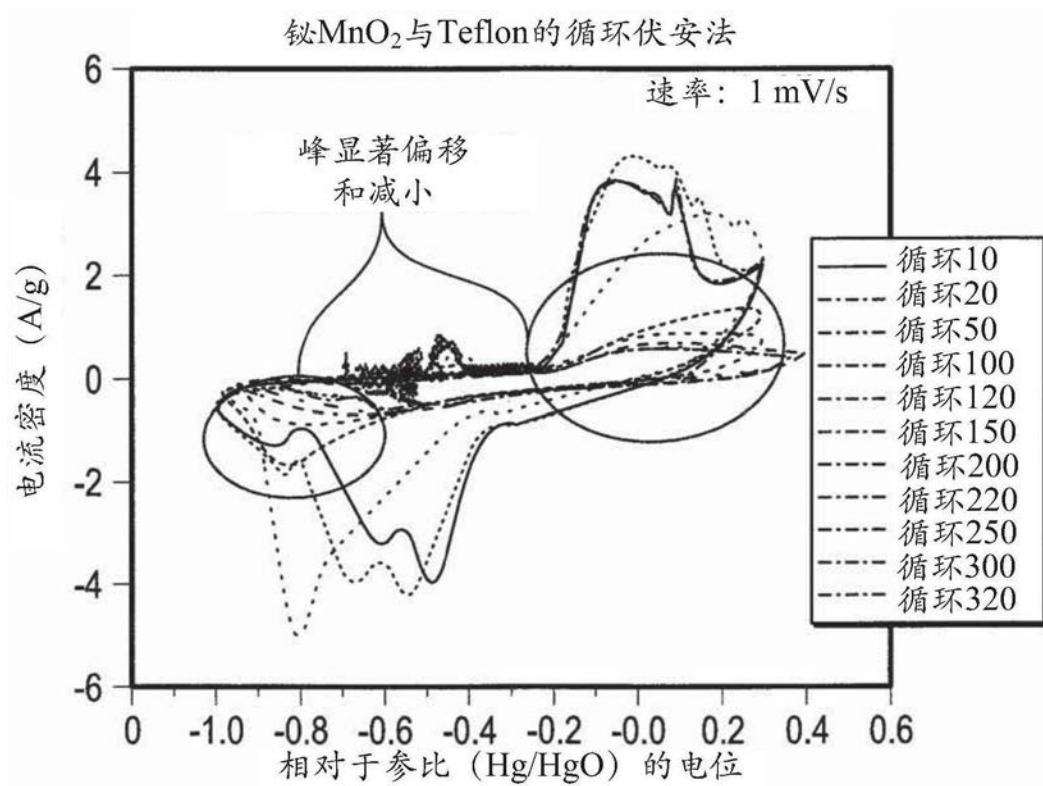


图6D

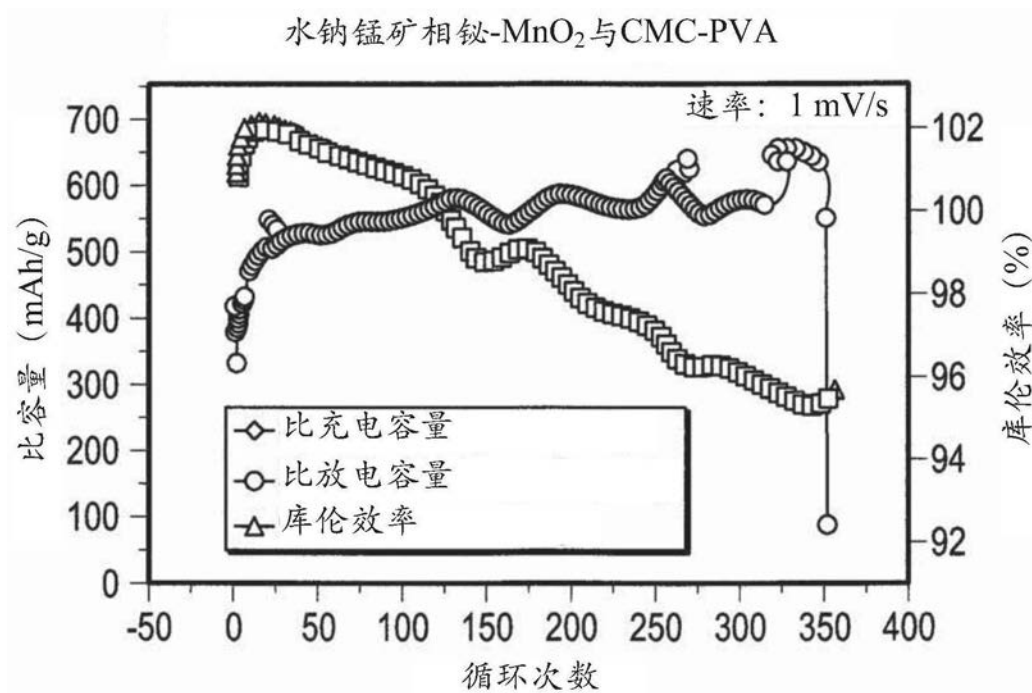


图7A

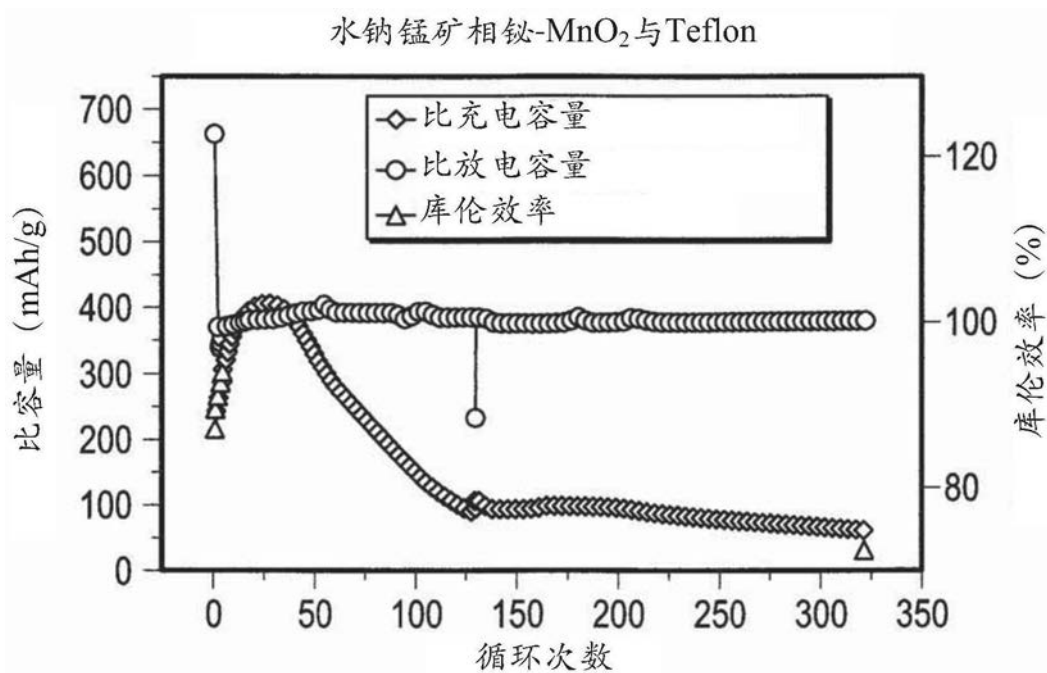


图7B

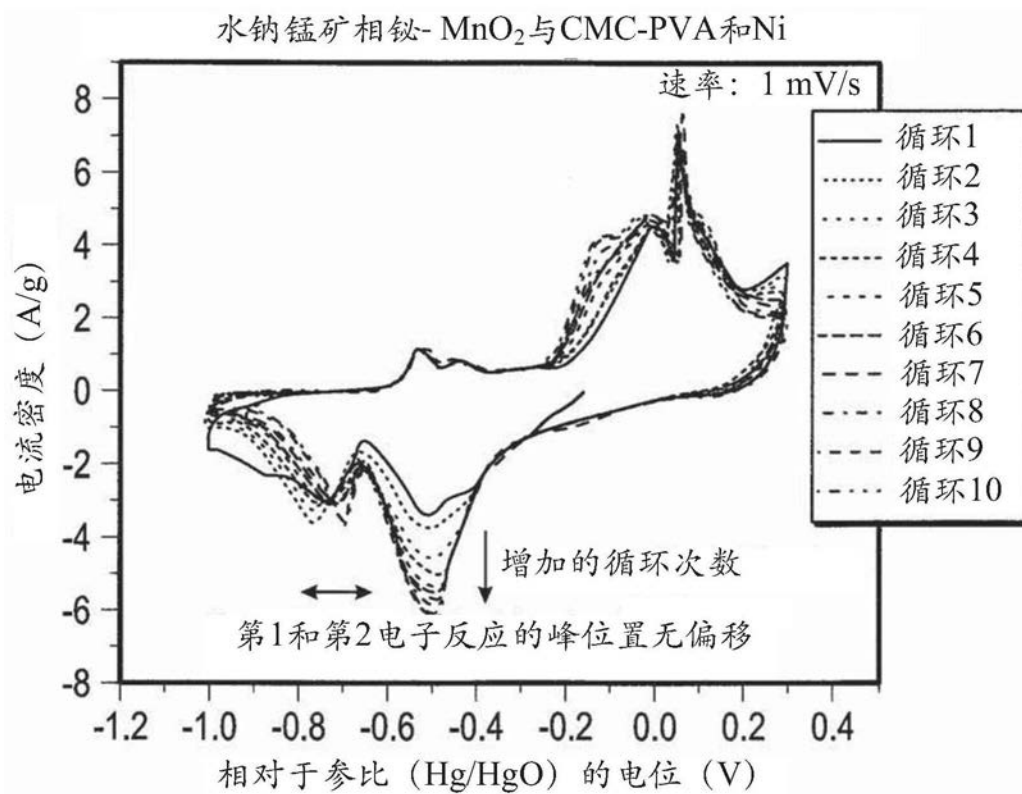


图8A

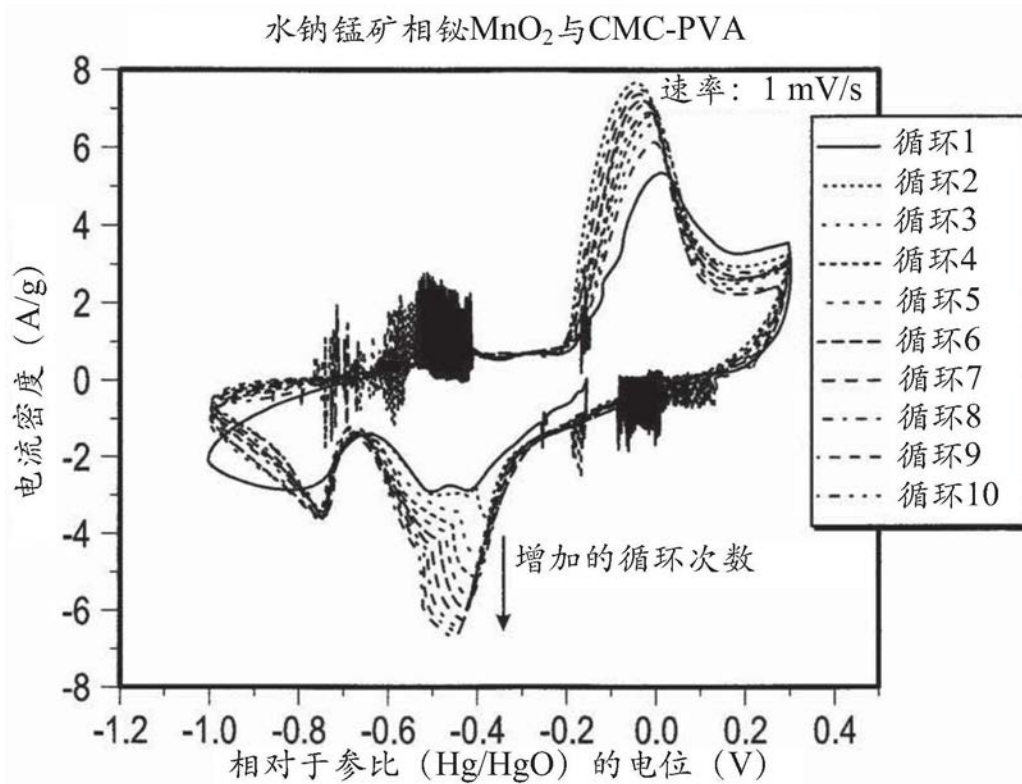


图8B

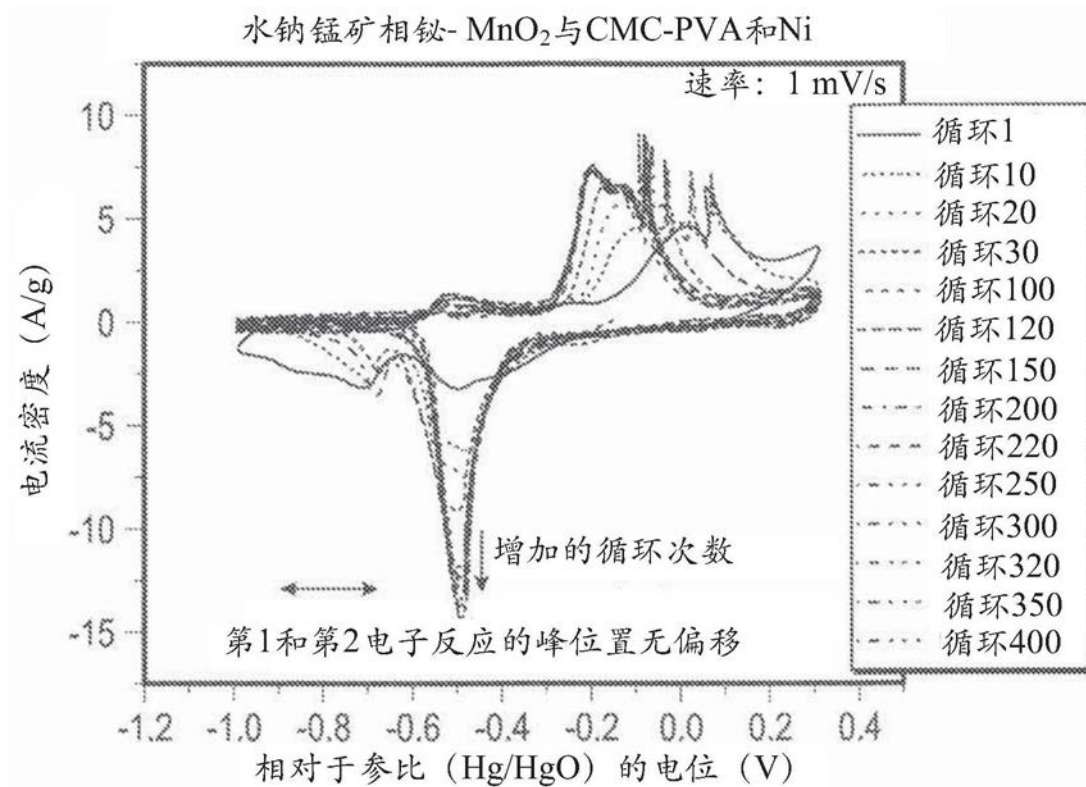


图8C

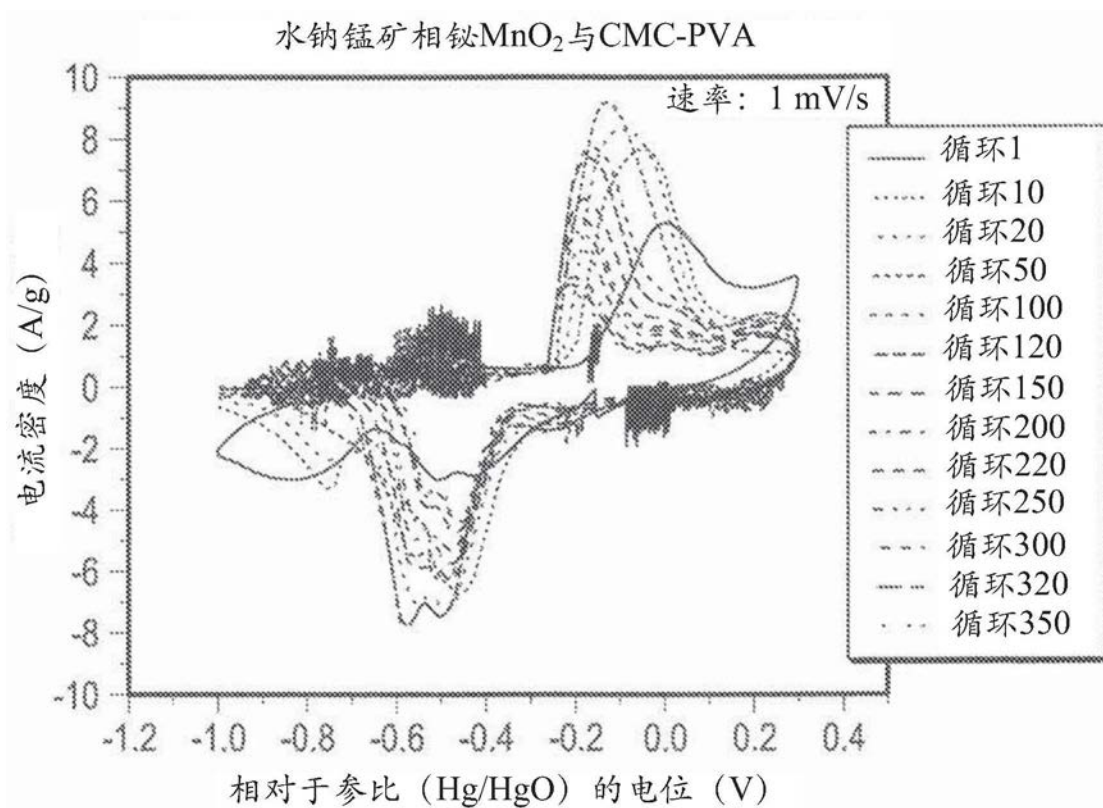


图8D

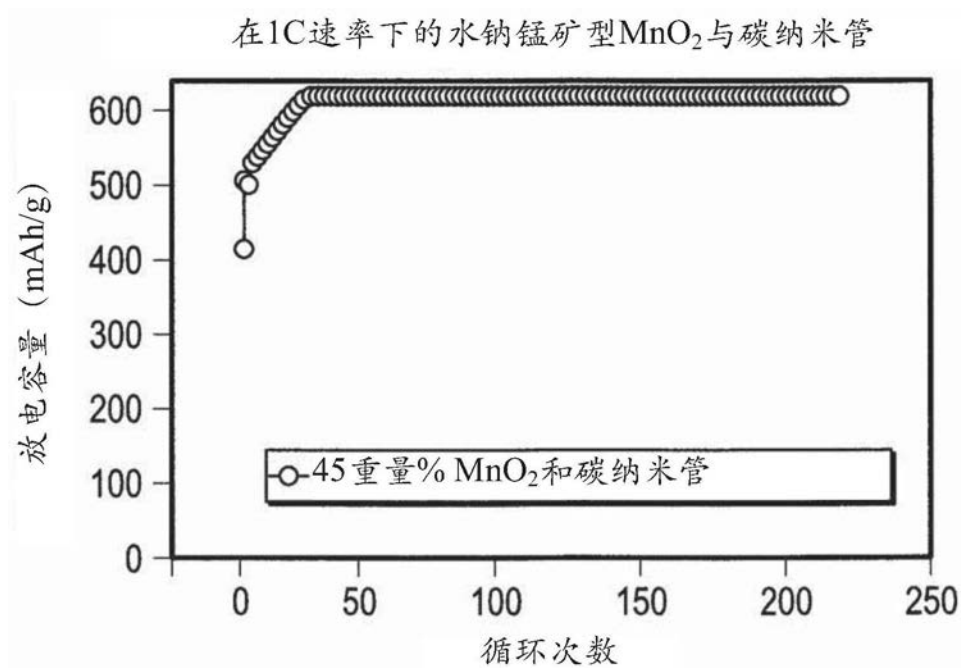


图9A

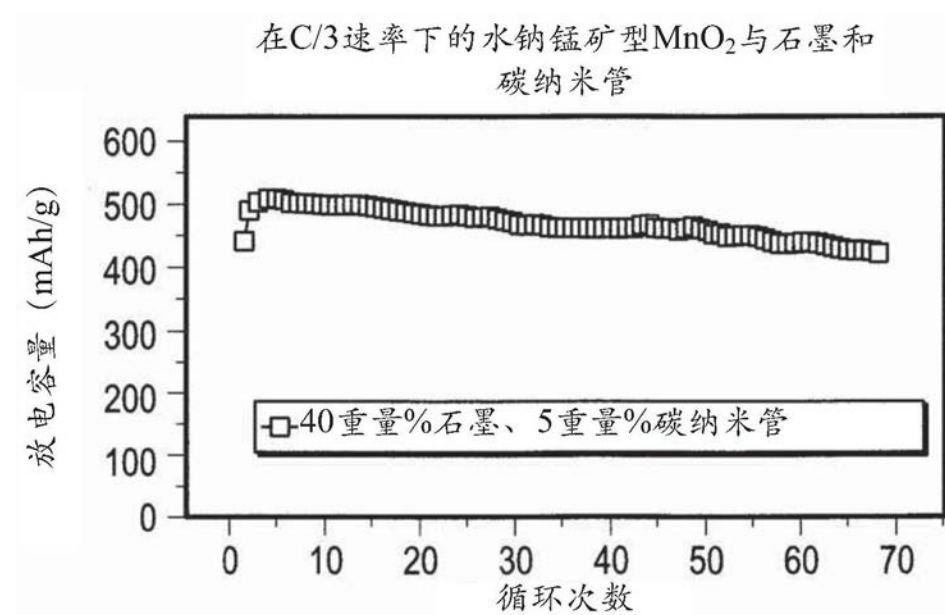


图9B

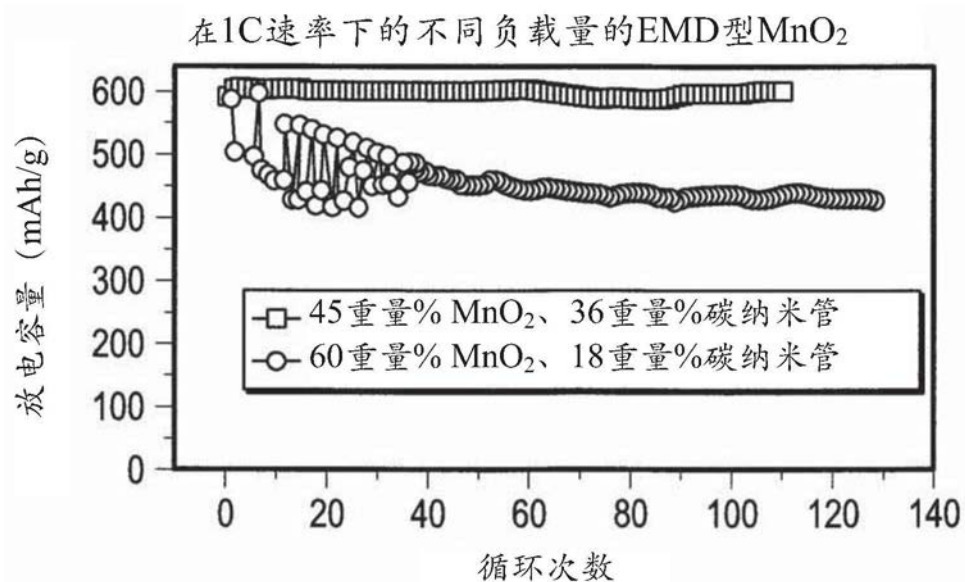


图9C

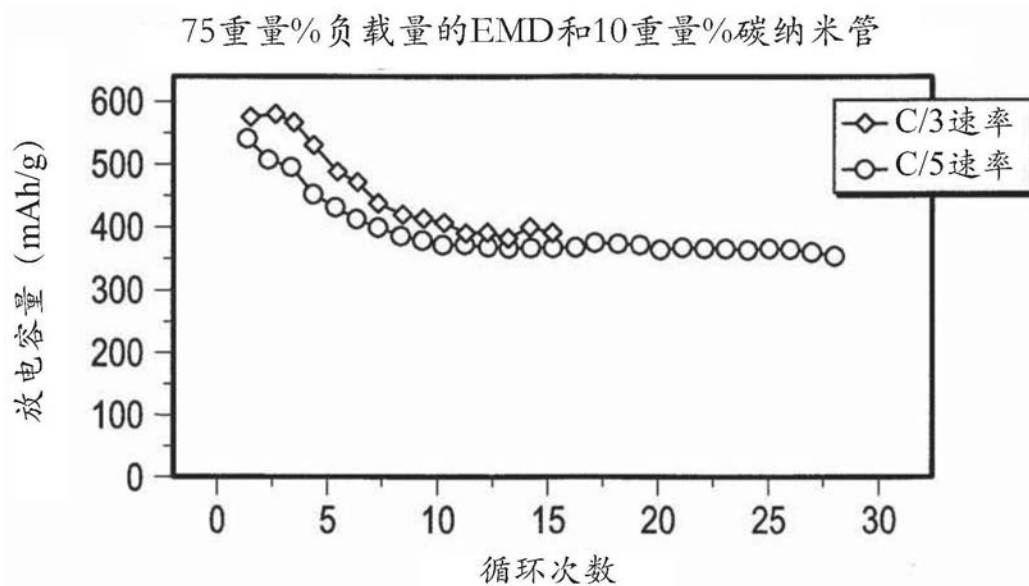


图9D