

公告本

申請日期	87. 7. 20
案 號	87111816
類 別	16014 3/4

A4
C4

423173

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具改質氧化錳正極之充電電池
	英 文	RECHARGEABLE BATTERY WITH MODIFIED MANGANESE OXIDE POSITIVE ELECTRODE
二、發明 創作人	姓 名	1. 瑞墨許·西·凱恩司未 2. 艾·約翰·艾波白 3. 大衛·傑·曼寇
	國 籍	美 國
	住、居所	1. 美國德克薩斯州77845學院河石巷1403號 2. 美國德克薩斯州77802伯萊恩石南溪巷2810號 3. 美國德克薩斯州77802伯萊恩樹蔭街2508號
三、申請人	姓 名 (名稱)	充電電池公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國德克薩斯州77840-1431學院大學街東809號100-E室
	代 表 人 姓 名	瑞墨許·西·凱恩司未

裝

訂

線

423173

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1997.7.22案號08/898,172，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明關於充電電池，尤其關於具有較佳週期壽命之充電鹼性二氧化錳-鋅電池。

二氧化錳已被廣用於單次使用之一次電池，尤其是乾性和鹼性二氧化錳-鋅電池。這類電池一般於充電狀態下製成。可使用一次然後丟棄。

近來，有鑑於激增之能源需求及關於使用過電池之適當廢物處理所造成之環保述求，對於開發可用於設備及消費品上之充電電池已被給予相當之重視。充電電池可用於許多應用中，例如電動車和消費者電子商品。其它特別適用充電電池的地區實例例如衛星、太空旅行裝置、太陽能系統之備用能源。

由於二氧化錳之低價及穩定性故持續在電池中使用二氧化錳是必要的。不像其它種充電電池、氧化錳-鋅電池一般不含有毒成份，但目前二氧化錳中廣泛使用之類型不具充電能力。再者，當電池已極度放電至高於百分之五十理論雙電子電容時，其充電性已完全不可能。

製作含二氧化錳之充電物質已作過多種嘗試。Kordes, et al., Electrochimica. Acta. 26, 1495 (1981), 揭露某種狀況下電解的二氧化錳充電達 100 次之多，但此發現只在此物質放電量低於 30% 理論單電子電容時有效。亦即不超過百分之十五理論雙電子電容。此項限制只允許電池淺層放電，而嚴重地限制了電池可應用能源。同時若萬一二氧化錳不小心過度放電，則會降低電池之充電性或完全無法充電。因此這類充電系統只有非常少許之實際

五、發明說明(2)

應用。

Kordesch, Journal of Power Sources, Vol. 51, p. 61-78 (1994), 揭露一種含二氧化錳具有受限制充電性之鹼性電池。此電池含有比傳統丟棄式電池大量之二氧化錳正極物質。其設計可避免氫氧化錳之產生。但由於二氧化錳正極之不均勻放電，其再充電電容量在每個週期以指數急速降低，而只能達到不令人滿意之 10 到 20 個生命週期。

Yao 氏在美國專利 4,520,005 號揭露一種製備包含摻有鉍及或鉛之二氧化錳化合物之製程。此化合物具有再充電性，但其製作方法為非常複雜且為緩慢步驟。再者，此化合物具有較多數商業應用之要求為低的密度。由於受限於電池之小體積密度對電池電極物質來說是一重要要素。於一固定容積，較高密度物質能較 4,520,005 號專利中之低密度物質產生較高電力。導電能力較弱之低密度粉末需添加大量的石墨(約重量 90%)以使有足夠的電子接觸，而讓其混合物具有足夠的導電能力及再充電性。以高石墨混合物調節其整體電容而裝填之 C 型電池，此電池僅有 1.2Ah 的最大電容量，根據放電和充電只達雙電子的百分之八十。此低電容比起其它 C 型電池並不實用。此電池縱使快速放電也只能達 1.0 伏特，此表現也無法取代一次鹼性電池之放電平均為 1.25 伏特與鎳鎘或鎳氫二次電池放電為 1.2 伏特。由於其放電能力不符一般之電子需求。

美國專利 4,520,005 號所發表化合物發展之背景研究，Yao 氏等人之前已發表在 Journal of Electroanalytical

五、發明說明 (3)

Chemistry, 223, 107 (1987), 其目的乃是使用一改質晶格之二氧化錳起始物, 使在達到 Mn^{2+} 還原狀態時不致崩解。已知之水合物如 birnessites 及 buserite 內含多層水膜和氫氧離子 OH^- , 其捕獲於邊緣共享的 $Mn^{4+}O_5$ 層之二度空間膜層間。 $Mn^{4+}O_5$ 為天然生成化合物和陽離子如 Na^+ 固定在一起。作者們試圖證明在製成層狀 birnessites 類化合物後, 以離子交換法導入陽離子於層面。能夠在還原至 Mn^{2+} 態時防止極度晶格崩解, 提供交換離子滯留在晶格間。其它除了銻及鉛外之多數金屬元素之離子亦被檢視是否為可能之替代品, 但全部無法在完全還原後表現合格之再充電性。 Bauer, et al., Ber Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1220 (1986) 亦對摻雜 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Mg^{2+} 離子之氫氧化錳化合物有興趣。 Bauer 氏測得二氧化錳只有少許再充電性。 Ba^{2+} 摻雜之氫氧化錳充電至 91 毫安培小時/克或 15% 理論雙電子電容, 這在實用上明顯過低。

如上所言, Yao 氏發現之兩種金屬離子, 在以離子交換法嵌入 birnessites 晶格之二氧化錳化合物中的確有接近理論雙電子電容之表現, 此二金屬離為銻、鉛或其混合物。美國專利 4,520,005 號指明其製作方法, 但以上所言由於它無法應用在二次電池, 故亦限制了其實用性。另一個問題是當用在二次二氧化錳-鋅電池時, 此銻/鉛摻雜之 birnessites 物質對鹼性電解液中溶解態之鋅如 $Zn(OH)_4^{2-}$ 離子有反應性, 此說法已描述在 Dzieciuch et al., Journal of the Electrochemical Society, 135, 2415 (1988)。文中證明

五、發明說明 (4)

會生成穩定之混合 Zn-Mn^{3+} 氧化物，此 heterolite 無法再充電。 Dzieciuch 氏在此文中及美國專利 4,451,543 中描述使用改質銻和/或鉛摻雜 bisnessite 正極之二次二氧化錳-鋅電池，其中加入甲醇至 9 莫耳氫氧化鉀電解液以降低 Zn(OH)_4^{2-} 離子之溶解度，從大於 1 莫耳至低於 0.1 莫耳，這導致較佳週期能力。在 100 週期後正極仍保有 25% 之理論雙電子電容，且仍保持再經過 100 週期。然而，其正極只含 8.3 重量百分比之 bisnessite 物質，其餘為含 13.8 重量百分比之乙炔黑之石墨。在最佳狀態之 C 電池中，經 100 週期後其實際電容只有 0.4-0.5 安培小時。這電容只是同尺寸傳統二次鎳鎘電池之 20% 左右。

在另一個習知方法中，二氧化錳與銻、鎘或其混合物之氧化物作物理性地混合 (Wroblowa, et al., Journal of Electroanalytical Chemistry, 238, 93 (1987))。以此方式作成之電極包括氧化銻摻雜之二氧化錳證明可以達到 250 充電週期，但其電容會在週期數的增加而持續的衰減。再者，物理性混合製程是費時的，且可能生成不均勻相的混合物而導致電極之能力受影響。另外，物理性混合所製作之電極需經歷數次電化學週期來活化和使用。此法作成之物質並不適用於封閉式電池，因會有氣體產生。在使用已商品化之電池分隔物的電池中，輕微溶解之銻化合物會沉積銻金屬至鋅陰極上，形成大面積之黑銻表面而氫氣會在此生成。此現象導致自我放電且造成封閉電池被機械破壞之危險。

五、發明說明 (5)

Kainthla 氏在美國專利 5,156,934 揭露另一方法，亦被本文引為參考。文中使用商品化之電解化二氧化錳或化學化二氧化錳。製成之電解化或化學性二氧化錳粒子以氫氧化鋇或氫氧化鉛作塗覆，以此鍍鋇產品作成之電極顯現可商品化之優良的充電性及足夠密度及導電度。然而此法作成的物品只可有限度地應用在封閉式電池。一般上使用鋅陰極及商品化之分隔物，當在具有氫氧化鉀作為電解液之鹼性電池中使用分隔物，已知會放出氣體。放出氣體是因在電池中未反應之氧化鋇或氫氧化鋇反應生成定量之氧化鋇或氫氧化鋇溶於鹼性電解液中，而經過商品化分隔物至陰極隔間且沉積於鋅電極上，此會導致氣體累積而造成封閉電池之危險性。

Kainthla 氏於美國專利 5,419,986 號，本文在此引作參考，發表製備比美國專利 4,520,005 號所述物質更具改質導電能力之物質。美國專利 5,419,986 號所揭露之物質有較高密度且可在含 90% 活性物質及 10% 適當石墨和碳之混合物中作電化學週期。此揭露的化合物的另一優點為對電解液中溶解的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 離子不敏感，此可由含鋅電極之本物質所製成之電極相對於鎳相對電極之操作證明之，鎳電極之充放電採電化學電位落在熱化學反應鋅不可能沉積之範圍，故鋅在陽極區域維持為 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 離子態。由於即使在 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 離子存在下，本物質之週期性表現仍然良好，防止 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 離子由陰極轉移到陽極將不是美國專利 5,419,986 號所描述之改質二氧化錳的問題。

五、發明說明(6)

雖然其它研究人員指出 bisnessile 型晶格摻雜是改質二氧化錳化合物再充電力之主要因素，但根據美國專利 5,419,986 號所製備之改質二氧化錳化合物的再充電力的理由。

雖然此領域先前已有研究，但在大量提升充電二氧化錳離子-鋅電池之生命週期上仍屬必要。

本發明之目的係提供一充電電池，期包括一殼一在殼體內之陰極，其包含鉍摻雜之二氧化錳的陽極置於電池腔中；一在殼體內之陽極，其包含一以活性物質為主要成分；一分隔物，置於陽極與陰極間，實質上有效防止鉍由陽極轉移至陰極；一殼體內之電流收集器；及一殼體內之電解液。

本發明之另一個目的係提供一種方法以製作充電電池，其步驟包括提供一殼體腔，提供一主要含活性物質之陽極於該殼體內，提供含二氧化錳、鉍及電解液之陰極於該殼體內，以及提供一介於陰陽極間之分隔物使得在操作時防止鉍由陰極移動到陽極。

本發明之另一目的為提供一種充電電池的方法，其步驟包括使提供一電池包含由二氧化錳及鉍組成陰極，一包含活性物質之主要部份的陽極，及一介於陽陰極間的分隔物，以及重複充放電該電池。

本發明之上述及其它目的將可在以下敘述中慢慢明瞭。

第一圖是根據本發明實施例所製成之平板式電池之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(7)

部份示意剖視圖。

第二圖為顯示在鹼性溶液中之改質氧化錳電極之典型週期曲線圖。第二圖亦顯示保持在-0.8 伏特(對應於汞/氧化汞電位)的鎳感應電極上看到銻沉積電流。此說明了在放電過程有銻離子存在於溶液中。

第三圖為放電電位在接近銻之沉積電位之電為放電時的長平直線，其指出錳為化學性放電。由此線亦顯示在此現象後電極並未完全充電，由於其充電時間遠少於其放電時間。

第四圖之圖表顯示以鎳為對應電極之電池的電極在第五週期之情形。在鎳的情形下，銻無法沉積故其電極有良好充放電週期。

第五圖顯示以鎢為對應電極之電池的電極的第五週期。在鎢的情形下，銻能沉積在鎢電極上，且能由改質之氧化錳電極上流失，故電容明顯降低。又，此電極亦喪失其大部份之放電特性，如廣泛定義之銻沉積及溶解平直曲線。

第六圖顯示在 18 小時後銻穿透過(a)未塗覆級(b)塗覆之電池分隔物之情形。此圖表顯示銻可穿透未塗覆之分隔物但透不過本發明之塗覆過的分隔物。穿過塗覆之分隔物之銻的存在，可由週期伏特計上約為-0.6 伏特(對應於汞/氧化汞電位)之陽極波峰證明。

第七圖顯示根據本發明之實施例包括氧化錳正極及塗覆分隔物之 C 型電池之第五次放電曲線圖。

五、發明說明(8)

- | | |
|--------------|--------------------|
| 10 : 電池 ; | 26 : 分隔物 ; |
| 12 : 第一區 ; | 31、33 : 電流收集器 ; |
| 14 : 第二區 ; | 32、34 : 導線 ; |
| 21、22 : 陽極 ; | 41、42、43、44 : 吸附層。 |
| 23、24 : 陰極 ; | |

第一圖是根據本發明實施例所製成電池 10 之部份示意剖視圖。為明瞭起見，第一圖所顯示之各層並未依其實際尺寸而畫出。此電池 10 包含一殼體，其包括第一區 12 和第二區 14。第一圖的實施例中，該殼體之第一區 12 和第二區 14 一般為扁平結構。然而根據本發明亦可使用其它電池結構如筒狀電池、雙極電池和膠卷式電池。殼體之第一區 12 和第二區 14 是由如塑膠之任何適用物質作成。

負極或陽極 21、22 位於電池的殼體 10 中。雖然第一圖所示之陽極 21、22 為扁平結構，但其它陽極結構亦在本發明的範圍中。陽極 21、22 由包括活性物質為其主要成分之組合物所製成。下節將更進一步詳細說明。

正極或陰極 23、24 位於電池的殼體內，雖然第一圖顯示了一般的扁平陰極 23、24，但其它結構亦在本發明的範圍中。陰極 23、24 由包括二氧化錳及鉍之物質所製成。

分隔物 26 位於陽極 21、22 及陰極 23、24 之間，如下節將詳細說明，分隔物 26 實質的防止鉍由陰極 23、24 移至陰極 21、22。

如第一圖所示，電流收集器 31 位於陽極層 21、22 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

間。電流收集器 31 可由如銅網之任何適用的導電物質製成。另外第一圖未示出陽陰極物質亦可填入電流收集網的空隙中。電流收集器 31 連接至由殼體之第二區 14 所延伸出之導線 32，另一個電流收集器 33 位於陰極層 23、24 之間，其可由如鎳網之適用導電物質所製成。陰極物質亦最好填入此電流收集網之空隙中。導線 34 連接至此電流收集器 33 邊延伸穿過殼體的第一部份 12。

如第一圖所示，電池 10 亦包含數層吸附層 41、42、43 及 44。吸附層可由如耐龍紙之吸附劑組成。其功用在吸附電解液以提供實質上電解液之均勻分布於整個電池上，不管電池之方向性。

根據本發明，陽極 21、22 最好包括至少 50 重量百分比且選自鋅、金屬氫化物、鎘和鐵之一的活性物質，但更好的是此活性物質包括 75 至 85 重量百分比之陽極 21、22。除了該活性物質之外，該陽極 21、23 較佳地包括約 12 至 20 重量百分比之電解液。適用之電解液包括水性鹼性溶液例如氫氧化鉀和/或鈉，這些鹼金屬及氟化物之混合物和/或水性鹼金屬與碳酸鹽，氟化物及鋇酸鹽之不同組合。氫氧化鉀之莫耳濃度最好在 2M 至 9M 間。陽極 21、22 亦最好包括約 2 至 5 重量百分比之黏和劑，其選自一種聚四氟乙烯和類似的過氟聚合物，例如由杜邦所販售之鐵氟龍，由 BF Goodrich Specialty Chemicals 所販售如羧甲基纖維素(Carboxymethylcellulose, CMC)，或胺基聚丙烯酸(Carboxyl polymethylene-acrylic acid)共聚物之

五、發明說明 (10)

商品 Carbopol。其中 CMC 較適用於圓筒式電池，而鐵氟龍較適用於扁平式或柱狀電池。除了活性物質電解液和黏和劑外，陰極可包括另一物質，提供這類另外物質並不會在電池操作上有實質之負面影響。

根據本發明，陰極 23、24 最好包括約 50 至 85 重量百分比之氧化錳和約 3 至 15 重量百分比之鉍，以氧化錳內容物為基準。鉍會依據電池電位而以各種形態，例如 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 、 BiO_2^- 、Bi 金屬、 Bi^{3+} 及各種短暫物質 Bi^{2+} 及 Bi^+ 存在於陽極 23、24 中。除了氧化錳和鉍之外，陽極 23、24 更可能包括約 10 至 45 重量百分比之導電物質。適當之導電物質包含石墨、碳、鎳粉、鍍鎳片。在接觸電位範圍穩定之物質及上述之混合物。這類穩定物質包含鈷及貴重金屬。在一更佳實例中，陰極 23、24 包括約 10 至 45 重量百分比之石墨作為導電物質。陰極 23、24 可更包含約 2 至 5 重量百分比之黏合劑。適合之黏合劑包含鐵氟龍、CMC、Carbopol 和聚氧乙稀，其中以鐵氟龍最適合。

分隔物 26 最好包括有高分子塗覆之基質。基質最好為薄膜狀之賽璐玢，耐龍，例如 Freudenburg 公司之 Pellon 標售物質和 Pall-RAI 公司販售之聚丙烯或複合物 PD2193。特別適用之基質包括 Hoechst-Celanese 公司之 Celgard 3559 標示之微孔聚丙烯。分隔物的基質所塗覆之高分子較佳包括磺酸化之聚苯撐 (SPPO) 或其衍生物。特別適用之高分子塗膜包括磺酸化之聚 (2,6 雙甲基-1,4 苯撐) 氧化物。由 General Electric Specialty Chemicals 販售之 Blendex，聚

五、發明說明(11)

(2,6 雙甲基-1,4 苯撐)氧化物所製成。磺酸化製程可使用氯化磺酸，描述於 Huang 及 Kim 之 J. Applied Polymer Science, Vol. 29, p. 4017, 1984。所選擇之分隔物 26 之基質和高分子塗膜選自那些可實質上在操作電池 10 時防止鈹由陰極 23、24 移至陽極 21、22。

根據本發明之特別適合實施例，薄膜分隔物 26 包括如磺酸化之聚(2,6 雙甲基-1,4 苯撐)氧化物之磺酸化之聚苯撐氧(SPPO)塗膜於如賽璐玢，耐龍(如 Pellon)或微孔聚丙烯(如 Celgard 3559)之分隔物基質之上。此塗膜可降低 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 在 Celgard 3559 之穿透性達 92 至 97%。在 9 莫耳氫氧化鉀存在下由 $1.35\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-2}$ 至 $0.045\text{--}0.103\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-2}$ 而不會明顯地影響分隔物在氫氧化鉀電解液之離子抗阻。在鋅陽極之充電電池中的 SPPO 塗覆之 Celgard 3559 分隔物顯現比傳統的 Nafion 分隔物電池具有極佳效能，此由於磺酸基團之存在而在化性上相類似。然而在過氟化 Nafion 物質中之磺酸基對大陰離子如 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 比起小陰離子如氫氧離子 OH^- 選擇性極差。與鋅酸鹽離子之傳輸作比較；這反應在 SPPO 對氫氧離子 OH^- 導電性之極小影響下。

電池 10 之陽極 21、22 和陰極 23、24 最好在充電態下組合，然而在放電或部份充電狀態下組合亦可。例如，放電態下之組合可在包含氧化鋅和/或氫氧化鋅之陽極及包含鈹和/或鉛添加劑之氫氧化鋅之陰極下完成。另一個例子組合亦可在充電中間態完成，使用鋅和氧化鋅和/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

泉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

或氫氧化鋅之適合混合物為陽極，而含鈹和/或鉛添加物之氧化錳如 Mn_2O_3 或氫氧化錳作為陰極。

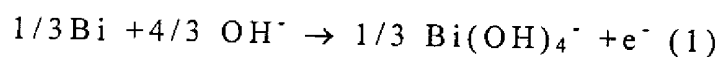
如第二圖所示，在放電初期，使用鎳感應電極作庫侖量測，顯示溶解之鈹無法於 9 莫耳之氫氧化鉀 KOH 電解液中偵測到。然而，當放電進行中，溶解之鈹可如第二圖之曲線 b 所顯示的被量測到。在放電終了，放電曲線出現一肩部於 -0.6 伏特(對應汞/氧化汞電位)此對應至金屬鈹之沉積。此肩部之電位符合鈹金屬沉積之熱力學數據。最後，當放電進行至 Mn^{3+} 區域，溶解的鈹由電解液中消失，如第二圖所示。此指明鈹與 Mn^{4+} 結合且明顯的與 Mn^{3+} 結合成不可溶的混合氧化物，或可能變成不可溶的鈹酸鹽，但在活性的二次陽極物質中不與 Mn^{2+} 結合。第二圖明顯可見一長的平直曲線於 -0.4 伏特(對應汞/氧化汞電位)(1.0 伏特對鋅)。此現象只有在電極之電位已被完全降至符合金屬鈹沉積電位時(-0.6 伏特對汞/氧化汞或 0.8 伏特對鋅)可見。

第三圖說明在接近鈹沉積電位放電出現一平直線。此證明錳以化學性放電。曲線亦表示在此種行為後，電極並未完全充電，因為充電時比放電時間小很多，金屬鈹需要適合之導電表面以便沉積，且不會沉積於氧化物或氫氧化物，尤其是氫氧化錳。掃描式電子顯微鏡和電子微探針分析顯示，此現象只發生在電極之石墨或碳部份，且未見於六方晶形為還原產物之 3.5-5.5 微米直徑之氫氧化錳板上。若碳未提供足夠的表面積，例如平均直徑約 10 微米和

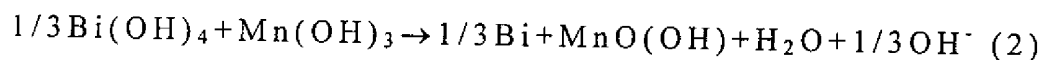
五、發明說明 (13)

平均厚度約 4 微米之含 35 重量百分比之石墨片狀使用於含 60 重量百分比之改質二氧化錳物質之組合物，其含鉍成份描述於美國專利 5,419,986 號，則電極可能無法滿意地充電。在充電未達上次放電電容時，它會放電而出現如第三圖之曲線。此證明只有溶解之氧化鉍（亦即鉍酸鹽， $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 或 BiO_2^- ）會放電。此證明具有此電極組合物，充電時未足夠生成之 Mn^{3+} 並未與碳或石墨之電流收集器接觸。因此，它們無法電化學的氧化成 Mn^{4+} 態。

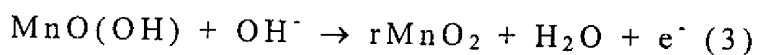
以下為充電反應之有效週期。首先發生以下之電化學步驟：



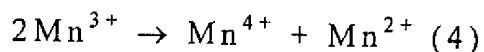
接著是逆向化學步驟：



由上述反應式可見鉍金屬有參與反應。然而， Bi^{2+} 或 Bi^+ 同樣可能發生於電位超過 1.0 伏特對鋅時。反應式(1)和(2)可能藉著具有短壽命之中間體之低價溶解鉍而發生。反應式(2)可於電極結構之任何部位發生。而反應式(1)需要碳導體之存在。看出 $\text{MnO}(\text{OH})$ 與電導物質(碳)接觸時亦會產生，故下列反應也會發生：



在溶解之 Bi^{3+} 存在下，另一步驟發生一 Mn^{3+} 之不均化，亦即， $\text{MnO}(\text{OH})$



接著發生 Mn^{2+} 藉著反應式(2)重生。在 Bi^{3+} 存在下，

五、發明說明 (14)

系統之晶體繞射分析參見 Bode et al. (J. Electrochemical Society, Vol. 144, p.792 (March 1997))之報告。

如第四圖所見，放電平直線於約 1.0 伏特(對應鋅電位)指出，反應式(4)之逆向反應於此過程中發生。此結果證明系統中高表面積之適用導電物質與活性成份之緊密接觸之重要性。然而只含 5 重量百分比之 10 微米石墨的電極顯示極佳大量導電性，因為其微觀的粒子間良好接觸並未發生故將無法循環。這類電極在具有約含 45 重量百分比或更多的石墨之組合物時，將無法有效的循環。要製作能有效循環許多週期以超過 67%雙電子電容，且具高體積電容和約含 70%或更多之活性物質之電極，可能需要對高表面積碳或石墨作特殊混合。

鑒於美國專利 5,419,986 號所描述的改質二氧化錳陽極物質之電化學循環清楚地顯現不能由對鋅酸鹽離子有選擇性之分隔物的使用得到好處，若在其溶解態之鉍由陰極週遭流失，再充電性便受到抑制。此可由使用包含 50 重量百分比之改質二氧化錳物質之因及組合物所得結果來說明，其所含的鉍成分恰如美國專利 5,419,986 所描述並與鎘負極組合，而負極使用鎘。氧化鎘為非常不溶，故在任何顯著方面，對陽極成份皆沒有作用。然而循環時，再充電性在少數幾個週期後迅速喪失，如第五圖所示，此可由 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 能擴散穿過聚丙烯或賽璐玢分隔物而沉積在鎘陽極之事實來解釋。可見沉積物為黑色粉粒狀，類似當氧化鉍用於改質正極組成物而形成於鋅陽極之沉積物。此

五、發明說明 (15)

會導致鋅陽極有氫氣產生(出氣)。

鉍酸鹽穿越分隔物的通道顯示於第五圖所示之庫侖測量的結果中。可注意的是賽璐玢為對 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$ 之絕佳的阻障，但對 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 則顯然不是。因此，有效防止 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 穿越之薄膜不必要防止 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 之通過。故依據本發明而去尋找或研發這類薄膜是不被預期的。

第六圖為在 18 小時後，鉍穿越(a)未塗覆和(b)塗覆的分隔物之情形。其顯示本發明中鉍穿越未塗覆之分隔物而不會穿越塗覆者。鉍在另一邊存在之證明由在週期伏特計所示之約 0.6 伏特(對汞/氧化汞)之陰極波峰而得知。依據本發明，使用對 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 有選擇性的分隔物大大的增進改質二氧化錳，鉍-鋅二次電池之充電。檢視之商品化物質顯示少許能力可防止 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 之傳輸，如第六圖之曲線所示。縱使坊間產品中能對 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 有選擇性的，亦顯示對 $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ 無甚選擇性。然而，如第六圖曲線 b 之結果所闡明的，SPPO 塗覆物質顯現極佳的選擇性。

如下列實例所指明，若正極未能還原至低於 0.8 伏特，則氧化錳類藉著 $\text{Mn}(\text{OH})_6^{3+}$ 進行充電之機構並未形成或不完全形成。因此，電極之充電方式如同只含純電解液的二氧化錳，亦即，只有 Mn^{3+} 至 Mn^{4+} 步驟可行。然而， Bi^{3+} 之存在使得任何可能生成之 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 以上述反應機構氧化。此種電極因此能防止不可逆的過度放電。即使如此，它們有類似 $\gamma\text{-MnO}_2$ 之放電曲線，縱使在數個循環後，見於第七圖。這現象使得此二次電池能在放電至一般截斷電

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

具改質氧化錳正極之充電電池

一充電電池包含主要部份為活性物質之一陽極；一包含鉍摻雜之 MnO_2 之一陰極；以及在陽極和陰極間之一分隔物，其可實質防止鉍由陰極移轉至陽極。此充電電池具高週期壽命且不含傳統充電電池常見之毒性物質。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Rechargeable Battery With Modified Manganese Oxide Positive Electrode

A rechargeable battery cell includes an anode with a major portion of active material, a cathode including MnO_2 doped with bismuth, and a separator between the cathode and anode which substantially prevents bismuth from migrating from the cathode to the anode. The rechargeable battery cell has a high cycle life and does not contain toxic compounds found in conventional rechargeable batteries.

六、申請專利範圍

1. 一種充電電池，其包括：
一殼體；
在該殼體內之一陽極，包含約 50 至 85 重量百分比之活性物質；
在該殼體內之一陽極包含， MnO_2 、鉍和一電解液；以及
一分隔物，在陰極與陽極之間，用來實質防止鉍由陰極移至陽極。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該陽極之活性物質包括鋅。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之充電電池，其中該活性物質佔該陽極之 75 至 85 重量百分比。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之充電電池，其中該陰極更包括約 12 至 20 重量百分比之電解液。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之充電電池，其中該電解液包括約 2 至 9 莫耳 KOH。
6. 如申請專利範圍第 2 項所述之充電電池，其中該陽極更包括約 2 至 5 重量百分比之黏合劑。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該陰極包括約 50 至 85 重量百分比 MnO_2 和以 MnO_2 重量百分比為基準之約 5 至 15 重量百分比之氧化鉍。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中鉍以 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 、 Bi_2O_3 、Bi 金屬、 Bi^+ 、 Bi^{2+} 或 Bi^{3+} 形態存在。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該電解液包括約 2 至 9 莫耳 KOH。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該陰極更包括約 10 至 45 重量百分比之導電物質。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之充電電池，其中該導電物質選自一種石墨、碳、鎳、不銹鋼、鈷和上述混合物。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該陰極更包括約 2 至 5 重量百分比之黏合劑。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該分隔物包括一基底及其上之一高分子塗膜。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之充電電池，其中該基底包括一種物質選自塞璐玢、耐龍和聚丙稀之族群。
15. 如申請專利範圍第 13 項所述之充電電池，其中該高分子塗膜包括一種選自磺酸化聚苯撐氧及其衍生物之族群。
16. 申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該陰極包括約 50 至 85 重量百分比 MnO_2 和以 MnO_2 重量百分比為基準之約 5 至 15 重量百分比之氧化鋇，該陽極包括約 75 至 85 重量百分比鋅，以及該分隔物包括一基底和其上之磺酸化聚苯撐氧塗膜。
17. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該電池能循環到其截斷電壓大於 0.9 伏特。
18. 如申請專利範圍第 17 項所述之充電電池，其中該電池顯示其放電曲線中心點在約 1.2 伏特。
19. 如申請專利範圍第 1 項所述之充電電池，其中該電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

六、申請專利範圍

可以循環到其截斷電壓小於 0.8 伏特。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之充電電池，其中該電池顯示其放電曲線中心點在約 1.0 至 1.1 伏特。

21. 一種製作充電電池之方法，其包括：

提供一殼體；

提供一在殼體內之陽極，包含約 50 至 85 重量百分比之活性物質；

提供在該殼體內之一陰極包含 MnO_2 、鉍和一電解液；以及
提供一分隔物於該陽極與該陰極之間，用來實質防止鉍由陰極移至陽極。

22. 如申請專利範圍 21 之方法，其更包括提供充電態之陽極和陰極在殼中。

23. 如申請專利範圍 21 之方法，其更包括提供部份充電態之陽極和陰極在殼體中。

24. 如申請專利範圍 21 之方法，其更包括提供未充電態之陽極和陰極在殼中。

25. 一種充電電池之方法，其包括：

提供一充電電池包括：

一殼體；

在該殼體內之一陽極包含約 50 至 85 重量百分比之活性物質；

在該殼體內之一陰極包含 MnO_2 、鉍和一電解液；以及
一分隔物於該陰極與陽極之間，用來實質防止鉍由陰極移至陽極；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

且重複地充電和放電該電池。

26. 如申請專利範圍 25 之方法，其更包括循環此電池至截斷放電電壓大於 0.9 伏特。

27. 如申請專利範圍 26 之方法，其更包括將電池放電於其電壓中心點於約 1.2 伏特。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

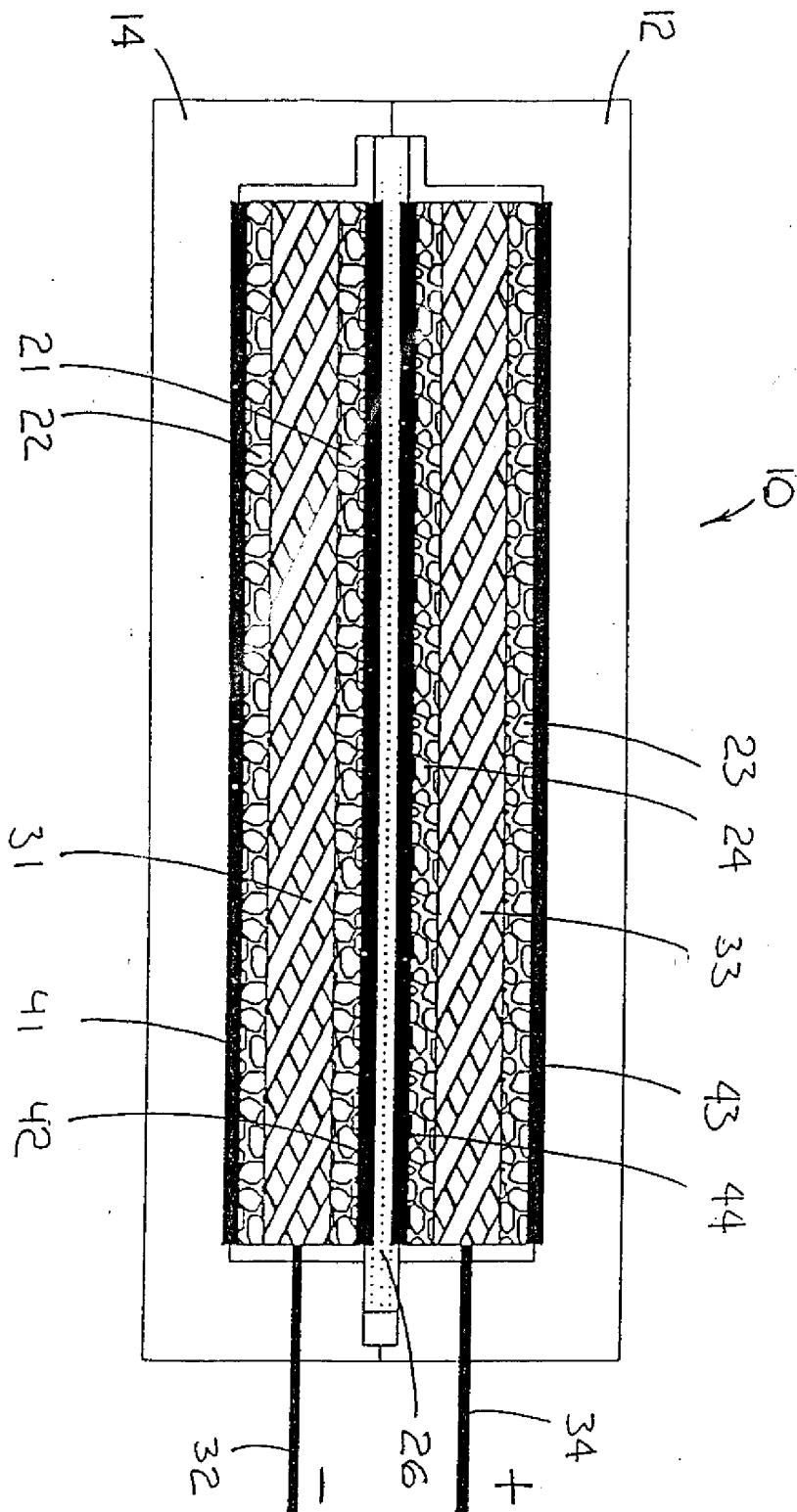
裝

訂

線

圖式

第一圖

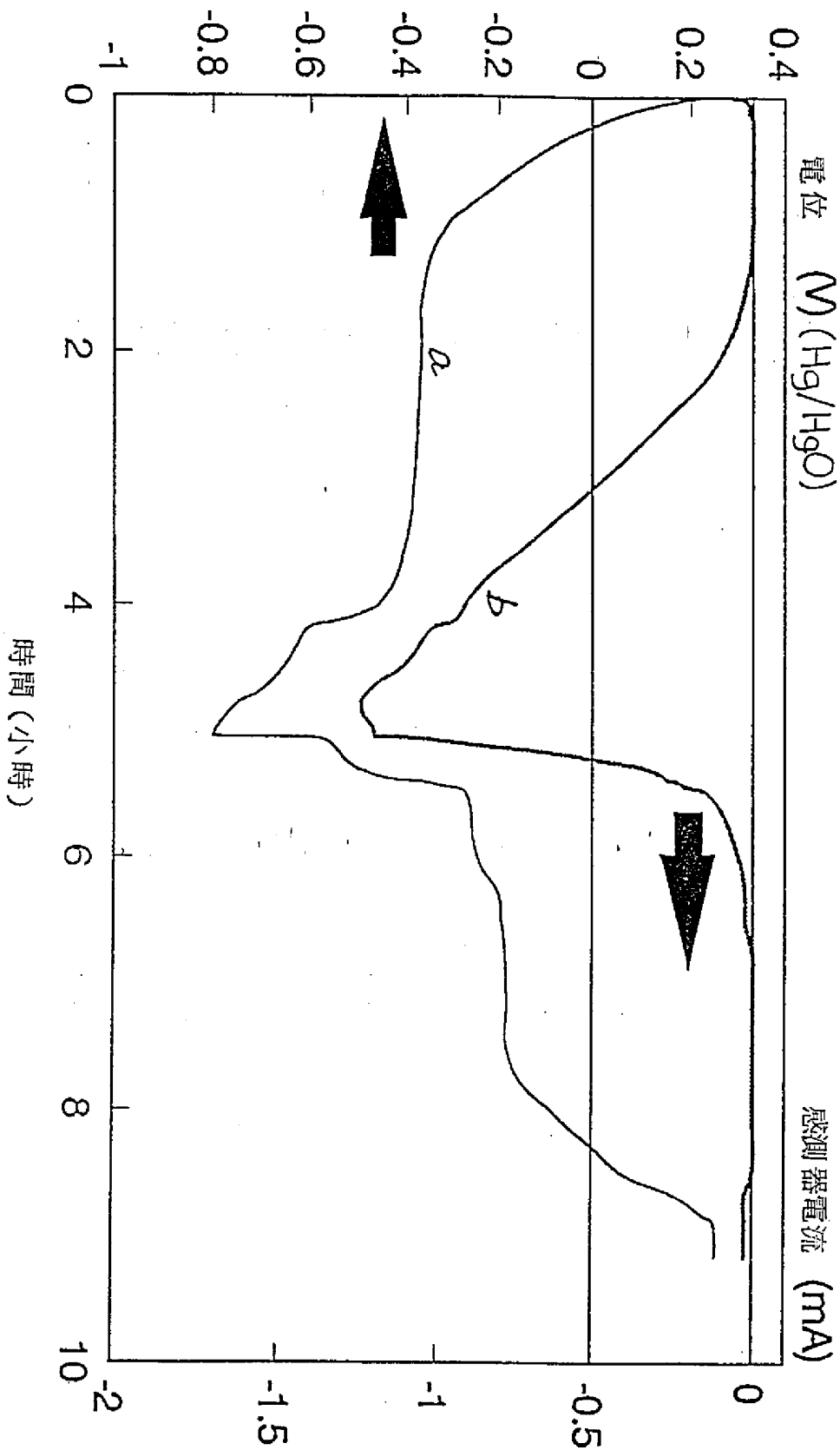


(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

圖式



第二圖

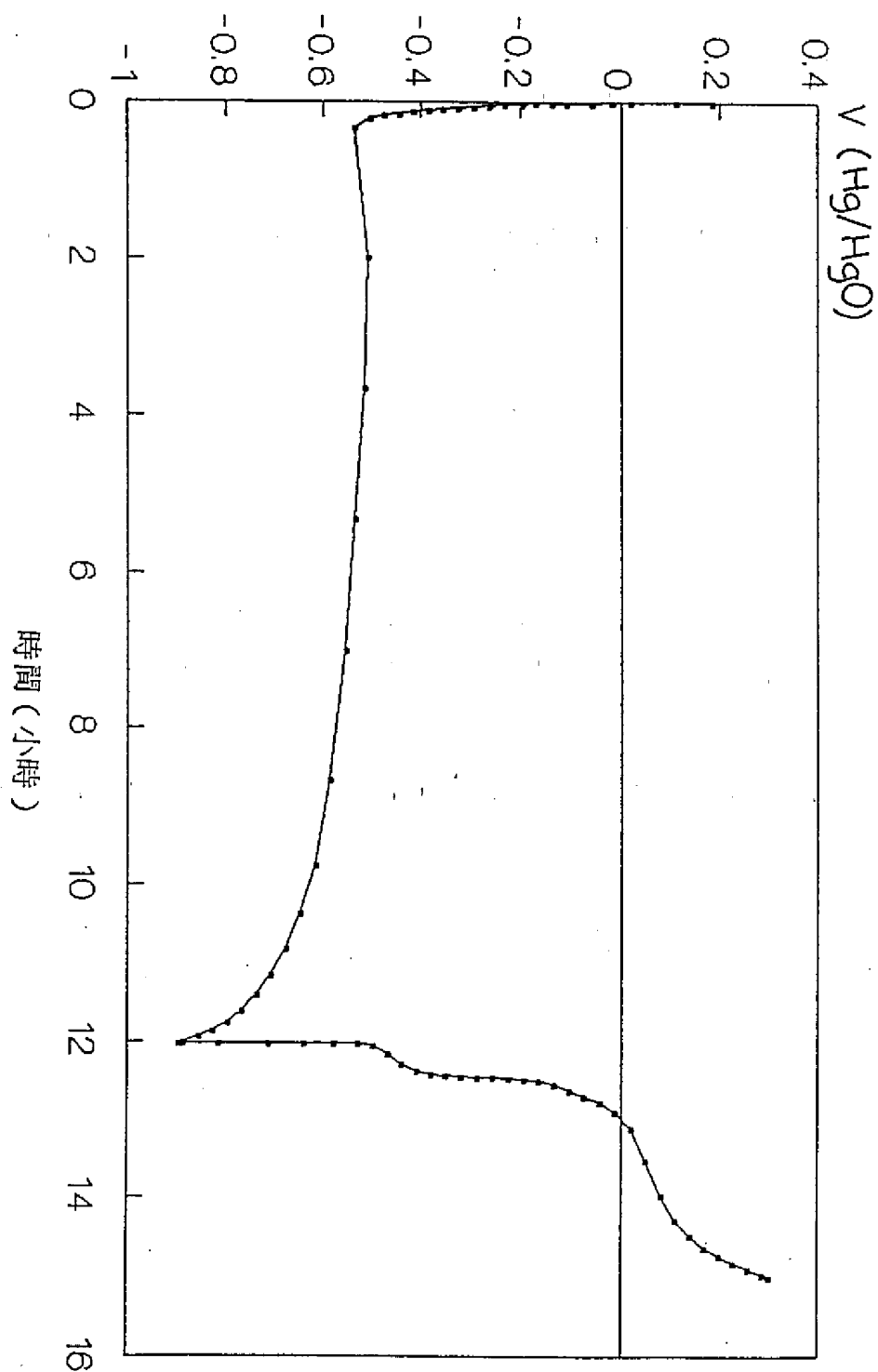
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式

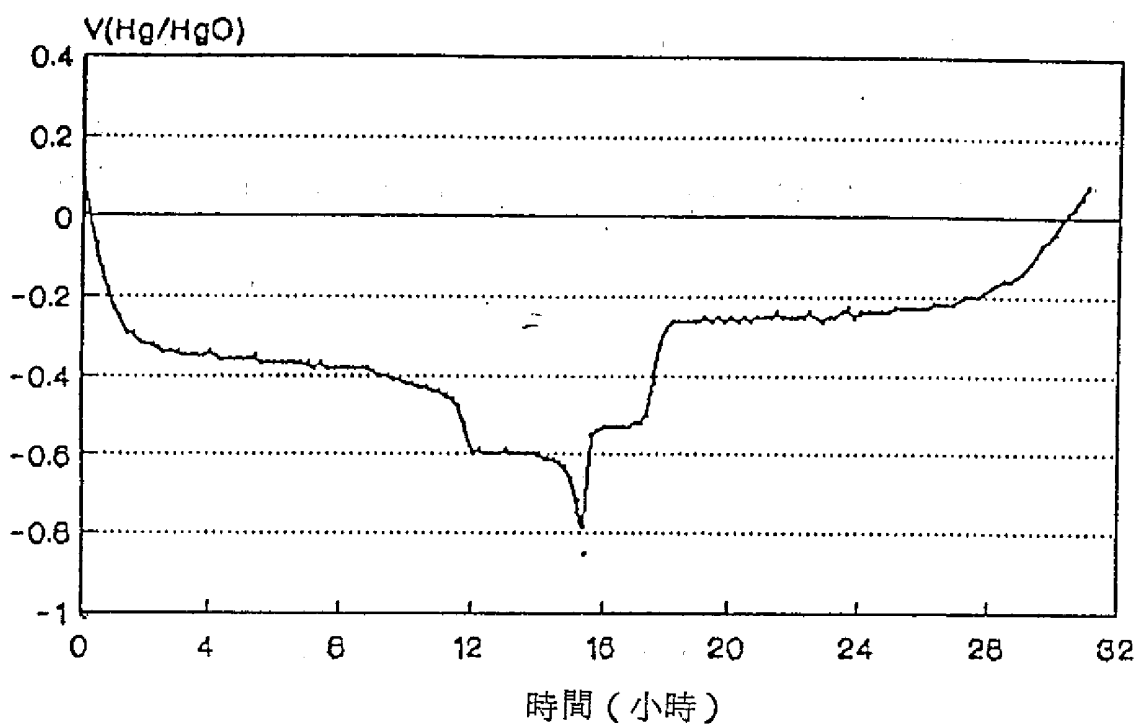


第三圖

時間 (小時)

圖式

氧化錳／鎳之第五週期



第四圖

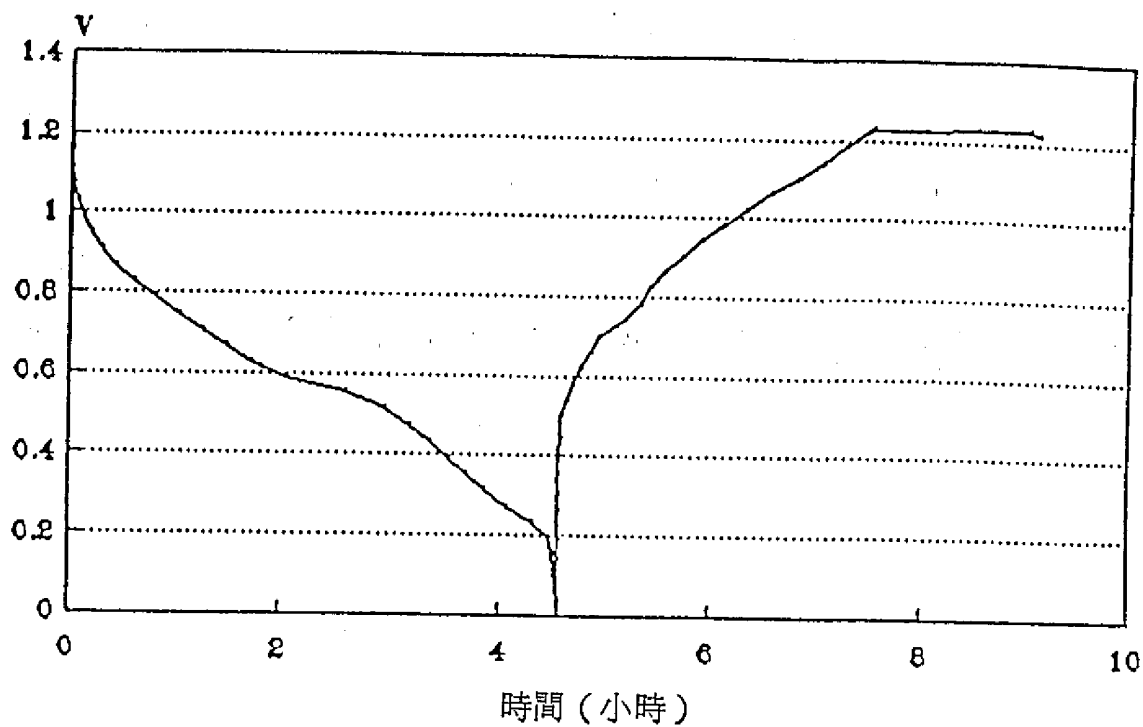
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

圖式

氧化錳／鎘之第五週期



第五圖

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

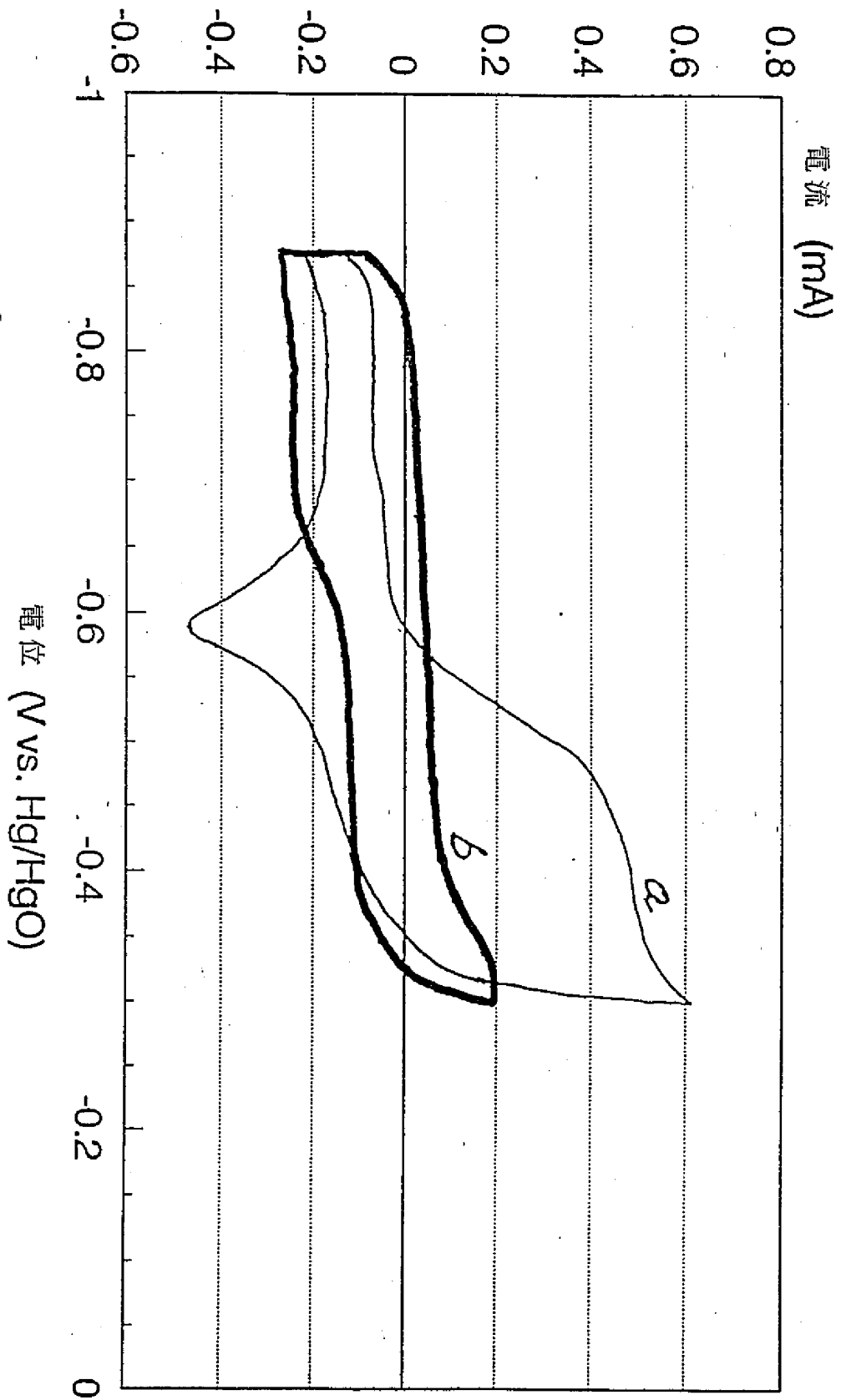
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式



第六圖

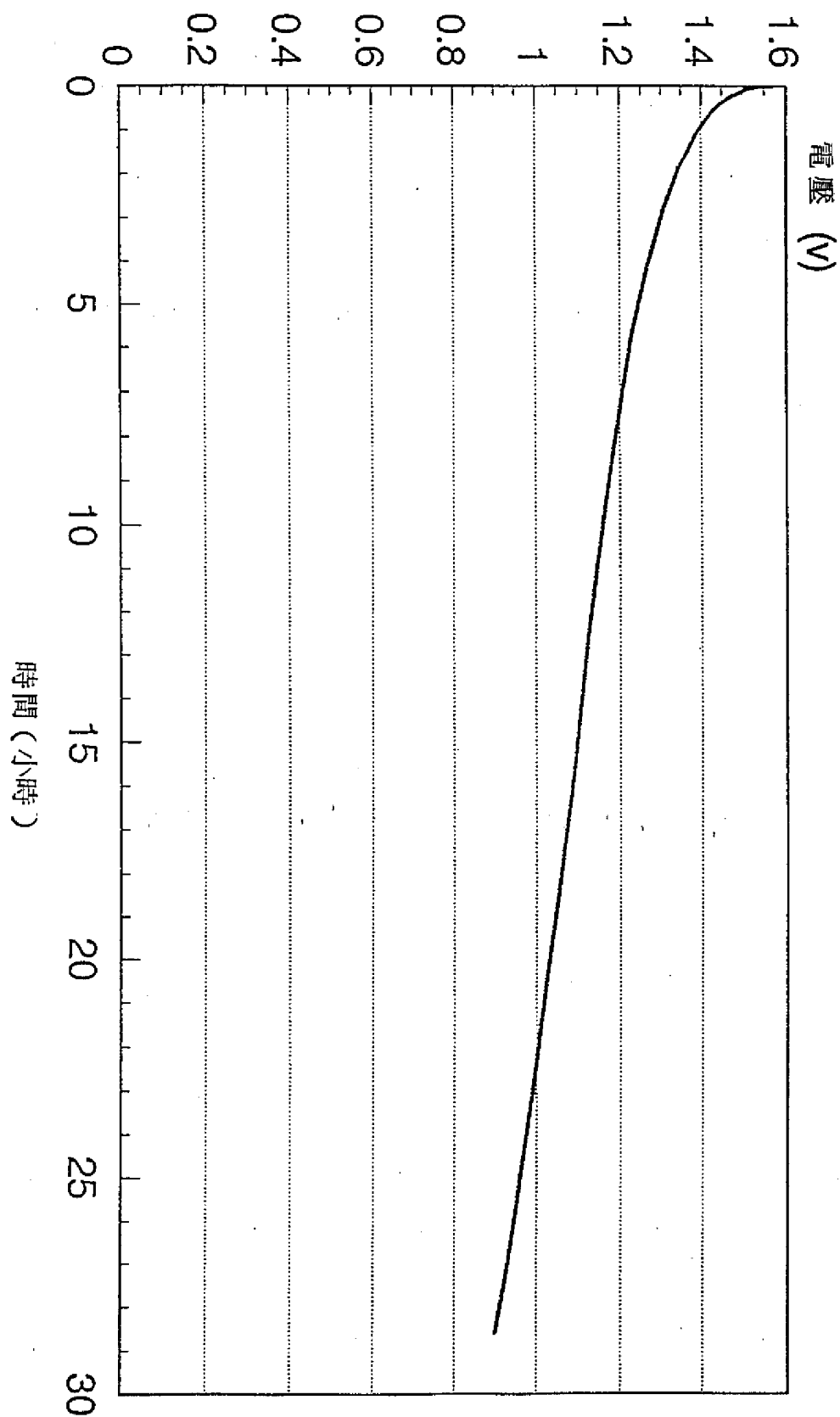
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式



第七圖