

年 月 日 修補完

公 告 本

申請日期	85.5.31
案 號	85106468
類 別	C01G 45/00, H01M 4/58

專利申請案第 85106468 號
ROC Patent Appln. No. 85106468
中文說明書修正頁-附件(三)
Amended Pages of the Chinese Specification — Encl.(III)
(民國 89 年 04 月 07 日修正並送呈)
(Submitted on October 17, 2000)

(以上各欄由本局填註)

422818

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	處理 γ 電解二氧化錳之方法以及含有經該方法處理之二氧化錳做為陰極之電化學電池
	英 文	Process for treating gamma electrolytic manganese dioxide and electrochemical cell comprising manganese dioxide treated by said process as a cathode
二、發明 創作人	姓 名	1. 波威達 William L. Bowden 2. 卡馬克 Mark Capparella 3. 傅南迪 Radek Fooksa
	國 籍	1. - 3. 均為美國籍
	住、居所	1. 美國新罕普夏州那沙市教堂路28號 28 Cathedral Circle, Nashua, New Hampshire 03063, USA 2. 美國麻薩諸塞州米佛市為歐巷12號 12 Whip-o-will Lane, Milford, Massachusetts, 01757, USA 3. 美國麻薩諸塞州尼漢市洛克巷30號 30 Rockwood Lane, Needham, Massachusetts 02194 USA
	住、居所 (事務所)	
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜勒斯公司 Duracell Inc.
	國 籍	美國籍
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄格州貝絲爾市波克夏區 Berkshire Corporate Park, Bethel, Connecticut, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	羅納德·卡內爾(Ronald S. Cornell)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期：西曆1995年案號：08/474,871，☐有 ☒無主張優先權
6月7日

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

五、發明說明 (1)

本發明係關於經改良之二氧化錳，製備經改良二氧化錳之方法，及此經改良二氧化錳在電化學電池上之用途。特定言之，本發明係關於電解二氧化錳，及其在鋰電化學電池上之用途。

電化學電池，譬如蓄電池，其共同特徵為一個金屬陽極，及一個可接受金屬離子之活性材料之陰極。為充作傳送離子之介質，故配置電解質以同時與陽極及陰極接觸。在電池組放電期間，金屬離子會離開陽極，進入電解質，然後被陰極之活性材料吸收，而造成電子自陰極釋出。一種一般型式之電化學電池，係包括一個輕質鹼金屬（譬如鋰）之陽極，及一個陰極活性材料，其係為過渡金屬之氧化物，譬如二氧化錳。

二氧化錳之製造者，通常係使用電解方法，藉此方法使硫酸錳在硫酸溶液中進行電解。所形成之電解二氧化錳（EMD）具有殘留表面酸度，此酸度係來自使用在其製備上之硫酸，必須在其可被有效地採用在電化學電池中之前中和。雖然其他鹼類，譬如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 NH_4OH ，已被建議供此項用途使用，但最常使用氫氧化鈉溶液以達成此中和作用。由於成本、可利用性及環境顧慮，以及與產物最終用途之相容性，故氫氧化鈉是有利的。

此中和步驟會不可避免地造成引進陽離子進入 MnO_2 中；採用氫氧化鈉作為EMD產物之中和鹼，會造成主要是鈉之引進至二氧化錳之表面上。目前係假設當此已中和之EMD作為陰極之活性材料使用時，殘留之離子可交換鈉，可在

五、發明說明(2)

電池放電時釋出。其顯示鈉會與電池之電解質中之鋰離子交換，且因此使其可用以引發反應，而導致鋰陽極之降解。得自電解質溶液之鈉離子，顯然會沈積在鋰陽極上；鈉會與鋰交換，然後金屬Na可與電解質反應。雖然金屬Li亦可與電解質反應，碳酸鹽係用以使Li鈍化及防止進一步反應，但無法使Na鈍化。因此，鋰電池之貯架或儲存壽命，會受不利地影響。為避免此問題，目前已發展出一種方法，以製造經改良之二氧化錳。

目前已發現，若二氧化錳陰電極材料之離子可交換鈉含量被降低，則鋰電化學原電池之儲存壽命與負載電壓會增加。依據一項較佳具體實施例，存在於電解二氧化錳中之離子可交換鈉，係被鋰置換，於是避免鋰電池陽極之鈉污染。

電解二氧化錳之特徵為 γ 結晶性結構。長久以來已明瞭，在 γ 二氧化錳可作為鋰電池中之陰極材料使用之前，二氧化錳必須經熱處理，以移除水，並改變其晶體結構，從 γ 相至主要為 β 相。對於具有適當性能以作為鋰電池組中之陰極活性材料之二氧化錳而言，已發現 β 結晶形式之百分比，應為至少30%，但低於90%。在此範圍之外，其陰極利用性，係低於在此範圍內之材料之利用性。

根據本發明，存在於EMD中之離子可交換鈉，係在二氧化錳從其 γ 形式熱轉變至主要為 β 形式之前，被移除並以鋰置換。

以鋰置換存在於EMD中之離子可交換鈉，係藉下述方法

五、發明說明(3)

達成，其包括首先以氫置換EMD中之離子可交換鈉。這可容易地藉由將EMD在酸水溶液中配成漿液而達成。然後，將所形成之酸性EMD以含鋰化合物之鹼性溶液中中和，該含鋰化合物譬如氫氧化鋰。此中和步驟係用以藉離子交換，使用鋰，達成先前所引進氫之置換。然後，將EMD以水洗滌，乾燥及在提高溫度下熱處理，以習用方式進行，以使 γ EMD轉變成其 γ 與 β 形式之混合物，然後將其作為電化學電池中之活性陰極成份使用。

必須小心行使，以避免二氧化錳與強鹼性媒質直接接觸。這顯示會破壞EMD之粒子完整性，而造成亞微米粒子大小之 MnO_2 。一旦 MnO_2 微晶之群集體被瓦解，則亞微米 MnO_2 變成難以處理之泥狀物，其不可作為電池中之電化學活性材料使用。一種困難且昂貴之方法，係涉及使 MnO_2 重製成可使用之大尺寸粒子。使微粒狀EMD與高pH值之 $LiOH$ 溶液接觸，亦可用以引進鋰進入 MnO_2 之晶格中，於是改變其晶體結構，成為不可作為陰極活性材料使用之形式。

在本發明之方法中，首先以酸處理 $NaOH$ -中和過之EMD，係用以使用氫置換離子可交換鈉。然後，此氫可容易地與鋰交換，其係經由將鋰化合物之鹼性溶液，經控制地添加至 MnO_2 之漿液中，以提升漿液之pH值。此受控之中和作用會使 MnO_2 晶體群集體之分解降至最低，其特徵為有利之機械/物理性質。

如上述，藉由硫酸錳在硫酸中之酸電解所製成之 γ 二氧化錳，典型上係使用氫氧化鈉水溶液洗滌，以中和EMD產

五、發明說明(4)

物之表面酸度。此中和作用會引進離子可交換鈉進入 MnO_2 中，主要是在其表面上。存在於EMD中之鈉離子量，一般範圍係從約800 ppm至約3000 ppm；若此EMD以熱方式轉變成供使用於鋰電池中之 β 形式，則此鈉含量仍然被 MnO_2 保持。根據本發明，已發現為使用在鋰電池中，此 $\gamma/\beta MnO_2$ 較佳係含有低於約1000 ppm Na，更佳係低於約800 ppm，且最佳係低於約400 ppm。

因此，EMD之鈉含量通常必須被降低。

在本發明方法之一項具體實施例中，係將具有平均粒子大小範圍從約10至約50微米，及具有鈉含量範圍從約800 ppm至約3000 ppm（於NaOH中和後）之微粒狀EMD，在酸水溶液中配成漿液，歷經足以使用氫以置換EMD中之離子可交換鈉之時間。EMD係在硫酸煤質中形成，且通常係含有約1重量%硫酸鹽。使硫酸漿液沉澱，並移除上層清液。任何強酸均可用於此酸處理，譬如磷酸、硝酸及硫酸。硫酸為較佳之酸，因其相對較不昂貴、易於取得且通常不含不利之污染物。

然後，將鋰化合物之水溶液慢慢引進經酸處理、經離子交換之EMD之漿液中，以使用鋰離子交換氫離子。此鋰化合物可為任何水溶性鋰鹽，包括氫氧化鋰、羧酸鋰、碳酸鋰、苯甲酸鋰、硫酸鋰、硝酸鋰及其類似物等。氫氧化鋰係為較佳的。當鋰陽離子置換 MnO_2 中之氫時，漿液之酸度會逐漸降低。因此，若採用含有鋰陽離子之鹼性溶液，以進行與氫之離子交換，則離子交換之進展，可合宜地經由

五、發明說明(5)

追蹤溶液之pH值進行監控。一旦 MnO_2 經離子交換至適當程度，則接著使用去離子水洗滌含鋰之EMD，以移除留在粒子上之任何過量鋰鹽。

如上文所示，可有利地降低 MnO_2 之鈉含量，惟可容許某種程度之鈉含量，而不會對其中使用 MnO_2 之電化學電池之性能有顯著不利之作用。因此，本發明降低鈉含量至所期望程度之方法，係順應經濟的商用級試劑之使用，其可能會包含若干鈉含量，其在先前是不能被容許作為污染物的。若例如在離子交換方法中採用商用級硫酸及/或氫氧化鋰，則離子交換之程度可被調整，以補償被試劑引進之任何額外鈉。

若二氧化錳係欲被使用於鋰原電池中，則 γ EMD 必須被轉變成其 β 結晶形式。實際上， γ MnO_2 僅被部份轉變，以致使至少約30重量%之 γ MnO_2 被轉變成其 β 形式。較佳為約60%至約90%重量比之 γ MnO_2 被轉變成 β 形式，正如熟諳此藝者所已知的，且如在共同歸屬之美國專利4,921,689中所陳述的。在EMD之熱轉變，以使 γ MnO_2 轉變成 β 形式後，陰極可利用習用調配技術，製自 MnO_2 。例如，將已轉變之 MnO_2 與導電劑，譬如碳黑，伴隨著黏合劑，譬如PTFE，一起合併以形成互混物，然後使 MnO_2 互混物製成陰極結構。

經 β -轉變之 MnO_2 ，典型上係作為電化學活性陰極成份，以供具有非水性電解質之電化學電池使用。例如，在標準按鈕電池中，係將 MnO_2 互混物壓製成圓盤形狀；在標準

五、發明說明(6)

螺旋捲繞電池中，係將互混物塗敷到適當基材之至少一個側面上。此基材可為或可不為多孔性，依電池之特定設計而定。

一種螺旋捲繞電池型式，係使用一般已知之"膠狀捲筒"型構造製成，其中電極組係包括一個具有陽極交替層之帶狀結構之捲筒，一個分隔物及一個陰極，其係以螺旋方式捲繞以使陰極放在其外側之適當位置上。經設計以隔離陽極與陰極以免其彼此之間短路之分隔物，典型上為微孔性聚丙烯。此電池包含一個不銹鋼圓柱罐，於其內部之底部表面上具有電絕緣構件。此電池亦含有非水性電解質，其包含一或多種鋰鹽，經溶解於非水性溶劑中。正如此項技藝中所已知的，適當鋰鹽包括 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 ，及其混合物，以及其類似物；適當非水性溶劑包括二甲氧基乙烷、碳酸二乙酯、二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯及其混合物，以及其類似物。陽極為一種經 β -轉變之 MnO_2 ，經壓製在適當基材上；陰極為一種鋰金屬箔。將一個絕緣體層放置在電池頂部處之電極組裝上，並將電池頂部使用塑膠製密封構件密封，經過其間放置一個正線端，並且電連接至陽極。此陰極係與容器呈電接觸，其係為負線端。

在一典型"按鈕"型之鋰電化學原電池中，金屬容器係充作正線端，其具有金屬帽充作負線端，使用塑膠製絕緣與密封構件密封此帽至容器，同時分隔此帽與容器。陰極為

五、發明說明(7)

鋰金屬，經由集電層與帽呈電接觸。經 β 轉變之二氧化錳之壓製圓盤，係充作陽極，與正線端金屬容器經過另一個集電層呈電接觸。

雖然已發現依據本發明之經 β -轉變、經鋰-交換之二氧化錳，特別是供鋰原電池用之經改良陰極材料，但該經鋰-交換之 γ MnO_2 (在熱轉變成 β 形式之前)，亦可作為其他電池型式之電化學活性陰極成份使用，該電池包括採用電解質水溶液之電池，譬如鋅-鹼性電池及其他電池。鋅鹼性電池，正如此項技藝中一般已知的，係包括一種圓柱形金屬容器，於一端密閉，並在另一端藉密封組裝密封。此等電池含有鋅粉凝膠作為電化學活性陽極成份， γ MnO_2 作為電化學活性陰極成份，及鹼性氫氧化鉀溶液作為電解質。此 MnO_2 係與構成電池正線端之金屬罐，呈物理及伴隨之電接觸，以及一個金屬電流集電極，典型上係被稱為"釘頭"，係與凝膠化之鋅陽極，及亦與金屬端帽，呈物理及電接觸。此金屬端帽係充作電池之負線端。

提供下述實例係為說明本發明，並証實當所發明之 MnO_2 使用在鋰-二氧化錳電化學電池中作為陰極構件時之經改良性質。

實例 1

以下述方式製備經鋰-交換之電解二氧化錳：

將具有平均粒子大小約50微米並含有約2200 ppm鈉之一公斤部份之商用級經 NaOH -中和之 EMD (γ MnO_2)，在含有

五、發明說明(8)

兩升一莫耳濃度硫酸之燒瓶中配成漿液。將此漿液在環境溫度下攪拌約兩小時，然後使EMD 粒子沉澱析出懸浮液。再以虹吸吸出燒瓶中之液體。添加新的兩升部份之一莫耳濃度之硫酸；藉由再攪拌兩小時，將此 MnO_2 固體再一次配成漿液，然後再一次使固體沉澱析出，並將液體以虹吸吸出。將殘留固體、經酸處理、經氫離子交換或經質子化之EMD 漂洗，其方式是將其在三升去離子水中藉攪拌約一小時配成漿液。然後，使固體沉澱析出，將液體虹吸吸出，並將已洗滌之固體在兩升新的去離子水中再配成漿液。

接著將氫氧化鋰慢慢添加至經攪拌之懸浮液中，同時監測漿液之pH值。持續添加部份氫氧化鋰，直到漿液之pH值在約7與7.5之間安定化為止。此pH值係為在二氧化錳中之離子可交換氫，已被鋰離子置換之表徵。

然後，經過燒結玻璃漏斗，使漿液經真空過濾，並將所收集之固體漂洗三次，其方式是允許每份100 毫升之去離子水，經過漏斗上之固體真空過濾。使已漂洗過之固體，於環境條件下，在燒結玻璃漏斗上乾燥約16小時，然後轉移至玻璃燒杯，並在 $125^{\circ}C$ 及真空下乾燥約24 小時。然後，將已乾燥之經鋰交換之 γ MnO_2 部份轉變成 β 形式，其方式是將其在 $400^{\circ}C$ 下加熱約六小時，接著冷卻至室溫，歷經另一個六小時期間。

接著將經 β 轉變之 MnO_2 製成研糊混合物，其方式是將90%重量比之 MnO_2 、4%乙炔碳黑及2%石墨，使用 Turbula 混合器混合在一起，然後添加4%PTFE 與醇，以製成糊劑

五、發明說明(9)

。將此糊劑通入鋁箔基材中，並裝配成供大致上如上述之膠狀捲筒型 2/3A 大小鋰原電池用之陰極，使用鋰箔作為陽極材料。此電池係充填一種電解質，其包含30%碳酸丙烯酯與70%二甲氧基乙烷並具有0.5M LiCF_3SO_3 鹽。

比較實例 A

在此實例中，經NaOH-中和之EMD起始材料，既未如實例1中所概述經酸處理、洗滌，亦未經中和。將此未經交換之EMD 直接以熱方式轉變成 MnO_2 之 β 形式，及併入如實例1中所述之鋰電池中作為陰極材料。

比較實例 B

以實例1中所概述之相同一般方式，製備EMD 試樣，其中係以水洗滌經NaOH-中和之EMD。然後，將已洗滌之 EMD 經 β -轉變及製成陰極材料，將其併入如實例1之電池中。

比較實例 C

以實例1中所概述之相同一般方式，製備EMD 試樣，其中係將經酸處理及經洗滌之EMD，以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 替代 LiOH 進行中和。然後，將所形成經Ca-交換之 γMnO_2 轉變成 β 形式，並製成陰極材料，供如實例1中之電化學電池使用。

比較實例 D

以實例1中所概述之相同一般方式，製備EMD 試樣，其中係將經酸處理及經洗滌之EMD，以 NH_4OH 替代 LiOH 進行中和。然後，將所形成經 NH_4 -交換之 γMnO_2 轉變成 β 形式，並製成陰極材料，供如實例1中之電化學電池使用。

五、發明說明(10)

比較實例 E

以實例 1 中所概述之相同一般方式，製備 EMD 試樣，其中係將經酸處理及經洗滌之 EMD，以 10N NaOH 替代 LiOH 進行中和。然後，將所形成具有再引進的 Na 之 MnO_2 轉變成 β 形式，並製成陰極材料，供如實例 1 中之電池使用。

於各上述實例期間，採取 MnO_2 試樣，並分析陽離子含量。在起始材料，經 NaOH-中和之 EMD 經酸洗滌、經鹼中和及經水洗滌後之處理階段下，萃取試樣。得自比較實例 A 之試樣，係代表未經處理之起始材料 EMD，因為在此實例中， MnO_2 並未經酸洗滌或經鹼中和。得自比較實例 B 之試樣，係在酸洗及水漂洗後採取，因為未施用鹼中和。下表 I 係說明分析所測得之陽離子含量。

表 I

實例編號	中和鹼	PPM Na^+	PPM K^+	PPM Mg^{2+}	PPM Ca^{2+}	PPM Li^+	PPM NH_4^+
實例 1	LiOH	500	420	35.6	240	3600	220
比較例 A	(無)	1057	524	184	864	<10	<25
比較例 B	(僅以水洗)	900	450	113	530	-	<25
比較例 C	$Ca(OH)_2$	466	536	119	9100	-	<25
比較例 D	NH_4OH	700	430	44.0	220	1.3	2500
比較例 E	NaOH	4300	430	38.0	220	1.0	<25

五、發明說明(11)

測試根據上文實例所製成之電池之負載電壓。然後，將此等電池在高速率脈衝試驗(1.8A下3秒，靜止7秒)中放電至1.7V截止電壓。其結果摘錄於表II中。

使電池在間歇性儲存體系下進一步測試(50次脈衝，1.8A下3秒，7秒靜止，每週進行，並在60°C下儲存)。此強勢試驗係評估電池組之安定性。其結果報告於表III中。

表 II
高速率脈衝試驗

實例編號	中和鹼	脈衝數	平均電壓
比較例 A	未處理	590±28.0	2.04±0.018
實例 I	LiOH	637±16.7	2.12±0.010
比較例 B	H ₂ O	644±18.1	2.03±0.015
比較例 C	Ca(OH) ₂	597±25.0	2.02±0.020
比較例 D	NH ₄ OH	653±17.7	2.06±0.024
比較例 E	NaOH	531±23.1	1.98±0.023

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

表 III
間歇性儲存試驗

中和鹼	實例編號	於以下週數時之負載電壓：					
		0	1	2	3	4	5
未處理	比較例 A	2.11±0.026	2.12±0.036	2.04±0.027	2.02±0.029	1.98±0.028	1.90±0.084
LiOH	實例 1	2.17±0.011	2.25±0.012	2.20±0.015	2.26±0.014	2.26±0.022	2.27±0.028
H ₂ O	比較例 B	2.08±0.015	2.10±0.025	2.06±0.030	2.05±0.024	2.05±0.030	2.02±0.024
Ca(OH) ₂	比較例 C	2.09±0.015	2.11±0.029	2.08±0.037	2.08±0.041	2.09±0.043	2.08±0.047
NH ₄ OH	比較例 D	2.07±0.028	2.08±0.022	2.04±0.026	2.08±0.027	2.09±0.026	2.08±0.019
NaOH	比較例 E	2.12±0.013	2.03±0.036	1.75±0.176	失效	—	—

雖然本發明已參照其特殊具體實施例加以描述，但所意欲的是，所有包含在上述說明文或顯示於附圖中之事項，應被解釋為說明性而非限制性。所揭示具體實施例之各種修正，以及本發明之其他具體實施例，對熟諳此藝者而言，於參考本說明文後，將顯而易見，或在未偏離隨文所附申請專利範圍所定義之本發明精神與範圍下，均可施行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：處理 γ 電解二氧化錳之方法以及含有經該方法處理之二氧化錳做為陰極之電化學電池)

本發明係揭示一種以鋰置換存在於二氧化錳中之離子可交換陽離子，以處理含有離子可交換陽離子之二氧化錳之方法，其採用之方法係包括首先以氫置換存在於二氧化錳中之離子可交換陽離子。這可容易地藉由將二氧化錳在酸水溶液中配成漿液而達成。然後，將所形成之酸性二氧化錳以含鋰化合物之鹼性溶液中中和，該含鋰化合物譬如氫氧化鋰。此中和步驟係用以藉離子交換，使用鋰，達成先前所引進氫之置換。然後，將二氧化錳以水洗滌，乾燥及在提高溫度下熱處理，以習用方式進行，以使 γ 二氧化錳轉變成其 γ 與 β 形式之混合物，然後將其作為電化學電池中之活性陰極成份使用。

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for treating gamma electrolytic manganese dioxide)
and electrochemical cell comprising manganese dioxide
treated by said process as a cathode

Disclosed is a process for treating manganese dioxide containing ion-exchangeable cations by replacing the ion-exchangeable cations present in the manganese dioxide with lithium by a process comprising first replacing ion-exchangeable cations present in the manganese dioxide with hydrogen. This readily is accomplished by slurring the manganese dioxide in an aqueous acid solution. The resulting acidic manganese dioxide then is neutralized with a basic solution of a lithium containing compound, such as lithium hydroxide. This neutralization step serves to accomplish replacement of the previously introduced hydrogen, by ion-exchange, with lithium. The manganese dioxide then is washed with water, dried, and heat-treated at an elevated temperature, in conventional manner, to convert the gamma manganese dioxide to a mixture of the gamma and beta forms, which then is used as the active cathodic component in an electrochemical cell. - 2 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

89.10.17 修正
年 月 日 補充

第 85106468 號專利申請案
ROC Patent Appln. No. 85106468
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - (Encl. I)
(89 年 10 月 17 日 送呈)
(Submitted on October 17, 2000)

1. 一種處理 γ 電解二氧化錳(EMD)之方法，其中 γ EMD 係藉將硫酸錳溶液於硫酸溶液中電解而製得者，其改良處係包括：
 - a) 於含有氫氧化鈉之溶液中處理 EMD，以中和 EMD 於硫酸溶液中電解所形成之殘留表面酸度，
 - b) 將經中和之 EMD 混合於酸水溶液中，以使 EMD 中之離子可交換鈉由氫所置換，而製得一經中間物處理且鈉含量減少之 EMD，
 - c) 以含有鋰化合物之鹼性水溶液處理上述經中間物處理之 EMD，以使於步驟(b)中導入 EMD 中之氫由鋰所置換，而製得含鋰之 EMD 產物，其中上述之鋰化合物係選自於氫氧化鋰、酸鋰、碳酸鋰、苯甲酸鋰、硫酸鋰、硝酸鋰與其混合物中者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼性水溶液係含有氫氧化鋰。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(c)所得到之經處理 EMD 係具有低於 1000 ppm 之鈉含量。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其係更包括以下之步驟：
 - d) 於至少 350°C 之溫度下，熱處理上述含有鋰之二氧化錳一足以將至少 30% 之二氧化錳由 γ 形式轉換成 β 形式之時間。

六、申請專利範圍

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟(b)中所使用之酸係選自於硫酸、磷酸與硝酸中。
6. 一種電化學電池，其係包括一鋰陽極、一電解質與一含有二氧化錳之陰極，該二氧化錳係由處理 γ 電解二氧化錳(EMD)而製得，而 γ EMD 係藉將硫酸錳溶液於硫酸溶液中電解所製得者，該製法之改良處係包括：
 - a) 於含有氫氧化鈉之溶液中處理 EMD，以中和 EMD 於硫酸溶液中電解所形成之殘留表面酸度，
 - b) 將經中和之 EMD 混合於酸水溶液中，以使 EMD 中之離子可交換鈉由氫所置換，而製得一經中間物處理且鈉含量減少之 EMD，
 - c) 以含有鋰化合物之鹼性水溶液處理上述經中間物處理之 EMD，以使於步驟(b)中導入 EMD 中之氫由鋰所置換，而製得含鋰之 EMD 產物，其中上述之鋰化合物係選自於氫氧化鋰、羧酸鋰、碳酸鋰、苯甲酸鋰、硫酸鋰、硝酸鋰與其混合物中者。
7. 一種電化學電池，其係包括一鋰陽極、一電解質與一含有二氧化錳之陰極，該二氧化錳係由處理 γ 電解二氧化錳(EMD)而製得，而 γ EMD 係藉將硫酸錳溶液於硫酸溶液中電解所製得者，該製法之改良處係包括：
 - a) 於含有氫氧化鈉之溶液中處理 EMD，以中和 EMD 於硫酸溶液中電解所形成之殘留表面酸度，
 - b) 將經中和之 EMD 混合於酸水溶液中，以使 EMD 中之離子可交換鈉由氫所置換，而製得一經中間物處理且鈉含量減少之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

EMD，

c) 以含有氫氧化鋰之鹼性水溶液處理上述經中間物處理之 EMD，以使於步驟(b)中導入 EMD 中之氫由鋰所置換，而製得含鋰之 EMD 產物。

8. 一種電化學電池，其係包括一鋰陽極、一電解質與一含有二氧化錳之陰極，該二氧化錳係由處理 γ 電解二氧化錳(EMD)而製得，而 γ EMD 係藉將硫酸錳溶液於硫酸溶液中電解所製得者，該製法之改良處係包括：

a) 於含有氫氧化鈉之溶液中處理 EMD，以中和 EMD 於硫酸溶液中電解所形成之殘留表面酸度，

b) 將經中和之 EMD 混合於酸水溶液中，以使 EMD 中之離子可交換鈉由氫所置換，而製得一經中間物處理且鈉含量減少之 EMD，

c) 以含有鋰化合物之鹼性水溶液處理上述經中間物處理之 EMD，以使於步驟(b)中導入 EMD 中之氫由鋰所置換，而製得鈉含量低於 1000 ppm 之含鋰 EMD 產物，其中上述之鋰化合物係選自於氫氧化鋰、羧酸鋰、碳酸鋰、苯甲酸鋰、硫酸鋰、硝酸鋰與其混合物中者。

9. 一種電化學電池，其係包括一鋰陽極、一電解質與一含有二氧化錳之陰極，該二氧化錳係由處理 γ 電解二氧化錳(EMD)而製得，而 γ EMD 係藉將硫酸錳溶液於硫酸溶液中電解所製得者，該製法之改良處係包括：

a) 於含有氫氧化鈉之溶液中處理 EMD，以中和 EMD 於硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

酸溶液中電解所形成之殘留表面酸度，

b) 將經中和之 EMD 混合於酸水溶液中，以使 EMD 中之離子可交換鈉由氫所置換，而製得一經中間物處理且鈉含量減少之 EMD，

c) 以含有鋰化合物之鹼性水溶液處理上述經中間物處理之 EMD，以使於步驟(b)中導入 EMD 中之氫由鋰所置換，而製得含鋰之 EMD 產物，其中上述之鋰化合物係選自於氫氧化鋰、羧酸鋰、碳酸鋰、苯甲酸鋰、硫酸鋰、硝酸鋰與其混合物中者，

d) 於至少 350°C 之溫度下，熱處理上述含有鋰之二氧化錳一足以將至少 30% 之二氧化錳由 γ 形式轉換成 β 形式之時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

年 月 日 修 補 元

公 告 本

申請日期	85.5.31
案 號	85106468
類 別	C01G 45/00, H01M 4/58

專利申請案第 85106468 號
 ROC Patent Appln. No. 85106468
 中文說明書修正頁-附件(三)
 Amended Pages of the Chinese Specification — Encl.(III)
 (民國 89 年 04 月 07 日修正並送呈)
 (Submitted on October 17, 2000)

(以上各欄由本局填註)

422818

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	處理 γ 電解二氧化錳之方法以及含有經該方法處理之二氧化錳做為陰極之電化學電池
	英 文	Process for treating gamma electrolytic manganese dioxide and electrochemical cell comprising manganese dioxide treated by said process as a cathode
二、發明 創作人	姓 名	1. 波威達 William L. Bowden 2. 卡馬克 Mark Capparella 3. 傅南迪 Radek Fooksa
	國 籍	1. - 3. 均為美國籍
	住、居所	1. 美國新罕普夏州那沙市教堂路28號 28 Cathedral Circle, Nashua, New Hampshire 03063, USA 2. 美國麻薩諸塞州米佛市為歐巷12號 12 Whip-o-will Lane, Milford, Massachusetts, 01757, USA 3. 美國麻薩諸塞州尼漢市洛克巷30號 30 Rockwood Lane, Needham, Massachusetts 02194 USA
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜勒斯公司 Duracell Inc.
	國 籍	美國籍
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄格州貝絲爾市波克夏區 Berkshire Corporate Park, Bethel, Connecticut, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	羅納德·卡內爾(Ronald S. Cornell)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：處理 γ 電解二氧化錳之方法以及含有經該方法處理之二氧化錳做為陰極之電化學電池)

本發明係揭示一種以鋰置換存在於二氧化錳中之離子可交換陽離子，以處理含有離子可交換陽離子之二氧化錳之方法，其採用之方法係包括首先以氫置換存在於二氧化錳中之離子可交換陽離子。這可容易地藉由將二氧化錳在酸水溶液中配成漿液而達成。然後，將所形成之酸性二氧化錳以含鋰化合物之鹼性溶液中中和，該含鋰化合物譬如氫氧化鋰。此中和步驟係用以藉離子交換，使用鋰，達成先前所引進氫之置換。然後，將二氧化錳以水洗滌，乾燥及在提高溫度下熱處理，以習用方式進行，以使 γ 二氧化錳轉變成其 γ 與 β 形式之混合物，然後將其作為電化學電池中之活性陰極成份使用。

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for treating gamma electrolytic manganese dioxide)
and electrochemical cell comprising manganese dioxide
treated by said process as a cathode

Disclosed is a process for treating manganese dioxide containing ion-exchangeable cations by replacing the ion-exchangeable cations present in the manganese dioxide with lithium by a process comprising first replacing ion-exchangeable cations present in the manganese dioxide with hydrogen. This readily is accomplished by slurring the manganese dioxide in an aqueous acid solution. The resulting acidic manganese dioxide then is neutralized with a basic solution of a lithium containing compound, such as lithium hydroxide. This neutralization step serves to accomplish replacement of the previously introduced hydrogen, by ion-exchange, with lithium. The manganese dioxide then is washed with water, dried, and heat-treated at an elevated temperature, in conventional manner, to convert the gamma manganese dioxide to a mixture of the gamma and beta forms, which then is used as the active cathodic component in an electrochemical cell. - 2 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

89.10.17 修正
年 月 日 補充

第 85106468 號專利申請案
ROC Patent Appln. No. 85106468
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - (Encl. I)
(89 年 10 月 17 日 送呈)
(Submitted on October 17, 2000)

1. 一種處理 γ 電解二氧化錳(EMD)之方法，其中 γ EMD 係藉將硫酸錳溶液於硫酸溶液中電解而製得者，其改良處係包括：
 - a) 於含有氫氧化鈉之溶液中處理 EMD，以中和 EMD 於硫酸溶液中電解所形成之殘留表面酸度，
 - b) 將經中和之 EMD 混合於酸水溶液中，以使 EMD 中之離子可交換鈉由氫所置換，而製得一經中間物處理且鈉含量減少之 EMD，
 - c) 以含有鋰化合物之鹼性水溶液處理上述經中間物處理之 EMD，以使於步驟(b)中導入 EMD 中之氫由鋰所置換，而製得含鋰之 EMD 產物，其中上述之鋰化合物係選自於氫氧化鋰、酸鋰、碳酸鋰、苯甲酸鋰、硫酸鋰、硝酸鋰與其混合物中者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼性水溶液係含有氫氧化鋰。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(c)所得到之經處理 EMD 係具有低於 1000 ppm 之鈉含量。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其係更包括以下之步驟：
 - d) 於至少 350°C 之溫度下，熱處理上述含有鋰之二氧化錳一足以將至少 30% 之二氧化錳由 γ 形式轉換成 β 形式之時間。