

公 告 本

申請日期	88.12.16.
案 號	88122117
類 別	C>55 1.5. H/M 46

A4
C4

483949

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	高放電能力之電解二氧化錳及其製法
	英 文	HIGH DISCHARGE CAPACITY ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE AND METHODS OF PRODUCING THE SAME
二、發明 人	姓 名	1. 泰勒 尼爾斯 安德森 2. 莫哈曼德 瑞札 莫曼達德 3. 沙莫爾 發斯特 柏克哈德特 4. 威莫特 弗瑞德利克 哈瓦德二世 5. 菲希德 卡哲魯尼 6. 愛美 韋 安瑟爾 7. 理察 F. 沃萊茲
	國 籍	1. 3. 4. 5. 6. 7. 均美國 2. 伊朗
	住、居所	1. 美國奧克拉荷馬州愛德蒙市康可德巷500號 2. 美國奧克拉荷馬州奧克市西北第六十三街6323號 3. 美國奧克拉荷馬州愛德蒙市貝拉菲斯塔大道1404號 4. 美國奧克拉荷馬州愛德蒙市威德米多大道648號 5. 美國奧克拉荷馬州優肯市西北第四街12517號 6. 美國奧克拉荷馬州巧克濤市馬克斯巷12309號 7. 美國內華達州拉斯維加斯市克特廣場1786號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商克爾瑪基化學LLC公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國奧克拉荷馬州奧克拉荷馬市羅伯S.克爾大道123號
	代 表 人 姓 名	詹姆士 B. 瓦辛頓

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1998 年 12 月 21 日 09/217,168 ☒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



A7
B7

五、發明說明 (1)

發明背景

1. 發明範圍

本發明係關於在電池中作為陰極使用之電解二氧化錳，及製造此電解二氧化錳之方法。更特定言之，本發明係提供電解二氧化錳，當其被使用在電池中時，會在高放電速率下，對其賦予較高放電容量。

2. 先前技藝之描述

電解二氧化錳，於工業上稱為EMD，係被廣泛地使用於電池組中作為陰極材料。EMD首先被利用於鋅-碳電池 (Leclanche 電池) 中，及後來被利用於鹼性電池中。

EMD被使用於鹼性電池中，係為達成高電壓、低極化度及高放電容量。鹼性電池之放電容量，係依所使用之EMD品質而定。形成鹼性電池中之陰極之混合物，係為約82% EMD，且通常係在容器中藉由衝擊擠製，或藉由顆粒之壓縮模製，對著容器再壓實，而被製成環形陰極。在此兩種方法中，EMD之性質必須極為一致，以允許電池製造者一致地產生高品質電池。鹼性電池比其他鋅-二氧化錳電池，每單位體積具有較高容量，且特別是能夠在高放電速率下具有高放電容量，意即長壽命。

為在其製造上利用習知電解方法達成所需要之EMD純度，必須將高度純化之硫酸錳溶液提供至電解池。此外，該電解池必須在狹窄範圍之處理條件內操作。

於1980年代結束時，已發展出具有在當時被可攜帶裝置所要求之最大放電速率 (意即約0.5 瓦特) 下，被認為令人滿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (2)

意之放電容量之EMD。但是，在過去數年期間，膝上型電腦、攝像機、分格式電話(大哥大)等之發展，已導致在較高放電速率(意即，1至2瓦特)下，高放電容量之要求。雖然在高放電速率下之電池性能上之一些改良，已被達成，但EMD在放電容量上或在使用於其製造之處理條件上，多年來尚未顯著地改變。因此，一直想要能夠有更良好、較高品質之EMD，藉以使得利用EMD之鹼性及其他電池，在目前所需要之較高放電速率下，具有較高放電容量。

發明摘述

本發明係提供經改良之高品質EMD，以在電池中作為陰極材料使用，於高放電速率下具有高放電容量，以及藉由在電解池中之電沉積，製造此種EMD之方法。此電解池包含經配置於其中之陰與陽電極，電流係通過其間。根據本發明之方法，係將一種包含硫酸與硫酸錳之受熱電解質水溶液，保持在該電解池中。此溶液具有高純度，且其中包含硫酸錳，其量係致使錳以每升溶液約5至約50克錳之範圍存在。施加電流至該陰與陽電極及電解質溶液，於是陽電極電流密度係在每平方呎約2.5至約6安培之範圍內，且所製成之高放電容量EMD係沉積在陽極上。

電解質溶液在電解池中之溫度，係小心地保持在約95°C至約98°C之範圍內。電解質溶液中之硫酸濃度，亦保持其量在每升溶液約20至約50克硫酸之範圍內。

使用於電解池中之陰極，較佳係包含銅、石墨或鋼，依成本而定。陽極較佳係包含鈦，以提供最低重量與體積，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

最高強度，最低重量損失及適當耐蝕性。

因此，本發明之一般目的係為提供經改良之電解二氧化錳，其在高放電速率下具有較高放電容量，及其製造方法。

本發明之其他與進一步目的、特徵及優點，對於熟諳此藝者而言，在閱讀下文較佳具體實施例之描述後，將立即明瞭。

附圖簡述

圖1為在電池AA中之相對放電能量對EMD沉積電流密度之圖形，在95°C，30克/升H₂SO₄及30克/升Mn²⁺下，其係在2.5-6.0安培/平方呎之電流密度範圍內，得自實驗結果(表II)之多重回歸。

圖2為在AA電池中之相對能量對H₂SO₄與Mn²⁺濃度之表面形態表示圖，其係在2.5-6.0安培/平方呎之電流密度範圍內，得自實驗結果(表II)之多重回歸。

圖3為在AA電池中之實驗相對放電能量，對所有在表II中之EMD試樣之BET表面積之散佈圖。在此圖及後續圖中，空心圓圈表示參考試樣編號41。

圖4為在AA電池中之實驗相對放電能量對EMD試樣之壓縮密度之散佈圖。

圖5為在AA電池中之實驗相對放電能量對EMD試樣之初始斷路電壓之散佈圖。

圖6為在AA電池中之實驗相對放電能量對EMD試樣之固有放電容量之散佈圖。

圖7為在AA電池中之實驗相對放電能量對EMD試樣之Q-

五、發明說明 (4)

比例之散佈圖。

圖 8 為在 AA 電池中之實驗相對放電能量對 EMD 試樣之結構水含量之散佈圖。

圖 9 為在 AA 電池中之實驗相對放電能量對 EMD 試樣之 MnO_2 含量之散佈圖。

圖 10 為在本發明之條件下沉積之試樣編號 16 之 XRD 掃描圖，該條件意即 3.4 安培 / 平方呎， 96°C ，29 克 / 升 H_2SO_4 ，及 9 克 / 升 Mn^{2+} 。

圖 11 為在 3.4 安培 / 平方呎， 96°C ，12 克 / 升 H_2SO_4 及 9 克 / 升 Mn^{2+} 下沉積之試樣編號 4 之 XRD 掃描圖。

較佳具體實施例之描述

電解二氧化錳 (EMD) 係經由使包含硫酸與硫酸錳之電解質水溶液，在具有陰與陽電極經配置於其中之電解池中，接受電解而製成。此電解方法會造成硫酸錳在陽電極處氧化，且所要之二氧化錳產物塗層沉積於此陽極上。當此塗層已積聚至所要厚度時，將陽極移離電解池，並自其上移除塗層。

如上述，被供應至電解池之硫酸錳，絕對必要為高純度。再者，於電解池中之陰極與陽極，絕對必要能夠抵抗腐蝕。因此，迄今已發展出各種製造經改良純度之硫酸錳溶液之方法。例如，1984 年 11 月 20 日頒予 Laughlin 等人之美國專利 4,483,828，1984 年 11 月 27 日頒予 Robertson 等人之 4,485,073，及 1984 年 12 月 18 日頒予 Bowerman 等人之 4,489,043，係全部針對製造高純度硫酸錳溶液之方法，且全都歸屬於 Kerr-

五、發明說明 (5)

McGee 化學公司。1984 年 12 月 18 日頒予 Schulke 與 Spore 之美國專利 4,606,804，及 1984 年 10 月 16 日頒予 Riggs, Jr. 之美國專利 4,477,320，且歸屬於 Kerr-McGee 化學公司，其係個別揭示由鈦形成之經改良陽極，及由銅形成之經改良陰極。所有上文提及之專利，均併於本文供參考，且係欲被採用及視為本文之一部份，猶如其完全在本文中提出一般。

為製造具有適用於鹼性電池之高放電容量之高純度 EMD，電解池必須在頗為狹窄範圍之條件內操作。於工業上用以製造鹼性電池級 EMD 之典型電解池條件，係由 E. Preisler 說明於應用電化學期刊，第 19 卷 (1989)，第 559-565 頁中。此等條件為溫度 90-95°C，電流密度 6.5-9.3 安培 / 平方呎，硫酸濃度 9.8-39 克 / 升，及錳離子濃度 27-55 克 / 升。使用鈦陽極。其他刊物係提出與此相當或幾乎相當之條件。

最近，Takehara 等人 (1998 年 5 月 5 日頒予且歸屬於日本金屬與化學品公司之美國專利 5,746,902)，提出製造鹼性錳電池用 EMD 之條件，以使該電池在最初性能與儲存能力上均優越。此等條件包括電流密度為 0.4 至 0.9 安培 / 平方分米 (3.7 至 8.4 安培 / 平方呎)，電解質溶液溫度為 94°C 至 103°C，電解質溶液硫酸濃度為 0.30 至 0.45 莫耳 / 升 (29.4 至 44.1 克 / 升)，及硫酸錳濃度為 0.5 至 1.0 莫耳 / 升 (27.5 至 55 克 / 升錳離子)。其溫度與電流密度係為逆關聯；意即，其陳述利用較高溫度與較低電流密度，及反之。此等硫酸與錳離子濃度係為先前技藝典型的，但電流密度範圍之下端係稍微降低，且上限溫度係稍微增加。

五、發明說明 (6)

此等研究人員亦獲得一組條件，用以在所謂懸浮液或漿液電池中製造EMD，其中係使氧化錳之很小微粒子懸浮於電解質溶液中。但是，此後述EMD沉積之改變，係與本發明無關。

本發明係基於以下發現，在高放電速率下，意即在AA電池中1至3瓦特之速率下，具有令人意外之高容量之電池中，作為陰極材料使用之經改良EMD，可在電解質溶液中利用低陽極電流密度，且併用低濃度之硫酸錳時製成。

更明確言之，本發明在電解池中藉由電解以製造極高放電容量EMD之方法，基本上包括之步驟為，保持一種包含硫酸與硫酸錳之受熱電解質水溶液在電解池中，此溶液具有硫酸錳於其中，其量係致使錳以每升溶液約5至約50克錳之範圍存在，並施加電流至電極，於是陽電極電流密度係在每平方呎約2.5至約6安培之範圍內，且所製成之高放電容量EMD係沉積在該陽電極上。

此電解質水溶液係在約95°C至約98°C範圍之溫度下，保持於電解池中。硫酸在電解質水溶液中之濃度，亦保持在每升溶液約20至約60克硫酸之範圍內。

為確保上述條件一致地保持著，於電解方法中使用之陽電極，較佳係包含鈦，如在上文所提及之美國專利4,606,804中所述者，且陰電極較佳係包含銅，如在上文所提及之美國專利4,477,320中所述者。

用以進行本發明方法之更佳電解條件，包括保持硫酸錳在電解質水溶液中，其量係致使錳以每升溶液約5至約20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

克錳之範圍存在，施加電流至電極，於是陽電極電流密度係在每平方呎約2.5至約3.5安培之範圍內，保持電解溶液在約95°C至約98°C範圍之溫度下，及保持電解質溶液中之硫酸濃度，其量係在每升溶液約25至約40克硫酸之範圍內。此外，硫酸在電解溶液中之濃度，係保持在大於或等於其中錳濃度兩倍之程度下。

藉本發明方法製成，在高放電速率下具有高放電容量之本發明經改良EMD之一些令人意外之一般性質，係列示於下表I中。為達比較之目的，使用先前技藝電解條件製成之最良好高放電容量EMD之相同性質，亦於表I中提出。試驗方法與性質之詳細說明，以及個別試樣之結果，係示於下文。列示與各性質有關聯之標準偏差(σ)，因此可辨識兩種產物中差異之統計意義。

表 I

EMD 性質	本發明之EMD (12份試樣)	先前技藝EMD (18份試樣)
在1瓦特放電速率下之 AA-電池放電容量 (mAh/g)	68.2 $\sigma=4.4$	63.4 $\sigma=7.0$
在1瓦特放電速率下之 AA-電池放電能量 (mWh)	755 $\sigma=19$	637 $\sigma=6.9$
固有放電容量 (mAh/g)	254.6 $\sigma=2.0$	248.8 $\sigma=3.6$
初始斷路電壓 (V 對 Zn)	1.639 $\sigma=0.006$	1.623 $\sigma=0.012$
壓縮密度 (克 / 立方公分)	3.162 $\sigma=0.035$	3.080 $\sigma=0.021$

自表I可見及，根據本發明方法製成之高放電容量EMD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 (8)

性質，係相當地優於使用先前技藝方法製成之高放電容量 EMD 之性質。例如，較高之 1- 瓦特放電容量，且在高速率應用中，能量轉化成較長操作時間，同時較高固有放電容量確保在較低速率應用下之較大容量 / 操作時間。較大初始斷路電壓，係為電池製造者所重視 (且係為較大容量之部份原因) 。此 EMD 之壓縮密度較高，從其使用在電池中之觀點看來，這是極重要的，意即較多 EMD 可被放置在各電池中。

在具有陰與陽電極經配置於其中之電解池中，藉電解以製造在高放電速率下具有高放電容量 EMD 之本發明較佳方法，包括之步驟為，保持一種包含硫酸與硫酸錳之受熱電解質水溶液在該電解池中，此溶液具有硫酸錳於其中，其量係致使錳離子以每升溶液約 5 至約 50 克錳離子之範圍存在；及施加電流至電極，於是陽電極電流密度係在每平方呎約 2.5 至約 6 安培之範圍內，且所製成之高放電容量電解二氧化錳係沉積在該陽電極上。

本發明之更佳方法係包括以下步驟，保持包含硫酸與硫酸錳之水溶液在電解池中，於約 95°C 至約 98°C 範圍之溫度下，此溶液具有硫酸於其中，其量係在每升溶液約 20 至約 60 克硫酸之範圍內，並具有硫酸錳於其中，其量係致使錳離子以每升溶液約 5 至約 50 克錳離子之範圍存在；及施加電流至電極，於是陽電極電流密度係在每平方呎約 2.5 至約 4.5 安培之範圍內，且所製成之高放電容量電解二氧化錳係沉積在該陽電極上。

(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)

在含有陰與陽電極之電解池中，藉電解以製造在高放電速率下具有高放電容量EMD之本發明最佳方法，包括之步驟為，保持包含硫酸與硫酸錳之水溶液在電解池中，在約95°C至約98°C範圍之溫度下，此電解質溶液具有硫酸於其中，其量係在每升溶液約25至約40克硫酸之範圍內，具有硫酸錳於其中，其量係致使錳離子以每升溶液約5至約20克錳離子之範圍存在，硫酸在電解質溶液中之量係大於或等於其中錳離子量之兩倍；及施加電流至電極，於是陽電極電流密度係在每平方呎約2.5至約2.5安培之範圍內，且所製成之高放電容量EMD係沉積在該陽電極上。

本發明之EMD在AA-電池中，於1瓦特放電速率下，具有放電容量為約68.2 mAh/g-EMD，且在1瓦特放電速率下之放電能量為約755 mWh。

實驗程序

試樣製備：使EMD沉積在工作台電池中，其中含有一個鈦陽極，兩個銅陰極，及高純度硫酸錳(MnSO₄)與硫酸(H₂SO₄)之電解質水溶液。此電池包括4-升電池廣口瓶，其含有垂直懸掛之電極。陽極為鈦之25公分x9.2公分波紋薄片，而兩個對立陰極之每一個，係包含兩個25公分x2公分之銅板。關於每一次試驗之沉積，係連續進行數週，電極反應係為



為在整個每一試驗中，於電池內保持恒定電解質組成，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

使弱酸性 MnSO_4 之濃溶液連續循環至該電池中，並藉由溢流，移除電解質。每日監測電解質濃度，並保持在 1 克 / 升之標的 Mn^{2+} 與酸濃度下。電池中之溫度，係利用聯結調溫器之浸沒式加熱器保持著。保持一石蠟薄層於電解質上方，以防止蒸發。利用恒定電流電源，供應電流至電極。沉積週期大致上為三週。但是，對許多較高電流密度試驗而言，此時間為兩週或較少；亦對數種極低電流密度試驗而言，沉積時間係大於三週。沒有顯示產物品質會隨著 2 與 3 週間之沉積時間而改變。因此，假定產物性質僅依與隨機不嚴密性有關聯之沉積參數而定。

在沉積時間結束時，將各陽極浸泡在熱水中，以移除石蠟，然後自鈦陽極移除沉積物，壓碎，研磨，篩選，摻合及以 NaOH 溶液中中和至 pH 7。最後產物具有下列粒子大小分佈：9% -100/+200 網目，25% -200/+325 網目及 66% -325 網目。

超過 50 個實驗室 EMD 試樣，係在廣範圍沉積參數下沉積，意即，電流密度 (i)、溫度 (T)、硫酸濃度 ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$) 及 Mn^{2+} -離子濃度 ($[\text{Mn}^{2+}]$)。在電池性能對沉積參數之趨勢變得明顯後，建立具有商用高度，但按比例降低寬度與厚度之數種領試電池，並在根據本發明之有利沉積參數下沉積產物。小心控制沉積，以致其條件不會在鍍覆循環期間改變。然後，採集 EMD 陽極，並按其在實驗室電池中之情況進行整理。此外，選擇數種得自 Kerr-McGee 化學公司製造設備之 EMD 試樣，以供研究，以確認實驗室電池中之沉積參數，可按比例商業化。

五、發明說明 (11)

AA-電池試驗：將所有上述試樣在AA-尺寸圓柱形電池中進行評估，其係在實驗室中以商用硬體裝配而成。首先，將EMD與Lonza KS-44石墨及9M KOH溶液摻合，以形成陰極混料，其重量比例為EMD / 石墨 / 9M KOH = 85.8/7.3/6.9。接著，將此等混料製成陰極，以被壓製至銅電池中。在將陰極壓製至電池中之前，此銅電池壁之內側係預先鍍覆鎳，及預先塗覆碳漿液。進行此項作業，係為改良陰極-電池電接觸。於各情況中之陰極，係具有恒定厚度與恒定高度(且因此具有恒定體積)。對電池端子之接點，係藉習用方式製成。各電池亦包含陽極，由鋅凝膠與分隔物所組成。最後，以類似使用於商用鹼性AA電池之方式，使電池密閉。

使此等新建造之AA電池靜止(達成平衡)二或三天，然後連接至電腦化Maccor電池試驗系統，並在1瓦特速率下放電。放電容量與能量係在0.90V之截止電壓下測定。將電池製成，並以每週分批方式放電，每一EMD試樣使用五個電池，且每週五個EMD試樣。由於測試所有EMD試樣需要許多週，故使用一個試樣作為內標準，且每週伴隨著該待測試樣在該週進行測試。關於此標準物之平均放電能量(以及密切相關之放電容量)會每週稍微波動，但平均為0.675 Wh。將各試樣所有電池之平均結果，除以在相同批次中放電之標準物之平均結果。這產生各試樣之相對1-瓦特放電能量。

半電池試驗：使一些試樣在溢流半電池中放電。在"半電池試驗"中，使EMD放電，且其電位係相對於固定參比

五、發明說明 (12)

電極進行度量。因此，所有電位改變係與EMD放電有關聯，這與全電池(意即AA-電池)試驗不同，其中電壓改變係由EMD陰極與鋅陽極兩者共同分擔。溢流半電池試驗並不受陽極、陰極及電解質間之平衡所影響。因此，進行此等試驗以補充AA-電池試驗。試驗陰極包含鎳網屏，於其中壓製EMD、石墨、鐵弗龍粉末(作為黏合劑)及9M KOH之摻合混合物，其比例為EMD / 石墨 / 鐵弗龍 / 電解質 = 8.0/1.5/0.5/1.0。具有直徑1.4公分之陰極，於各情況中含有恒重之EMD，意即0.727克，且為約1.9毫米厚。將此電極懸浮於實驗室電池中，以9M KOH淹沒，並對著陽極放電，同時對著鋅參比電極度量其電位。放電電流為100毫安培 / 克-EMD，且係藉由電腦化之電池試驗單元供應。

EMD試樣之分析特徵鑒定：測定各EMD試樣之下述物理、化學及電化學性質：BET表面積、孔隙體積、孔隙大小分佈、壓縮密度、在9M KOH溶液中之斷路電壓及固有放電容量。此外，將許多試樣使用粉末繞射計方法，進行X-射線繞射，且亦分析其中一部份之Mn、MnO₂及+110°C水(結構水)之百分比。方法說明及 / 或參考資料，係示於下文。

表面積，孔隙體積及孔隙大小分佈：將試樣在150°C下，於真空中除氣7小時，然後以Quantachrome Autosorb 6儀器，使用Quantachrome Autosorb軟體，視窗版1.1，施行吸著度量。當壓力從真空增加至99.6%大氣壓力時，自被吸附之氮，測定總孔隙體積(立方公分 / 公斤)，其相當於最大孔隙直徑為4500 Å。孔隙體積亦在三個範圍之孔隙直徑下計算，意

五、發明說明 (13)

即 12-30 Å , 30-42 Å 及 42-400 Å 。

壓縮密度：將包含 83% 乾燥 EMD、11% KS-44 石墨 (Lonza) 及 6% 7.2M KOH 之陰極混料，在一英吋直徑孔模中，於穿孔器之間，壓實成圓柱形顆粒。在 10,000 磅力下壓實後，以測微計度量顆粒中央之厚度，並計算顆粒之密度。此試驗係對每一試樣以三份進行，並將結果平均。

初始斷路電壓與固有放電容量：一個圓柱形實驗室電池，係由 22% EMD、65% 石墨 (KS-44，由 Lonza 製成) 及 13% 9M KOH 之陰極，與鋅導線之陽極，並具有分隔物介於其間，組裝而成。將含有 1.000 克 EMD 之陰極混料 (在 1.6% 水份下) 壓製成圓柱形狀，置於電池之鋼製底座上，其亦充作電流集電極。將此電池以 9M KOH 淹沒，並加入鋅陽極，鋅之量於化學計量上係遠大於 EMD。在斷路電壓經安定化 (在初始斷路電壓 IOC_V 下) 後，電池係在恒定電流為每克 EMD 20 毫安培下放電。測定固有放電容量 (以 mAh/g-EMD 表示)，作為對截止電壓 1.000V 之電容。三個電池係自每一試樣，以及自作為內標準使用之 EMD 試樣，與每一電池批次組裝而成。因此，所有 IOC_V 與固有容量，係為三次試驗之平均，且被稱為同時測試之內標準。此方法係詳述於下列參考資料中：S.F. Burkhardt, 電池級二氧化錳手冊, 由 D. Glover, B. Schunm, Jr. 及 A. Kozawa 編著, IBA 公司, Cleveland, Ohio, 1989, 第 217-236 頁。

X-射線繞射 (Q-比例)：使用 Siemens D-500 X-射線繞射儀，利用 CuK α_1 輻射及高解析技術，進行各試樣之 XRD 掃描。

五、發明說明 (14)

掃描速率範圍為每分鐘 0.1 至 0.6 度 2θ 。尖峰高度，對背景作校正，係在 $2\theta \equiv 22^\circ$ 及 37° 下測定，其個別為主要 $\gamma\text{-MnO}_2$ 與 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 吸收峰。此等尖峰高度之比例 ($22^\circ/37^\circ$) 係以 Q- 比例測定。結果發現係與掃描速率無關。

結構水或 +110°C 水之百分比：首先使試樣在 110°C 下乾燥過夜。然後，利用 Karl Fischer 滴定器，測定在 750°C 下，自試樣逐出之水。各試樣係以三份進行分析，個別測定係在不同天進行。

MnO₂ 與 Mn 之百分比：MnO₂ 係使用 FeSO₄，以三步測定方式進行測定。首先，使 EMD 試樣溶於過量標準酸性 FeSO₄ 溶液中，以形成 Mn²⁺ 離子。然後，將過量 Fe²⁺ 離子以標準過錳酸鹽 (KMnO₄) 溶液逆滴定。此方法係假定 EMD 之所有氧化能力，係由於 Mn(IV) 或 MnO₂。全部 Mn 係以下述方式測定，首先以 Fe²⁺ 離子溶液溶解 EMD，然後在中性焦磷酸鹽溶液中，以標準過錳酸鹽溶液，滴定所形成之 Mn²⁺ 離子。在此滴定中，Mn²⁺ 離子係完全被滴定成 Mn³⁺ 離子。各試樣係以三份進行分析，個別測定係在不同天進行。參考資料：電池級二氧化錳手冊，由 D. Glover, B. Schumm, Jr. 及 A. Kozawa 編著，IBA 公司，Cleveland, Ohio. 1989, 第 28-38 頁。

試驗結果

下表 II 列出 EMD 試樣 (第一欄)，伴隨著沉積參數 (第 2 至第 5 欄)，相對 AA- 電池 1- 瓦特放電能量 (第 6 欄)，及每一個之物理、電化學及化學性質 (其餘各欄)。此表係以 EMD 之漸增 BET 表面積排列 (從上至下)。在 AA- 電池試驗中，作為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

比較標準使用之試樣，係為編號41。

兩種試樣，編號2與7，係被沉積在所謂漿液電池中，其中氧化錳微粒子係懸浮於沉積浴中。在此種沉積類型中，EMD表面係遠比正常情況為粗，使得實際電流密度遠低於幾何或表觀電流密度。在此表中包含試樣2與7之原因，係為對具有極高壓縮密度之試樣，提供廣大數據基底。這將在一些下文實例中變得明瞭。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表II
沉積條件及性能特徵之摘要
試樣,

END 試料 No	添削条件				1-5分 減電 量	BET 表面積 (m^2/g)	炭素 密度 (g/cm^3)	DOV ($^\circ/\text{Zn}$)	固有 電量 (mAh/g)	Q比例	結構 FOD (%)	Mn (%)	MnO2 (%)	12至30 埃孔徑 分布		30至42 埃孔徑 分布		42至100 埃孔徑 分布	
	電流 密度 (mA/g)	深度 溫度 ($^\circ\text{C}$)	濃度 (%)	Mn 濃度 (%)										低 徑值 (μm)	高 徑值 (μm)	低 徑值 (μm)	高 徑值 (μm)	低 徑值 (μm)	高 徑值 (μm)
1	0.5	55	30	30	65.3	4.2	3.24	1.557	221.8	1.200	2.00	61.4	84.7	0.024	0.8	4.6	8.6		
2	12.0	58 [*]	30 [*]	30 [*]	74.0	8.7	3.29	1.885	222.5	0.829	2.17	60.4	80.4	0.025	1.4	3.8	8.9		
3	1.0	55	30	30	73.2	13.9	3.22	1.877	234.2	0.855	2.15	60.9	81.9	0.023	1.8	5.5	8.5		
4	3.4	57	12	9	100.1	16.7	3.22	1.898	232.0	0.848	-	-	-	0.026	3.1	7.8	9.5		
5	3.4	57	30	30	115.7	17.0	3.19	1.832	235.1	0.730	3.28	60.2	81.3	0.024	5.4	8.0	8.3		
6	3.0	55	31	28	104.1	14.8	3.14	1.810	236.4	0.849	3.37	62.7	82.7	0.026	4.2	6.0	7.2	8.9	
7	8.0 [*]	55 [*]	30 [*]	37 [*]	80.3	19.8	3.23	1.803	244.2	-	-	-	-	0.028	4.0	7.7	8.9		
8	3.4	57	19	15	105.2	22.8	3.19	1.844	238.3	0.800	-	-	-	0.024	4.7	5.4	6.5		
9	3.4	57	14	14	103.0	20.4	3.20	1.841	227.8	0.796	2.78	60.7	82.1	0.024	3.8	80.5	13.4		
10	4.0	56	19	28	81.8	20.8	3.15	1.632	256.3	-	-	-	-	0.026	6.7	8.5	8.3		
11	3.4	56	28	10	109.8	21.2	3.18	1.863	251.4	-	-	-	-	0.024	5.3	8.4	3.0		
12	3.4	57	30	9	114.4	21.7	3.18	1.842	251.7	-	-	-	-	0.027	5.5	8.1	8.4		
13	3.4	56	29	9	110.7	22.1	3.18	1.842	251.7	0.309	-	-	-	0.025	5.1	8.1	8.8		
14	3.0	55	31	10	109.8	22.2	3.15	1.842	253.3	0.559	3.22	60.4	81.8	0.024	5.3	8.3	5.5		
15	2.5	56	28	11	115.8	22.4	3.16	1.826	253.3	0.559	3.22	60.4	81.8	0.024	5.4	8.5	5.0		
16	3.4	56	28	9	115.2	22.4	3.22	1.841	256.1	0.538	3.32	60.1	82.0	0.024	5.4	8.5	7.9		
17	3.4	56	28	9	86.0	22.0	2.16	1.813	244.4	-	-	-	-	0.023	5.3	9.5	7.9		
18	3.0	55	30	32	85.8	23.3	3.12	1.808	253.2	0.907	-	-	-	0.029	4.6	10.4	8.8		
19	3.0	55	30	32	102.0	23.3	3.12	1.808	253.2	0.907	-	-	-	0.029	4.8	10.4	8.8		
20	3.0	55	30	10	111.3	23.8	3.13	1.841	253.6	-	-	-	-	0.027	4.1	7.1	6.0		
21	3.0	56	30	10	108.9	24.1	-	-	253.8	0.347	-	-	-	0.020	4.2	8.8	7.8		
22	4.0	55	30	24	107.3	24.4	3.16	1.825	259.8	-	-	-	-	0.027	4.7	8.4	8.8		
23	3.4	56	30	10	111.0	24.9	3.16	1.845	254.6	0.555	-	-	-	0.028	5.0	5.9	5.9		
24	3.4	56	30	10	111.0	25.4	3.17	1.839	244.8	-	3.30	59.9	81.8	0.028	5.1	6.4	5.5		
25	4.2	56	30	11	101.0	25.0	3.13	1.834	244.1	-	-	-	-	0.031	5.2	9.0	7.8		
26	4.0	56	30	11	103.4	24.5	3.12	1.838	253.2	-	-	-	-	0.032	4.7	8.0	8.0		
27	3.4	56	30	10	108.0	24.5	3.13	1.844	251.3	-	-	-	-	0.032	7.0	8.8	8.2		
28	5.0	55	30	19	108.0	27.8	3.18	1.858	222.8	0.8	-	-	-	0.034	5.4	8.2	8.9		
29	4.0	56	36	40	88.3	20.9	3.07	1.803	244.2	-	-	-	-	0.034	5.4	8.1	8.4		
30	4.0	56	37	31	86.7	20.0	3.07	1.824	244.5	0.6	-	-	-	0.032	7.8	12.4	7.5		
31	4.0	56	37	31	86.4	20.1	3.08	1.819	251.8	-	-	-	-	0.032	7.1	12.7	7.2		
32	5.0	55	37	37	97.2	29.3	3.10	1.810	253.4	0.831	3.59	80.6	81.4	0.046	6.5	14.1	10.5		
33	3.0	55	35	71	101.8	30.0	3.06	1.817	253.4	0.805	3.21	80.1	81.3	0.034	6.1	11.7	8.4		
34	3.5	57	41	44	98.5	30.1	3.12	1.812	250.8	0.873	3.28	81.7	81.1	0.036	5.9	8.8	6.4		
35	3.0	56	37	31	107.9	30.4	3.12	1.843	255.0	-	-	-	-	0.040	7.1	14.3	10.5		
36	5.0	56	37	31	100.0	30.5	3.10	1.810	252.4	-	-	-	-	0.038	8.4	12.1	7.5		
37	5.0	55	35	41	84.8	31.8	3.09	1.828	252.4	-	-	-	-	0.047	7.3	13.6	10.0		
38	4.0	56	37	31	100.0	31.8	3.08	1.819	251.7	-	-	-	-	0.047	7.5	13.6	10.5		
39	5.0	56	37	31	103.0	32.1	3.08	1.810	251.4	0.638	-	-	-	0.034	7.8	13.6	8.8		
40	3.0	55	37	20	100.2	32.5	3.09	1.846	250.8	-	-	-	-	0.048	7.3	13.8	10.0		
41	5.0	55	37	31	100.0	32.5	3.07	1.817	250.4	0.602	3.37	60.5	80.7	0.038	9.0	13.8	10.2		
42	5.0	55	44	27	84.2	33.9	3.07	1.854	250.3	-	-	-	-	0.038	8.3	9.4	10.2		
43	5.0	55	20	13	94.5	34.1	3.07	1.851	250.2	0.430	-	-	-	0.035	8.3	9.5	10.2		
44	5.0	55	40	14	91.8	34.8	3.11	1.843	249.2	-	-	-	-	0.035	8.3	9.5	10.2		
45	5.0	57	30	10	103.4	34.9	3.11	1.843	251.0	-	-	-	-	0.035	8.3	9.5	7.8		
46	5.0	57	30	32	80.4	35.8	3.08	1.825	250.4	-	-	-	-	0.036	9.6	12.3	6.8		

本機電池

※炭液電池

五、發明說明 (17)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 II (續)

EMD 試樣 #	沉積條件				1-瓦特 放電 量 (%基座)	BET 表積 面 (m ² /g)	壓縮 度 (%容)	IOC (V 對 Zn)	固 有 電 量 (mAh/g)	Q 比 例	結 構 H ₂ O (%)	Mn (%)	MnO ₂ (%)	孔 隙 體 積 (cc/g)	12至30 埃孔隙 體積 (cc/g)	30至42 埃孔隙 體積 (cc/g)	42至400 埃孔隙 體積 (cc/g)
	電 流 密 度 (mA/cm ²)	沉 積 溫 度 (°C)	酸 濃 度 (M)	Mn 濃 度 (g/l)													
47	5.8	95	37	30	97.7	35.8	3.09	1.627	248.1	-	-	-	-	0.040	8.7	11.5	8.4
48	5.8	95	49	24	101.2	38.1	3.11	1.653	249.2	0.585	-	-	-	0.035	8.9	9.8	8.0
49	7.5	95	18	31	94.9	36.3	2.88	1.611	243.3	0.559	-	-	-	0.043	8.0	17.3	11.8
50	5.8	95	48	26	94.1	37.2	3.09	1.634	248.6	-	-	-	-	0.042	10.1	10.8	9.8
51	7.5	95	19	71	91.1	37.5	2.84	1.608	242.6	-	-	-	-	0.043	7.9	14.7	12.9
52	6.0	95	30	91	101.6	40.6	3.05	1.609	245.7	-	-	-	-	0.044	9.4	15.4	8.5
53	7.5	95	20	71	98.0	41.2	2.94	1.605	243.4	0.488	-	-	-	0.042	8.5	19.8	8.6
54	5.8	97	30	11	94.9	43.7	3.05	1.645	248.6	0.408	3.603.72	59.9	91.1	0.040	10.5	12.0	8.7
55	6.0	95	52	71	88.3	45.3	3.04	1.628	245.7	0.537	-	-	-	0.042	12.5	12.8	8.0
56	9.0	95	22	52	77.9	45.5	3.01	1.608	241.4	0.425	-	-	-	0.052	9.3	21.2	14.2
57	7.5	93	92.6	7.5	84.4	45.7	2.85	1.608	243.7	0.447	3.53	90.4	90.2	0.061	8.2	22.4	15.8
58	7.5	93	92.6	7.5	87.8	45.9	2.95	1.608	243.7	0.451	-	-	-	0.044	8.5	22.7	16.1
59	5.8	97	58	70	86.0	52.0	-	1.600	236.3	-	-	-	-	0.047	13.8	13.5	13.0
60	7.5	84	84	7.5	80.0	88.4	2.56	1.577	216.2	-	-	-	-	0.010	17.7	40.1	37.8
61	7.5	83	83	7.5	51.6	97.2	2.58	1.576	214.2	-	-	-	-	-	21.0	35.0	34.8

五、發明說明 (18)

爲進一步說明本發明之EMD與方法，故給予下述實例。
在此等實例中， i =電流密度， T =溫度， $[H_2SO_4]$ =硫酸之濃度，及 $[Mn^{2+}] = Mn^{2+}$ 離子之濃度。

實例 1

在本發明實例中所述之材料，係與任何其他所測試之材料一樣好，或比其更好。特定言之，最良好材料係在下列條件下沉積： $i=2.5-3.5$ 安培 / 平方呎， $[H_2SO_4] \div 30$ 克 / 升，及 $[Mn^{2+}] \div 10$ 克 / 升。由目視檢查，表 II 顯示，在 $i < 2.5$ 安培 / 平方呎下(在此表中之上方登錄)，及在 $i > 6$ 安培 / 平方呎及 / 或 $T < 95^{\circ}C$ 下，比在最適宜沉積條件 i 與 T 下，產物 EMD 係產生實質上較低之放電能量。對於在電流密度 2.5 至 6.0 安培 / 平方呎下沉積之試樣而言，因其有許多試樣且在結果中顯著散佈，故施行 AA- 電池能量對四種沉積參數之多重回歸，以使沉積參數及在放電能量中之隨機誤差之作用去偶合。在此回歸中，關於"標準"試樣編號 41 之結果，係賦予加權值 20，因為此試樣係在超過 20 次場合(每週)下放電，然而其他試樣一般而言僅在一次場合下放電。此回歸之結果，係以下列表示式表示。

$$\begin{aligned} &\text{在 1 瓦特速率下之相對放電能量} = \\ &-2.327-1.686i+0.770T+3.685[H_2SO_4]-0.0906[H_2SO_4]^2 \\ &+0.00067[H_2SO_4]^3-0.345[Mn^{2+}]+0.00274[Mn^{2+}]^2 \quad (\text{方程式 1}) \end{aligned}$$

此表示式產生一種相關係數 R 為 0.794，其表示數據之公稱上良好吻合。關於獨立變數之數種其他表示式，與上述表示式相較，係獲得大致上同樣良好，但並不更良好之相

五、發明說明 (19)

關係數。此等表示式一般性地顯示相同之參數作用。因此，其顯示，由於在數據精確度上之限制，故在數據吻合上之限制，係大於在回歸與實驗能量間之不吻合。

使不同係數在方程式(1)中吻合之統計重要性是極高的(>98%)，惟在溫度之情況中除外。此處，吻合係數之重要性，只有73%。沉積參數之顯著作用，係藉由係數顯示，如下述。溫度之作用係為增加放電能量，每℃0.77%。電流密度之作用係為減少放電能量，每一安培 / 平方呎1.69%。此係示於圖1中，在所選擇之電解質條件下， $T=95^{\circ}\text{C}$ ， $[\text{H}_2\text{SO}_4]=30$ 克 / 升，及 $[\text{Mn}^{2+}]=30$ 克 / 升。吾人發現，使*i*從6.0安培 / 平方呎降至2.5安培 / 平方呎，會增加放電能量幾乎6%。圖1並未顯示*i*值低於2.5安培 / 平方呎。由於放電能量在2.5與1.0安培 / 平方呎之間迅速降落(表II)，故此區域並未詳細研究。

圖2係以表面形態形式，對於固定*i*與*T*，及可變 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 與 $[\text{Mn}^{2+}]$ ，顯示方程式1之結果。線條係對91與112%間之3%相等能量間隔畫出。發現最良好能量，係接近30克 / 升 H_2SO_4 與5克 / 升 Mn^{2+} 。當 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 或者 $[\text{Mn}^{2+}]$ 增加時，則能量降低。於是，能量再一次於 $[\text{H}_2\text{SO}_4]>60-65$ 克 / 升下，稍微增加。此等及較高 H_2SO_4 濃度是不想要的，因其會助長裸露鈦陽極之鈍化作用，這會提升沉積期間之電池電壓，並可能造成電池停止作業。一項重要發現是，放電能量不僅被酸與 Mn^{2+} 濃度，而且被 $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{Mn}^{2+}]$ 之比例所界定，如由等高線之形狀所証實。

五、發明說明 (20)

自方程式 (1) 及圖 1 與 2，吾人可界定會產生優越產物 (任意選擇為 >108% 內標準能量) 及良好 (任意選擇為 100-108% 內標準能量) 之沉積參數。此等條件大致上為：

優越沉積條件：

$i=2.5-3.5$ 安培 / 平方呎； $T=95-98^{\circ}\text{C}$ ； $[\text{H}_2\text{SO}_4]=25-40$ 克 / 升
； $[\text{Mn}^{2+}]=5-20$ 克 / 升。

良好沉積條件：

$i=3.6-6.0$ 安培 / 平方呎； $T=95-98^{\circ}\text{C}$ ； $[\text{H}_2\text{SO}_4]=41-50$ 克 / 升
； $[\text{Mn}^{2+}]=21-50$ 克 / 升。

實例 2

實例 2 係証實本發明之 EMD 具有比先前技藝條件下沉積之 EMD 優越之高排放電池性能，以及與其不同之性質。所有在表 II 中沉積電流密度為 5.8 或 6.0 安培 / 平方呎者 (於數目上為 18 個)，均被取作 "先前技藝 EMD"。對本發明而言，吾人係使用所有於表 II 中在最佳條件下沉積之試樣，該最佳條件係如實例 1 中所定義，意即 2.5-3.5 安培 / 平方呎， $95-98^{\circ}\text{C}$ ，25-40 克 / 升 H_2SO_4 ，及 5-20 克 / 升 Mn^{2+} 。這包括試樣 5, 11-16, 20, 21, 23, 24 及 35 (於數目上為 12 個)。將所有在各組中之試樣之性能與性質加以平均，以代表該組。本發明 EMD 與先前技藝 EMD 之比較，係以平均性能特徵或性質，及個別值關於此平均值之標準偏差為觀點，示於下表 III 中。於表 III 中之數項登錄，係為表 I 中所示者。

本發明 EMD 在大多方面於統計學上與先前技藝 EMD 不同。在數種情況中，於性質上之差異係直接關於在應用上之

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

顯著優越性，意即，較高1-瓦特放電容量，及在高速率應用上，能量轉化成較長操作時間；較高固有放電容量係確保在較低速率應用上之較大容量；較大初始斷路電壓係為電池製造者所重視(且係為較大容量之部份原因)；及較大壓縮密度係轉化成更多材料被放置在各電池中。

其他差異係大為確認且界定結構上之差異，並提供使EMD放電速率差異之方式。藉由BET表面積定義之孔隙，孔隙體積及孔隙體積分佈，為在固體微晶與微晶聚集體間之位錯與間隙空間。在所有階層(大小)之間隙處，先前技藝EMD具有比本發明EMD較多之此種空間。在放電期間，此過量空間會干擾質子移動經過EMD，後述質子移動係為維持電化學放電反應所必須，該反應係以方程式(2)表示。



化學計量差異，如以% MnO₂、Mn及結構水表示者，係小於孔隙度上之差異。雖然如此，此等小差異可對初始斷路電壓及放電差異有貢獻，意即Mn氧化數(係與% MnO₂ / % Mn成正比)稍微有利於本發明EMD，因為對本發明材料而言，% MnO₂稍微較大。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 III

	本發明之EMD (12個試樣)	先前技藝EMD (18個試樣)
沉積條件	2.5-3.5 安培 / 平方呎 95-97°C 15-40 克 / 升 H ₂ SO ₄ 5-20 克 / 升 Mn ²⁺	5.8-6.0 安培 / 平方呎 95-97°C 20-69 克 / 升 H ₂ SO ₄ 11-91 克 / 升 Mn ²⁺
EMD 性質		
在 1 瓦特放電速率下之 AA-電池放電容量 (mAh/g)	68.2 σ=44	63.4 σ=7.0
在 1 瓦特放電速率下之 AA-電池放電能量 (mAh/g)	755 σ=19	637 σ=6.9
固有放電容量 (mAh/g)	254.6 σ=2.0	248.8 σ=3.6
初始斷路電壓 (V 對 Zn)	1.639 σ=0.006	1.623 σ=0.012
壓縮密度 (克 / 立方公分)	3.162 σ=0.035	3.080 σ=0.021
° MnO ₂	91.9 σ=0.1	91.1 σ=0.3
° Mn	60.1 σ=0.3	60.4 σ=0.4
° 結構 H ₂ O	3.28 σ=0.05	3.52 σ=0.15
BET 表面積 (平方米 / 克)	23.5 σ=3.2	34.8 σ=4.6
總孔隙體積 (立方公分 / 公斤)	27 σ=4	41 σ=5
12-30 Å 孔隙體積 (立方公分 / 公斤)	5.4 σ=0.07	8.9 σ=2.0
30-42 Å 孔隙體積 (立方公分 / 公斤)	6.1 σ=1.2	12.5 σ=2.1
42-400 Å 孔隙體積 (立方公分 / 公斤)	6.4 σ=1.3	9.3 σ=1.7
XRD Q-比例	0.58 σ=0.06	0.54 σ=0.09

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

實例 3

圖 3 顯示所有表 I 試樣之實驗 AA- 電池放電能量對 BET 表面積之圖。畫出垂直線，以界定一表面積範圍，實際上所有優越 EMD 均位在其中 (優越 EMD 係任意按前文定義，意即，產生 AA- 電池能量等於或大於試樣 41 之 108% 者)。所有此種 EMD 係根據本發明之較佳方法沉積。已發現此優越範圍並不會屏除所有次優越材料。反而是，此範圍係意謂指示一種材料是否具有成為次優越之高可能性，因為其表面積係位於此優越範圍外側。此優越範圍係為大約 21-29 平方米 / 克。此範圍係排除圖 3 中一種具有表面積為 17 平方米 / 克且放電能量 >108% 之試樣。但是，許多其他具有表面積在 17-21 平方米 / 克範圍內之試樣，會產生低於 108% 之放電能量。大於此優越範圍之表面積，主要為藉由先前技藝沉積之 EMD，其具有高於較佳值 (意即 $i > 5$ 安培 / 平方呎) 之電流密度，及低於較佳值 (意即 $T < 95^{\circ}\text{C}$) 之溫度。低於此優越範圍之表面積，係包含在低於本發明方法之電流密度 (意即 < 2 安培 / 平方呎) 下沉積之 EMD，自具有非較佳酸及 / 或錳濃度之電解質沉積之 EMD，或自漿液電池沉積之 EMD。

實例 4

圖 4 顯示所有表 I 試樣之實驗 AA- 電池放電能量作為壓縮密度之函數。如實例 3 中定義之優越範圍，係包括在大約 3.09 與 3.21 克 / 立方公分間之壓縮密度。低於此優越範圍之壓縮密度，主要為具有過高表面積之相同 EMD (圖 3)：其係藉先前技藝沉積，比較佳值具有較高電流密度及 / 或較低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

溫度。大於此優越範圍之壓縮密度，係含有在此優越範圍外側，於低表面積側上之相同EMD，如實例3中所詳者。

實例 5

圖5與6顯示所有表I試樣之實驗AA-電池放電能量，個別作為初始斷路電壓(IOCv)及固有放電容量之函數。在此等情況中，優越範圍係於大約1.62 V(IOCv)或250 mAh/g(固有容量)下開始，且於高端未被束縛。此等結果顯示試樣在高排放下，若其IOCv或固有放電容量低於試樣41(空心圓圈)，則具有極少成為優越之機會。

實例 6

一種典型良好EMD之X-射線繞射(XRD)光譜，係示於圖10中。在此光譜中之所有吸收峰，均為EMD之特徵，並已被加上指標，以代表 γ -MnO₂與 ϵ -MnO₂相間之連續結晶學系列。所有此系列之成員，經常總稱為 γ - ϵ MnO₂。此種EMD之結晶學，可進一步以EMD之 γ -MnO₂/ ϵ -MnO₂特性為觀點作定義，被定義為22°與37°吸收峰之相對尖峰高度(對背景校正後)。此尖峰高度之比例，22°/37°，被稱為"Q-比例"，係示於圖7中，對代表數目之試樣之實驗AA-電池1-瓦特放電能量作圖。對優越EMD而言，Q-比例係位於約0.47與0.76之間。此範圍亦正好包含一些先前技藝EMD，包括試樣41。具有過高Q-比例之EMD，係在極低電流密度下或自懸浮浴沉積。除了適當Q-比例以外，優越且良好EMD必須顯示清晰 γ/ϵ -MnO₂圖樣，如圖10中所示，而不顯示有害相。圖11，關於試樣編號4，係顯示 β -MnO₂之主峰在約28.8°處，即使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

其 Q- 比例為 0.55 亦然，其係落在此優越範圍內。 β - MnO_2 為在快速鹼性放電中之電池不活性相。自低酸浴(意即， <15 克 / 升 H_2SO_4) 沉積之其他 EMD，亦顯示 β - MnO_2 吸收峰。

實例 7

圖 8 與 9 顯示對 61 個試驗 EMD 中之 17 個之實驗 AA- 電池放電能量作為化學組成之函數，此化學組成係由結構水(圖 8) 與 MnO_2 (圖 9) 之百分比作界定。其優越範圍為大約 3.17-3.38 % 結構 H_2O 及 91.5-92.1% MnO_2 。此等優越範圍外側之試樣，由於低結構水含量或高 MnO_2 含量所致，係在極低電流密度下或在漿液電池中沉積。具有結構水含量大於此優越範圍，或 MnO_2 含量低於此優越範圍之試樣，一般而言，係藉先前技藝方法，在高電流密度(≥ 5.8 安培 / 平方呎)，低溫($<95^\circ\text{C}$) 下，或在非較佳酸與錳濃度下沉積。

實例 8

下表 IV 顯示 19 個表 II 中所述 EMD 之平均相對溢流半電池放電容量。各容量係為三個或更多個別電池容量之平均。與 AA- 電池能量一樣，將表 IV 之半電池容量，與試樣 41 之平均容量比較，其係從數種不同陰極混料，放電超過 30 次。試樣 41 之絕對容量為 227 mAh/g。亦示於表 IV 中者為 EMD 表面積，及沉積條件之相對等級，以實例 1 為基礎。

吾人發現相對容量與沉積條件等級間之優越符合。換言之，最佳沉積條件(2.5-3.5 安培 / 平方呎，25-40 克 / 升 H_2SO_4 ，及 5-20 克 / 升 Mn^{2+})，顯然產生最高容量，其係為 101-105 %；所謂 "良好" 條件(3.6-6 安培 / 平方呎，41-50 克 / 升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

H₂SO₄，及 21-50 克 / 升 Mn²⁺)，係產生次佳容量 96.0-100.0%
；而最差條件，意即在優越與良好兩範圍外側者，係產生
最差容量，其係在 86 與 94% 之間。因此，關於相對性能對
沉積條件及 EMD 性質，半電池容量係對應 AA- 電池能量。
此等結果亦補充 AA- 電池結果，因為半電池結果並不涉及
陽極電位，且於各情況中係代表 EMD 之恒重。

表 IV

半電池結果

EMD 試樣	BET 表面積 (平方米 / 克)	半電池放電容量 至 0.9V(% 基底)	沉積條件範圍 (依據實例 1)
1	8.2	86.8	低於良好
4	16.7	88.5	低於良好
8	19.6	93.8	低於良好
9	20.5	99.6	良好
10	20.8	91.5	低於良好
13	22.1	104.4	優越
15	22.4	103.9	優越
16	22.4	105*	優越
23	24.9	101.4	優越
25	26.0	98.2	良好
28	27.8	97.4	良好
30	29.0	96.9	良好
33	30.0	86.4	低於良好
34	30.1	98.2	良好
36	30.9	96.9	良好
39	32.1	96.0	良好
41	33.6	100.0	良好
54	43.7	99.6	良好
58	46.9	85.9	低於良好

* 5 組試驗，使用不同陰極混料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

因此，本發明極適合進行此等目的，且達成所指出之結果與優點，以及其中固有者。雖然許多改變可由熟諳此藝者施行，但此種改變係涵蓋在本發明之精神內，如由隨文所附之申請專利範圍所界定者。

(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： 高放電能力之電解二氧化錳及其製法)

本發明係提供經改良之陰極材料，其包含在高放電速率下具有高放電容量之電解二氧化錳，及藉由在電解池中電解以製造此種電解二氧化錳之方法。此方法基本上包括在電解池中，保持一種包含硫酸與硫酸錳之受熱高純度電解質水溶液，此硫酸錳係存在於該溶液中，於是每升溶液含有約5至約50克範圍內之錳。將電流施加至該電解池之電極，於是陽電極電流密度係在每平方呎約2.5至約6安培之範圍內。

英文發明摘要 (發明之名稱： HIGH DISCHARGE CAPACITY ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE AND METHODS OF PRODUCING THE SAME

The present invention provides improved cathode material comprised of electrolytic manganese dioxide having high discharge capacity at high discharge rates and methods of producing such electrolytic manganese dioxide by electrolysis in an electrolytic cell. The methods are basically comprised of maintaining a heated high purity aqueous electrolyte solution comprising sulfuric acid and manganese sulfate in the electrolytic cell, the manganese sulfate being present in the solution whereby it contains in the range of from about 5 to about 50 grams of manganese per liter of solution. An electric current is applied to the electrodes of the electrolytic cell whereby the anodic electrode current density is in the range of from about 2.5 to about 6 amperes per square foot.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

公 告 本

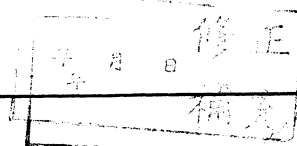
修正
年 月 日
補充

1. 一種在具有陰與陽電極經配置於其中之電解池中藉電解製造在高放電速率下具有高放電容量EMD之方法，其包括以下步驟：

在95°C至98°C範圍之溫度下，保持包含硫酸與硫酸錳之電解質水溶液在該電解池中，該溶液具有硫酸於其中，其量係在每升溶液25至40克硫酸之範圍內，具有硫酸錳於其中，其量係致使錳離子以每升溶液5至15克錳離子之範圍存在，硫酸在該電解質溶液中之量係大於或等於其中錳離子量之兩倍；及

施加電流至該電極，於是該陽電極電流密度係在每平方呎2.5至3.5安培之範圍內，且該製成之高放電容量EMD係沉積在該陽電極上。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該陰電極包含銅。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該陽電極包含鈦。
4. 一種在高放電速率下具有高放電容量之EMD，其係根據申請專利範圍第1項之方法製成。
5. 一種經改良之陰極材料，其包含EMD，此EMD在1瓦特放電速率下具有AA-電池放電容量為每克68.2毫安培小時或較高，及在1瓦特放電速率下之AA-電池放電能量為755毫瓦特小時或較高。
6. 一種經改良之陰極材料，其包含EMD，此EMD具有固有放電容量為每克254.6毫安培小時或較高。
7. 一種經改良之陰極材料，其包含EMD，此EMD具有初始斷路電壓為1.639伏特或較高。



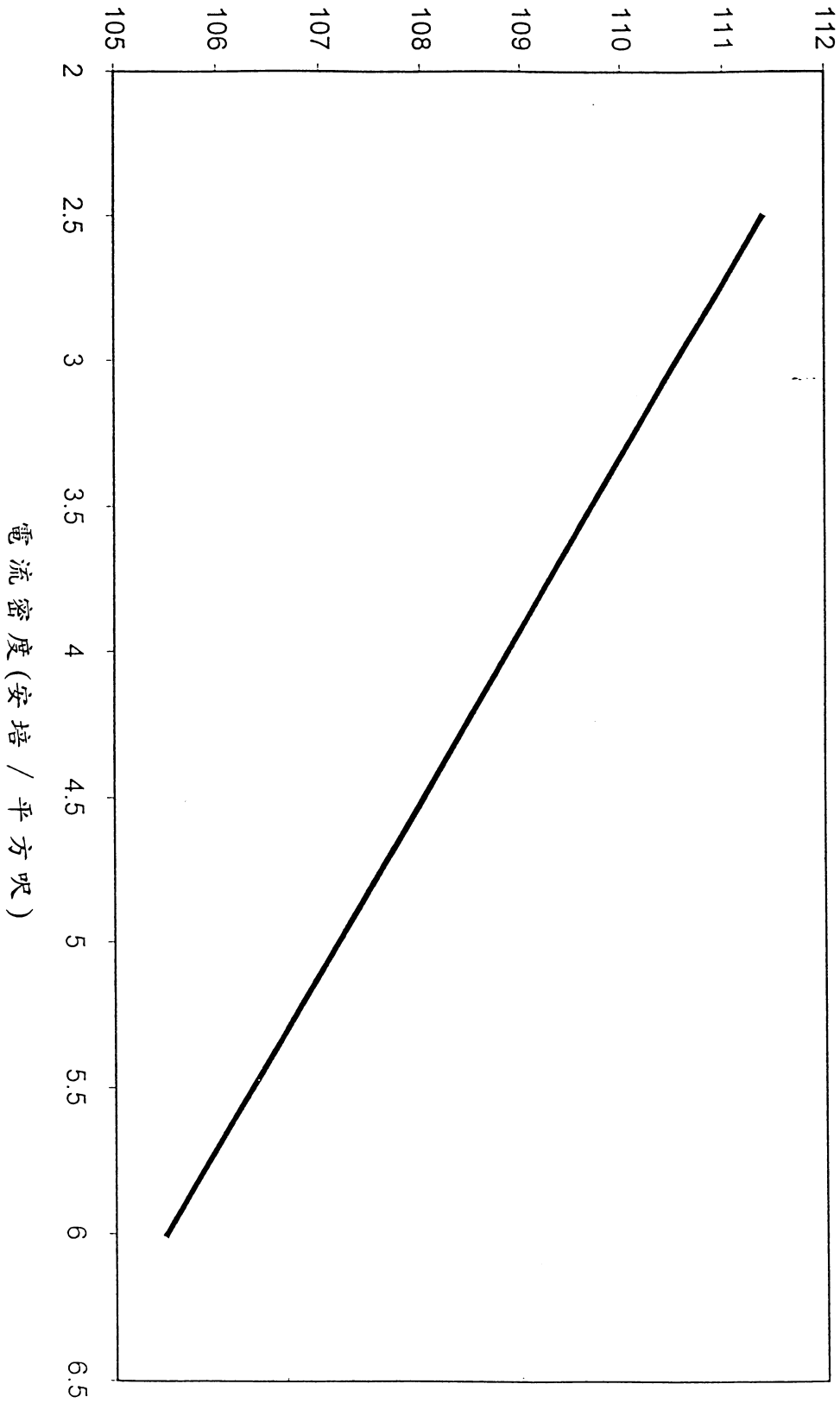
六、申請專利範圍

8. 一種經改良之陰極材料，其包含EMD，此EMD具有壓縮密度為每立方公分3.162克或較高。

88122117

本 告 公

回 歸 之 1-瓦 特 相 對 放 電 能 量



電 流 密 度 (安 培 / 平 方 呎)

圖 1

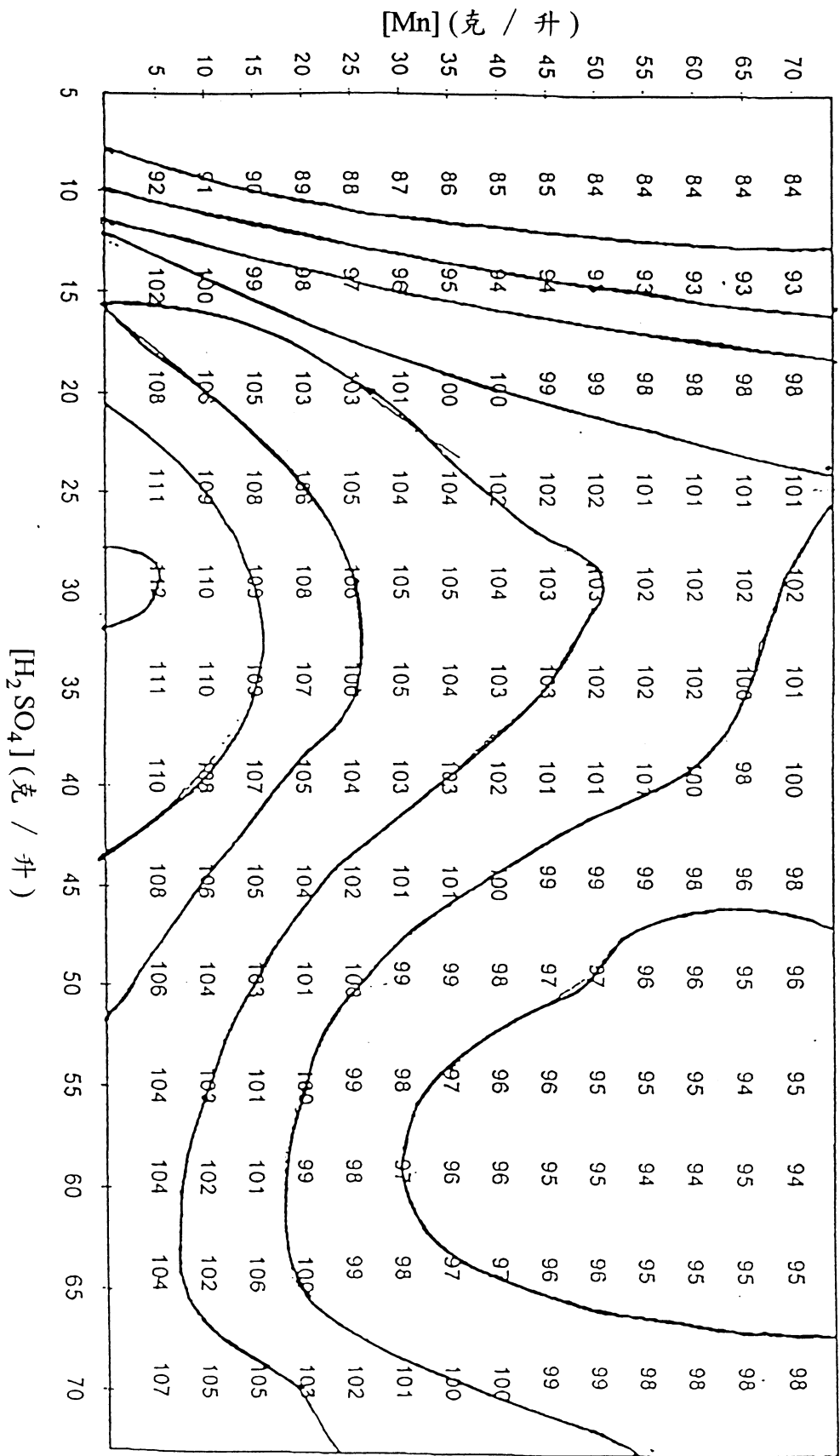


圖 2

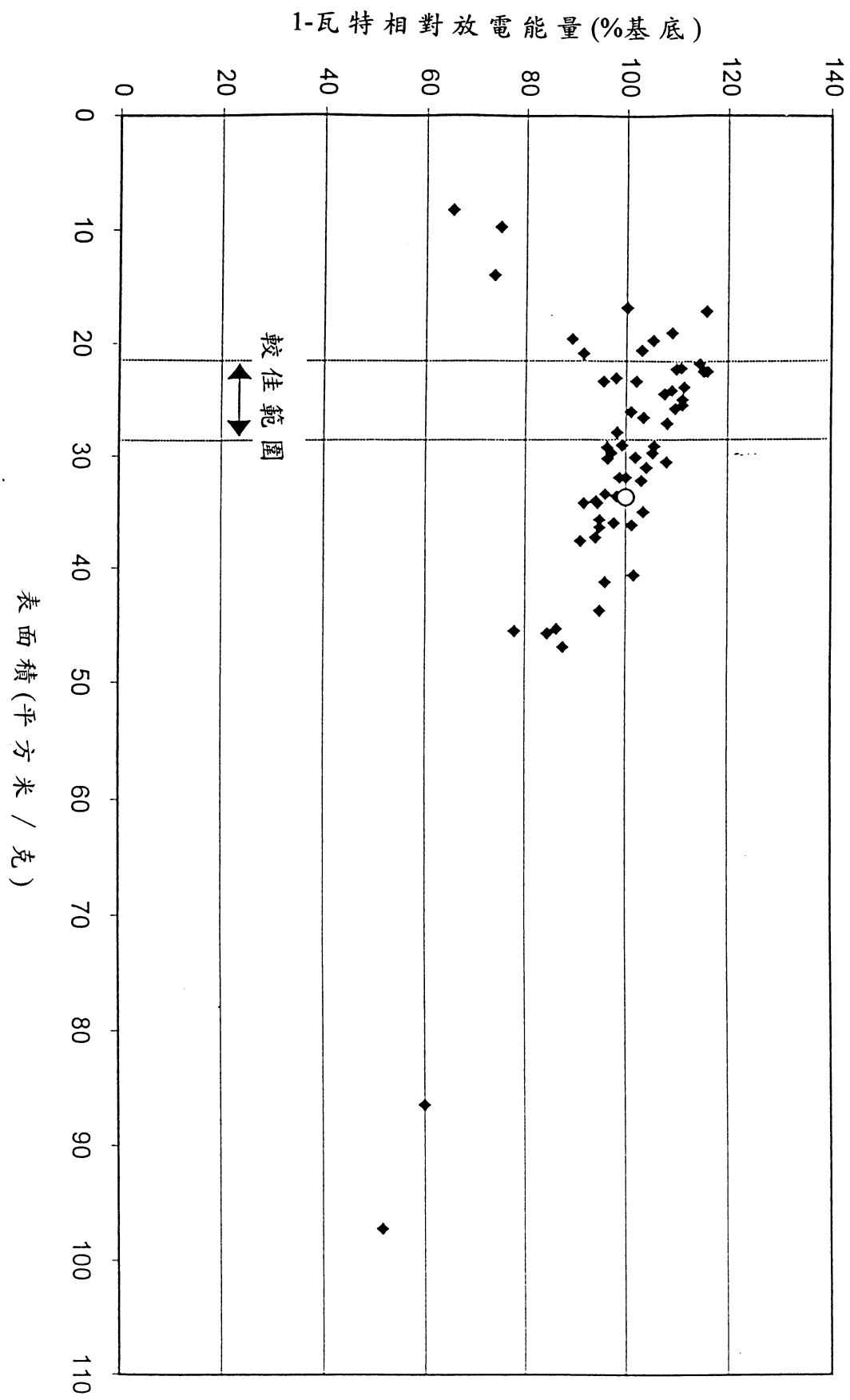


圖 3

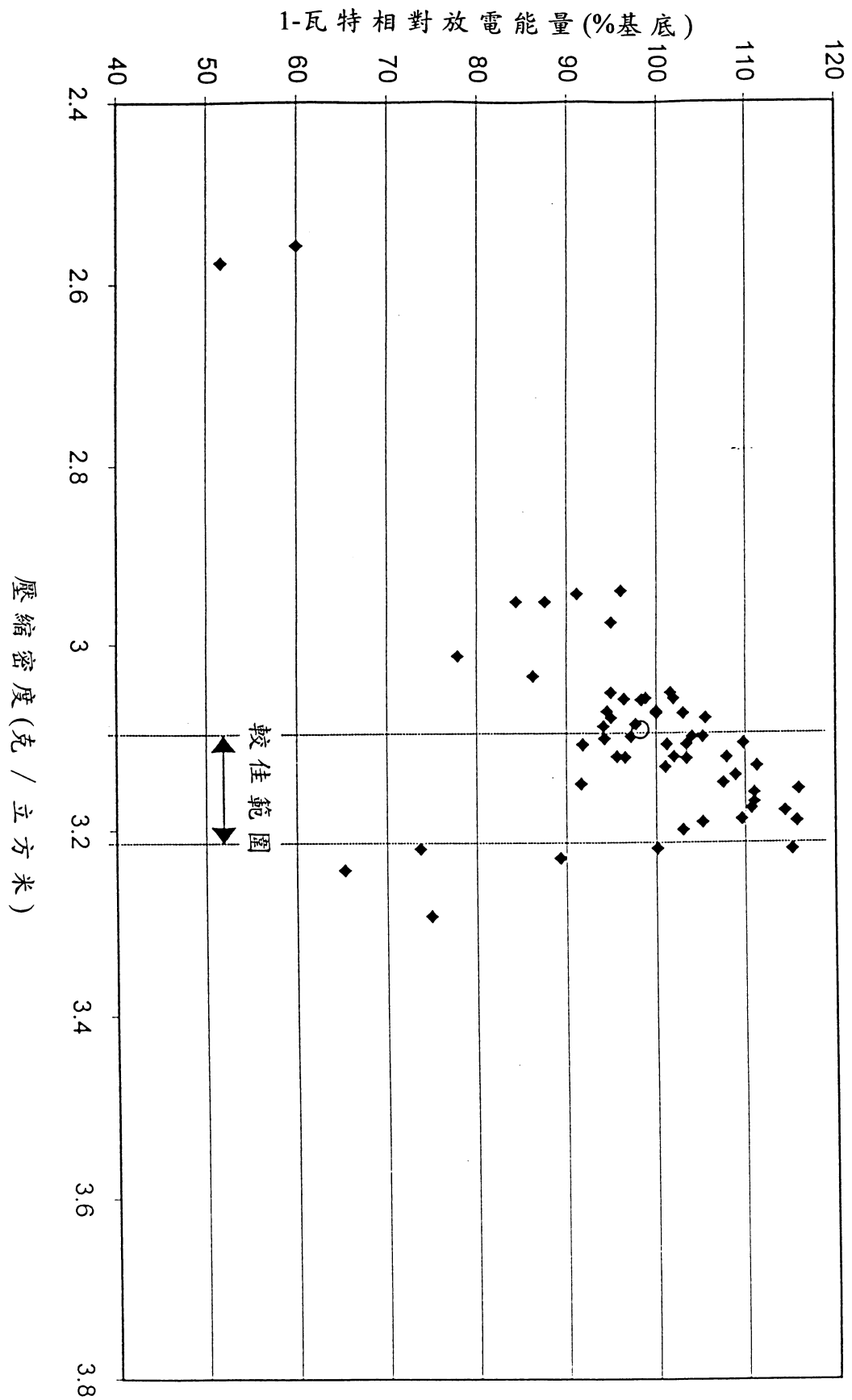


圖 4



回 5

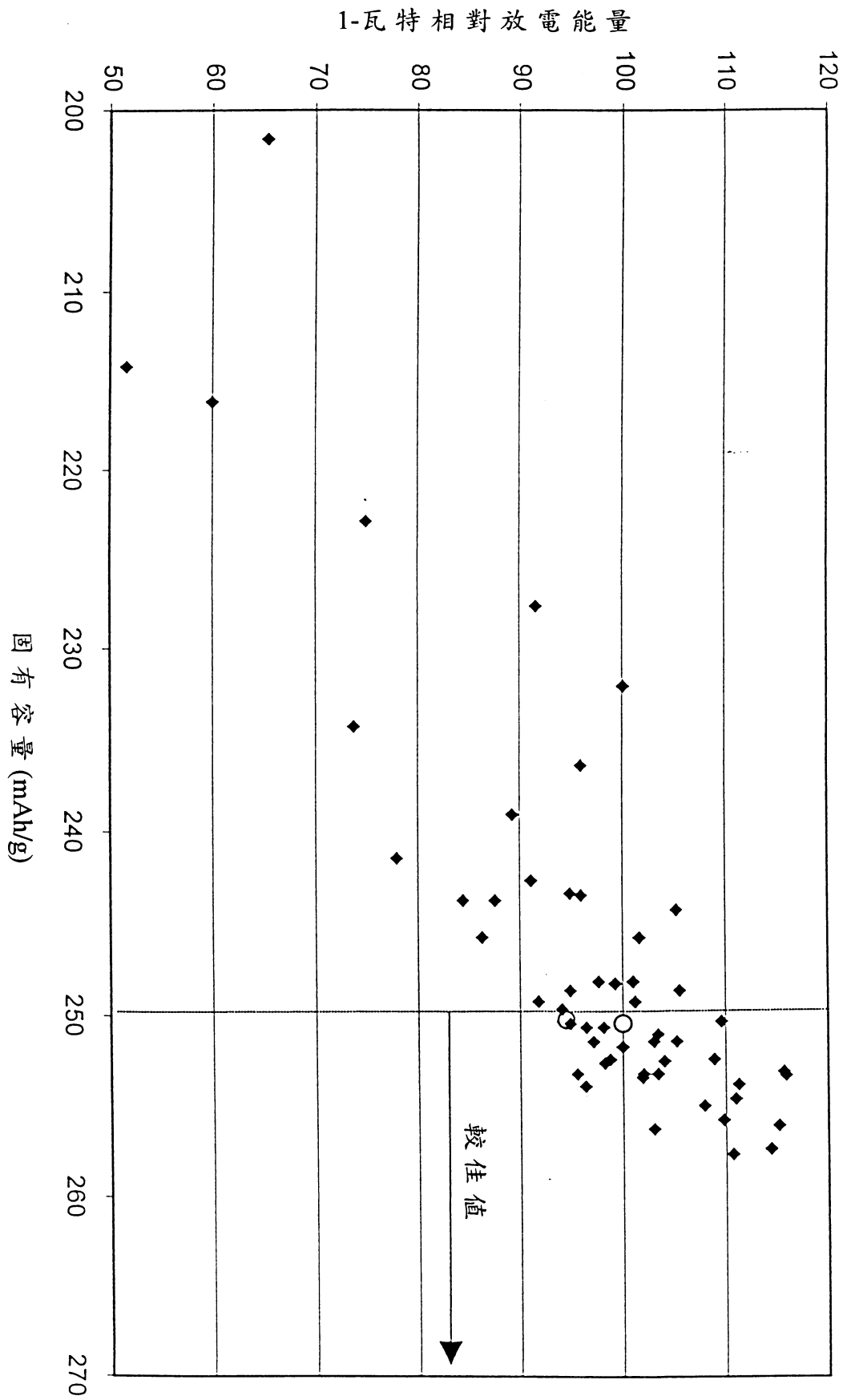


圖 6

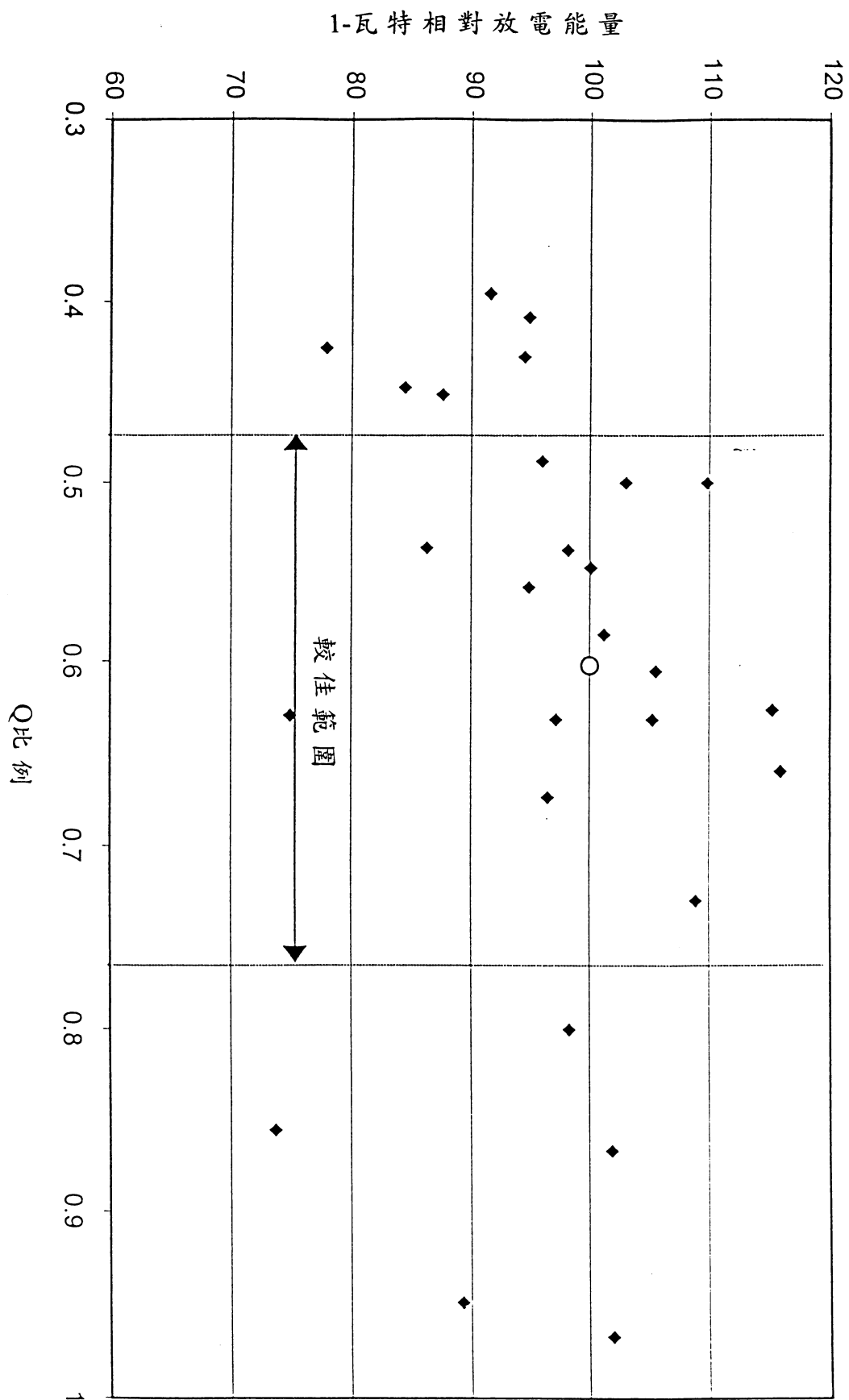


圖 7

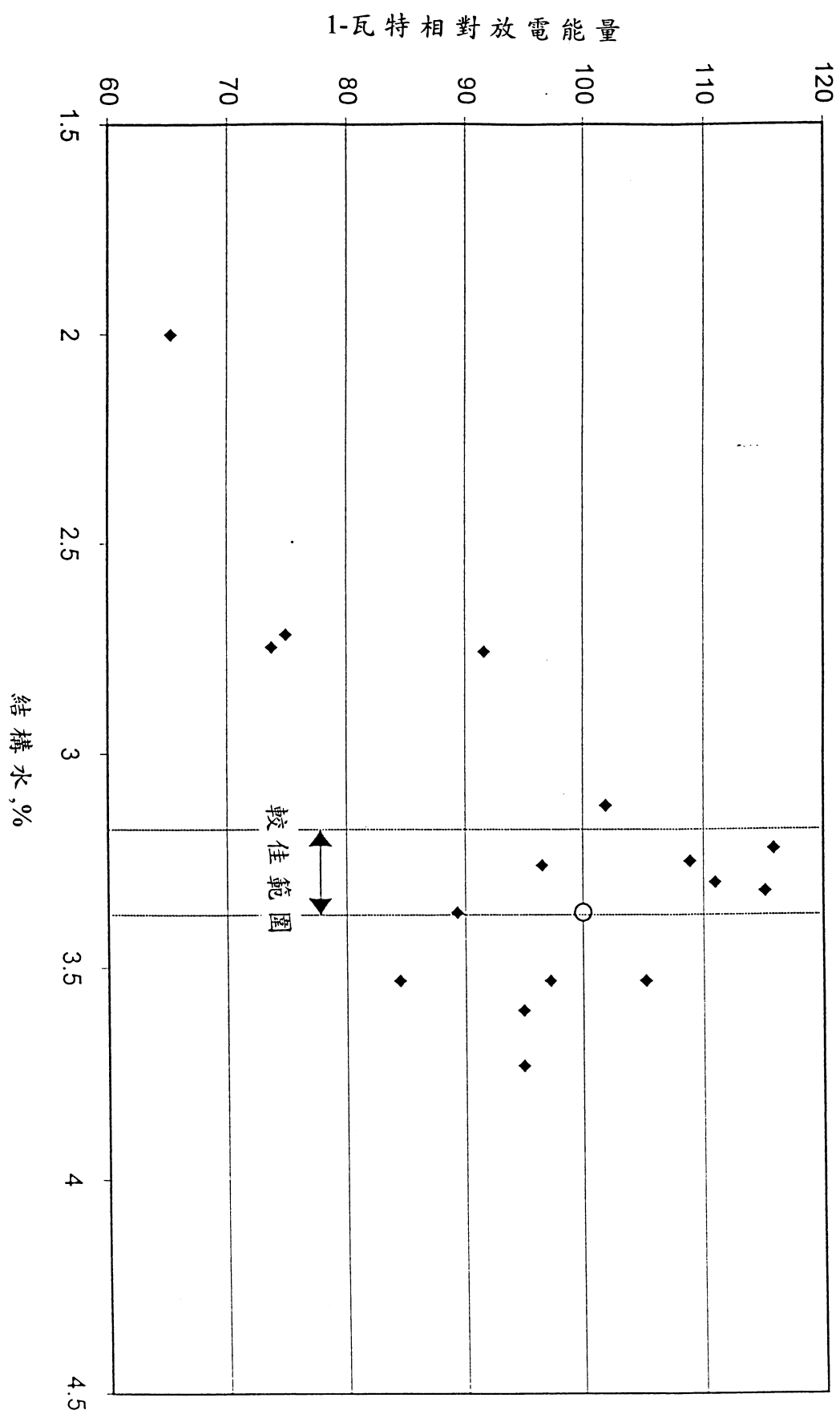


圖 8

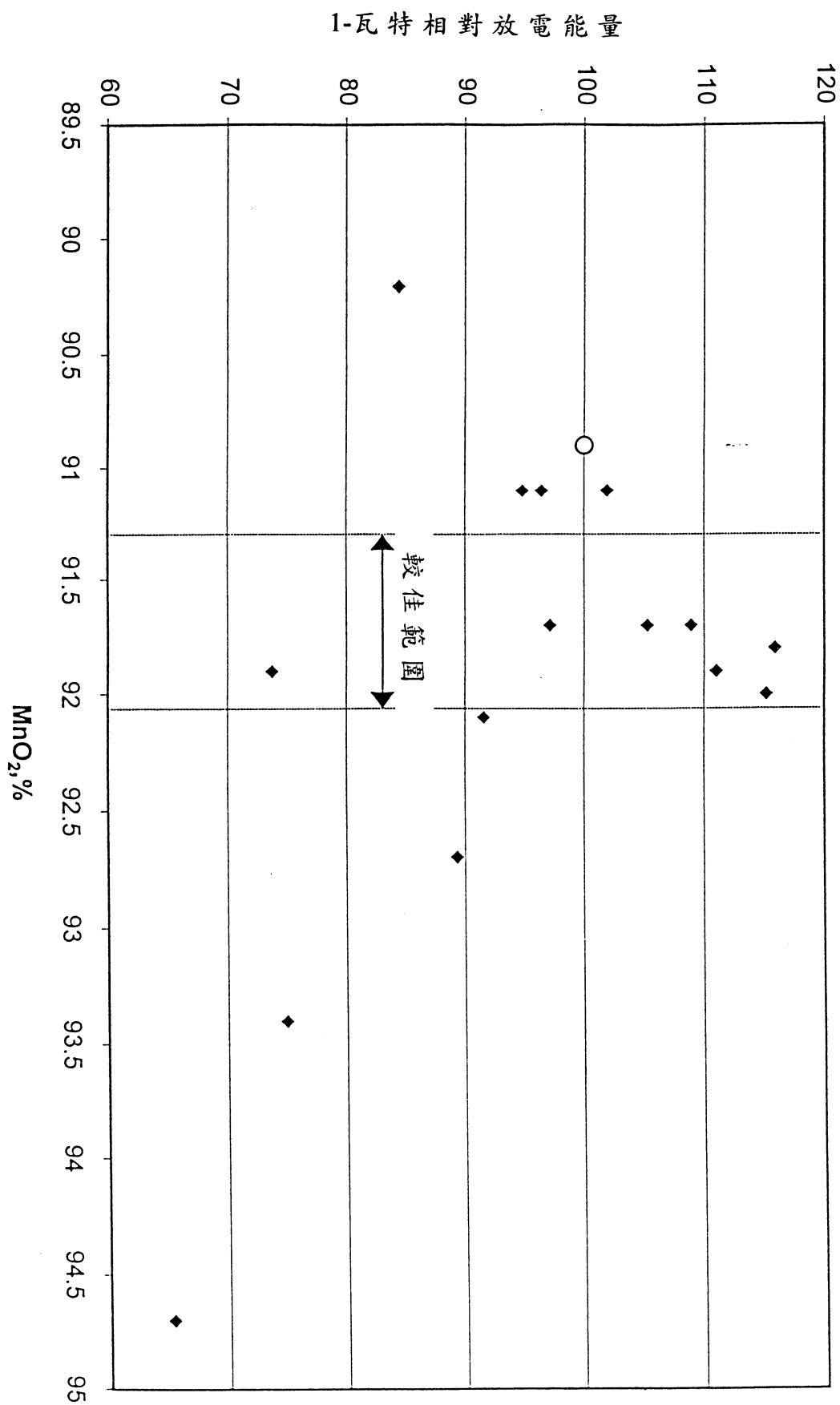


圖 9

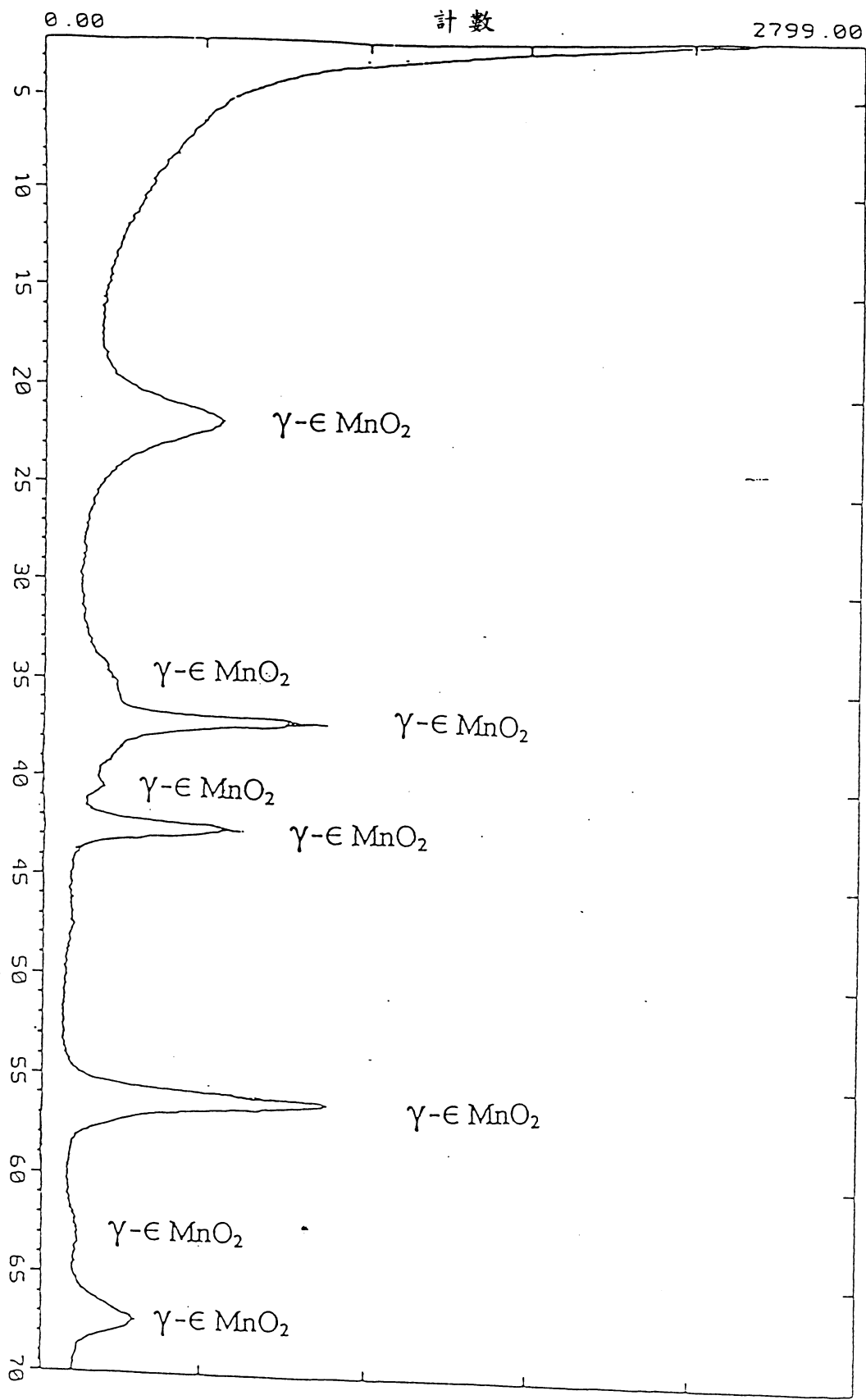


圖 10

20

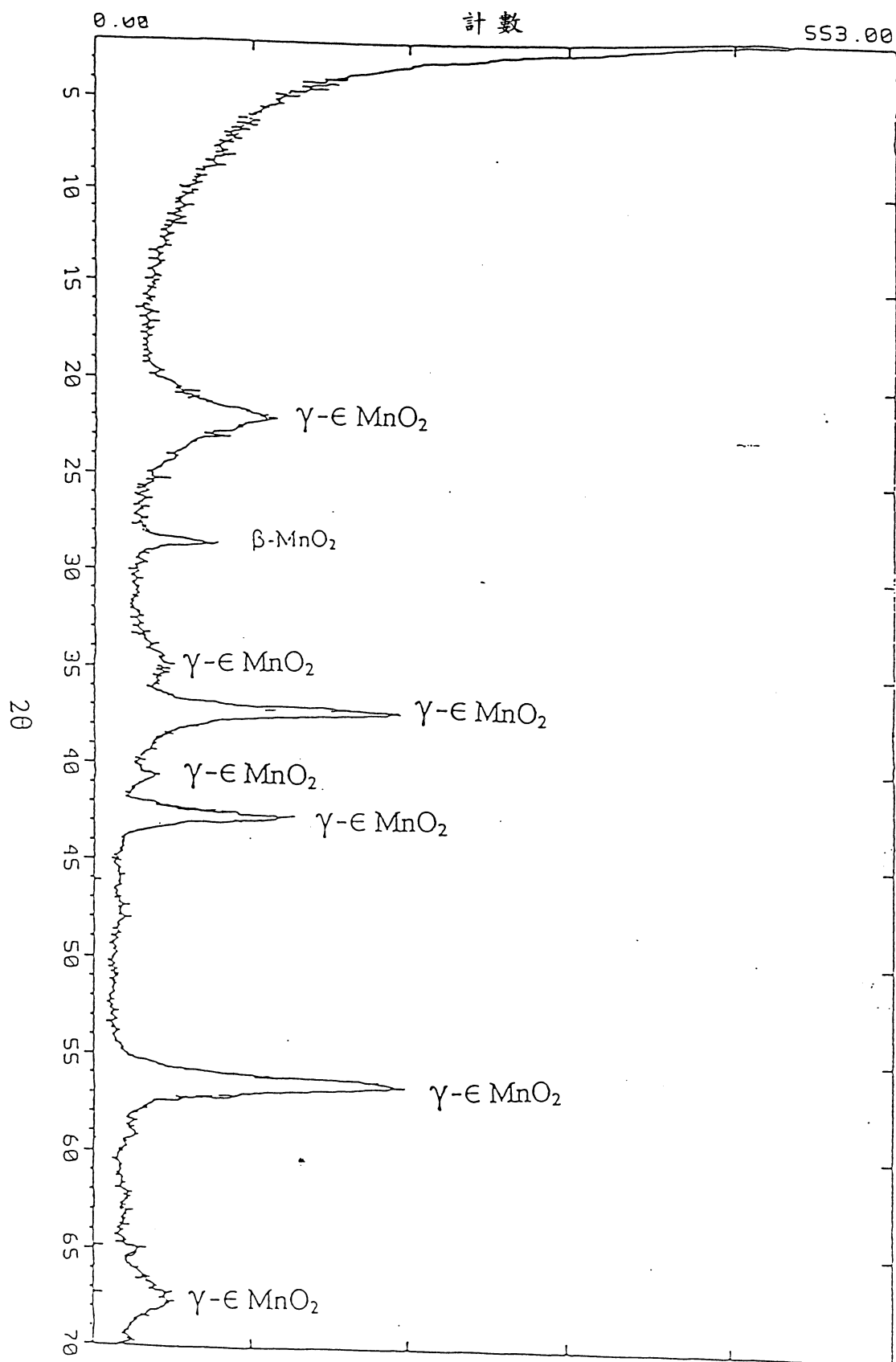


圖 11