

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/50 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805590.2

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100386908C

[22] 申请日 2003.3.5 [21] 申请号 03805590.2

[30] 优先权

[32] 2002.3.8 [33] US [31] 10/094,199

[86] 国际申请 PCT/US2003/006792 2003.3.5

[87] 国际公布 WO2003/077330 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.8

[73] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 S·M·戴维斯 W·L·鲍登

P·R·莫西斯 T·C·理查德斯

[56] 参考文献

WO9408056 A2 1994.4.14

CN 1125784 A 1996.7.3

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 任宗华

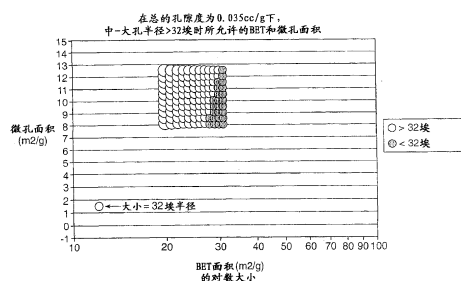
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 4 页

[54] 发明名称

用于碱性电池的改进的二氧化锰

[57] 摘要

在总的颗粒内孔隙度为约  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$  的  $\text{MnO}_2$  范围内,同时具有微孔表面积为约  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ ,所需地约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$ ,和 BET 表面积为约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$  的粒状  $\text{MnO}_2$ ,当在电化学电池,尤其碱性电池中用作阴极活性材料时,产生提高的性能。在  $\text{MnO}_2$  内的中和大孔的平均孔隙半径(中-大孔半径)理想地大于  $32$  埃。



1. 一种具有微孔和中-大孔的二氧化锰，所述二氧化锰同时具有  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积、 $8$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积，和大于  $32$  埃的平均中-大孔半径，其中所述二氧化锰为粒状形式，所述微孔和中-大孔是颗粒内孔隙，和基于在二氧化锰内的孔隙，所述二氧化锰的总孔隙度为  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.050\text{cm}^3/\text{g}$ ，并且其中微孔是定义为直径小于或等于  $20$  埃的颗粒内孔隙，和中-大孔是定义为直径大于  $20$  埃的颗粒内孔隙。

2. 权利要求 1 的二氧化锰，其中二氧化锰颗粒的平均直径为  $1$  至  $100$  微米。

3. 权利要求 1 的二氧化锰，其中所述二氧化锰是电解二氧化锰。

4. 包含权利要求 1 的二氧化锰的电解二氧化锰产品，其中基于二氧化锰内的孔隙，总的孔隙度为  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$ 。

5. 权利要求 4 的电解二氧化锰产品，其中基于二氧化锰内的孔隙，总的孔隙度为  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$ 。

## 用于碱性电池的改进的二氧化锰

本发明涉及改进的更活泼形式的二氧化锰，其在电化学电池，尤其碱性电池中用作阴极活性材料。

在包括大容量电池、碱性电池和锂电池在内的商业电池中，二氧化锰常用作阴极活性材料。电池级二氧化锰来源于天然存在的二氧化锰(NMD)和合成生产的二氧化锰。合成二氧化锰基本上分成两类：电解二氧化锰(EMD)和化学二氧化锰(CMD)。NMD 由于其高杂质含量导致不可能在碱性电池或锂电池中使用。

在  $\text{Zn/MnO}_2$  碱性电池或锂电池中，EMD(电解二氧化锰)已成为二氧化锰的优选形式。可由硫酸锰和硫酸的水浴直接电解制造 EMD(电解二氧化锰)。EMD 是高纯度、高密度的  $\gamma$ -二氧化锰，它可理想地作为电化学电池，尤其  $\text{Zn/MnO}_2$  碱性电池、 $\text{Zn-C}$  和  $\text{Li/MnO}_2$  电池中的阴极材料。在电解工艺过程中， $\gamma$ -EMD 直接沉积在浸渍在电解浴内的阳极上。典型地由钛、铅、铅合金或石墨制造阳极。从阳极中取出 EMD，压碎、粉碎、在水中洗涤，通过用稀  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  或  $\text{LiOH}$  洗涤来中和，并在旋转干燥器内干燥。然后 EMD 产品可在碱性电池，典型地  $\text{Zn/MnO}_2$  碱性电池中用作阴极活性材料。通常热处理 EMD 产品，以便在将它用于锂电池内之前，除去残留的水。制造 EMD 的常规电解工艺及其性能的说明出现在由 Karl V. Kordesch, Marcel Dekker, Inc. New York 编辑的 Batteries 的 Vol, 1 (1974) p.433-488 中。通常在约 80 至 98℃ 的温度下，进行生产  $\text{MnO}_2$  的常规电解工艺。

M. Mauthoor, A. W. Bryson, 和 F. K. Crudwell, Progress in Batteries & Battery Materials, Vol. 16 (1997), pp.105-110 中公开了制造二氧化锰(EMD)的电解方法。在 90 至 108℃ 的温度下进行电解。尽管 Mauthoor 报道了在 95℃ 至 108℃ 下通过水解  $\text{MnSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$

的水浴合成的  $\text{MnO}_2$  的放电容量, 比在  $95^\circ\text{C}$  下生产的  $\text{MnO}_2$  材料的放电容量高约 9%, 但在  $100^\circ\text{C}$ 、 $105^\circ\text{C}$  和  $108^\circ\text{C}$  的电解温度下生产的三种  $\text{MnO}_2$  产品当中不具有显著的差别。实际上, 随着 Mauthoor 将电解温度从  $105^\circ\text{C}$  增加到  $108^\circ\text{C}$ , 在电解产品内  $\text{MnO}_2$  的百分数和  $\text{MnO}_2$  产品的放电容量均略微下降。因此, 没有尝试或考虑过在高于  $108^\circ\text{C}$  下的电解。

M. Ghaemi, Z. Biglari 和 L. Binder, *Journal of Power Sources*, Vol. 102 (2001) pp.29-34 公开了在制造二氧化锰(EMD)的过程中电解浴温度变化的影响。具体地研究了当在可充电碱性电池中使用 EMD 时, EMD 产品的性能。电解浴温度在  $60^\circ\text{C}$  至  $120^\circ\text{C}$  的范围内变化。该数据与可充电电池的性能有关, 但没有特别地关于在原电池中 EMD 性能的数据。此外, 当测试可充电电池时, 与常规的浴温, 例如  $80-98^\circ\text{C}$  相比, 采用在较高电解浴温度, 例如  $115-120^\circ\text{C}$  下生产的 EMD 的阴极, 第一周期的性能数据没有显示出任何改进。

在工业 EMD 的生产中, 通常在  $94^\circ\text{C}$  至  $97^\circ\text{C}$  的温度下, 和在 2 至  $10\text{A}/\text{ft}^2$ , 和更典型地 4 至  $10\text{A}/\text{ft}^2$  的阳极表面积的电流量密度下进行电解。典型地使用钛阳极和石墨或铜阴极。增加电流量密度倾向于增加  $\text{MnO}_2$  的比表面积(SSA)。当在常规温度下进行电解和电流量密度的增加超出正常限度时,  $\text{MnO}_2$  产品的比表面积(SSA)倾向于增加到在  $18-45\text{m}^2/\text{g}$  的所需范围以外(大于)的程度。因此, 在常规温度下, 在没有负面影响产品质量的情况下, 非常难以增加电流量密度和沉积速度到高于约  $10-11\text{A}/\text{ft}^2$  ( $108-119\text{A}/\text{m}^2$ ) 的程度。

另外, 在常规的温度和电解质组合物条件下, 在大于  $10\text{A}/\text{ft}^2$  ( $108\text{A}/\text{m}^2$ ) 的电流量密度下, 在可能比 1.5-3 周的正常电镀周期短的一段时间之后, 倾向于发生钛阳极的钝化。电流量密度越高, 例如  $12\text{A}/\text{ft}^2$  ( $130\text{A}/\text{m}^2$ ), 而不是  $10\text{A}/\text{ft}^2$  ( $108\text{A}/\text{m}^2$ ), 则这种钝化越有可能发生。钝化牵涉在钛表面上绝缘氧化物膜的形成, 从而导致阳极的操作电压增加。一旦开始, 则问题自身会加速并很快导致电压陡增, 电压陡增超出了电源的容量, 接着电流损失, 最终导致电镀工

艺的完全和不可逆的停工。由于钝化,许多阳极常常同时出现故障。当这发生时,必须取出阳极,除去沉积的 EMD,和阳极在返回使用之前,必须表面处理,以除去坚韧的氧化物膜。这是高度破坏性且昂贵的问题。在商业环境下,要非常仔细地避免阳极钝化,和除了考虑 EMD 的质量以外,在设定电流密度低于接近钝化边缘时的电流密度以下保持安全限度。

V. K. Nartey、L. Binder 和 A. Huber, *Journal of Power Sources*, Vol. 87 (2000), p.205-211 公开了制造  $\text{MnO}_2$  的电解工艺,其中电解浴掺有  $\text{TiOSO}_4$ 。在碱性可充电电池中使用  $\text{MnO}_2$ 。该参考文献在第 210 页第 1 栏述及用  $\text{TiOSO}_4$  掺杂的  $\text{MnO}_2$ (表 7 中称为  $\text{M}_2$ ),尽管具有高的比表面积,但在起始的放电周期内表现较差(即类似于原电池、不可充电电池)。当该浴用  $\text{TiO}_2$  掺杂时,  $\text{MnO}_2$  产品(表 7 中称为  $\text{M}_1$ )在起始放电周期内表现良好,但表现仍不如对照的  $\text{MnO}_2$ (商业级 EMD Tosoh GH-S)好。对于 Huber 等所述的试验来说,电解浴维持在  $98^\circ\text{C}$  的常规温度下,和基于阳极表面积,在  $6\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $5.57\text{A}/\text{ft}^2$ )的常规电流密度下进行。

常规的电池级二氧化锰不具有真正的化学计量分子式  $\text{MnO}_2$ ,但用分子式  $\text{MnO}_x$  来表示更好,其中  $x$  典型地为约 1.92-1.96,这相当于锰的价态为约 3.84 至 3.92。常规的 EMD 可典型地具有  $x$  为约 1.95 或 1.96 的价态,这相当于锰的价态分别为 3.90 和 3.92。除了锰(Mn)和氧(O)之外,常规的电解二氧化锰(EMD)在晶格内还含有一定量的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子和  $\text{H}^+$  离子(质子)。当加热到高于约  $110^\circ\text{C}$  时,晶格质子与氧结合,并以  $\text{H}_2\text{O}$  的形式释放。常规的 EMD 还具有约 4.4 至  $4.6\text{g}/\text{cm}^3$  的真实密度。

多年来, CMD 已被经济地工业生产,但这种工业化学工艺尽管得到高纯度  $\text{MnO}_2$ ,但得不到与 EMD 密度相当的  $\text{MnO}_2$ 。结果尤其对于碱性电池和锂电池来说, EMD 成为电池级  $\text{MnO}_2$  最广泛使用的形式,这是因为,在这种应用中,最理想地使用高密度  $\text{MnO}_2$ ,以增加这些电池的容量。然而,在 EMD 的常规制造过程中,在没

有负面影响密度的情况下,已难以显著改变重要性能,如表面积和活性。

美国专利 2956860(Welsh)公开了通过使用  $\text{MnSO}_4$  和碱金属氯酸盐,优选  $\text{NaClO}_3$  的反应混合物,制造电池级  $\text{MnO}_2$  的化学工艺。该工艺在本领域被称为制造化学二氧化锰(CMD)的“Sedema 工艺”。在固体  $\text{MnO}_2$  颗粒存在下进行反应,其中所述固体  $\text{MnO}_2$  颗粒充当催化剂以及由  $\text{MnSO}_4$  和碱金属氯酸盐反应形成的  $\text{MnO}_2$  的沉积用成核位点。当反应进行时,所形成  $\text{MnO}_2$  的沉淀到,和甚至进入到  $\text{MnO}_2$  基质颗粒内。来自 Sedema 工艺的所得  $\text{MnO}_2$  产品具有光滑表面的球形颗粒形式。然而,该  $\text{MnO}_2$  不具有与在 EMD 中获得的一样高的密度。通过控制与碱金属氯酸盐的反应速度不能获得显著较高密度的  $\text{MnO}_2$  产品。此外,根据该参考文献披露的工艺生产的  $\text{MnO}_2$  不可能容易地沉积在除二氧化锰以外的基质上。若使用可供替代的基质或不使用基质,则在形成过程中  $\text{MnO}_2$  产品作为轻的松软产品沉淀析出。

K. Yamamura 等的文章(“A New Chemical Manganese Dioxide for Dry Batteries”, Progress in Batteries & Battery Materials, Vol. 10 (1991) p.56-75)公开了制造  $\gamma\text{-MnO}_2$  的另一工艺。被称为“CELLMAX”(CMD-U)工艺的该工艺牵涉纯化的晶体  $\text{MnSO}_4$  的特殊处理,以生产电化学活性的高密度  $\gamma\text{-MnO}_2$ 。该产品具有类似于电解二氧化锰(EMD)的表面积和颗粒外观,但其孔径、堆积密度和粒度分布不同。该工艺由浸提锰矿、结晶、调节 pH、压缩和粉碎步骤组成。在该工艺中,纯化由锰矿中提取的硫酸锰溶液,在最佳条件下结晶,并在非常高的温度下焙烧。在高温下,用氧气将产物  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  氧化成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。使  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  进行酸处理,得到  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,依次将其压缩,得到高密度。尽管报道了高密度  $\gamma\text{-MnO}_2$  产品,但该工艺的缺点是,牵涉许多反应和处理步骤,这要求仔细的控制且实施昂贵。

对制造更适合于高功率应用的原碱性电池具有增加的商业需

求。现代的电子器件如移动电话、数字相机、玩具、闪存装置、遥控玩具、摄像机和高强度灯是这种高功率应用的实例。这种器件要求高的功率，例如 AA 电池可要求传输约 0.5 至 2 瓦特的高功率，这相当于约 0.5 至 2 安培，更通常地约 0.5 至 1.5 安培的耗用电流速度。因此，希望提供可靠地增加常规原碱性电池，尤其在高功率应用中使用的电池的有效使用寿命的方式，且在中或低功率应用中没有负面影响电池性能。

因此希望生产改进形式的二氧化锰，它延长电化学电池，尤其碱性电池的有效使用寿命，其中所述电池拟用于大范围的正常使用，其中包括高功率应用。

#### 定义

二氧化锰颗粒可看作是由  $\text{MnO}_2$  微晶的聚集体形成。在 EMD 情况下，微晶是  $\gamma$  相  $\text{MnO}_2$  晶体( $\gamma$  相  $\text{MnO}_2$  晶体认为来自于软锰矿和斜方锰矿两相的共生)。该微晶是聚集成  $\text{MnO}_2$  颗粒的特殊微结构。微晶典型地为约 50 至 200 埃长。因此在每一颗粒内部的微晶之间(颗粒内孔隙度)以及在  $\text{MnO}_2$  颗粒本身之间(颗粒间孔隙度)具有空隙体积。可容易地通过粉碎来控制  $\text{MnO}_2$  颗粒的平均粒度。典型地粉碎电池级  $\text{MnO}_2$  到约 1 至 100 微米，所需地约 10 至 50 微米，典型地约 35 微米的平均粒度。应当注意，常规  $\text{MnO}_2$  颗粒的总表面积(BET 面积,  $\text{m}^2/\text{g}$ )典型地大于内部的 99%。因此，粉碎到不同粒度通常对 BET 表面( $\text{m}^2/\text{g}$ )具有很少的影响。

因此通过微晶来定义固体  $\text{MnO}_2$  材料。每一  $\text{MnO}_2$  颗粒占据由  $\text{MnO}_2$  颗粒的外部边界所定义的总体积。单个  $\text{MnO}_2$  颗粒的总体积由在颗粒内部的  $\text{MnO}_2$  微晶的体积和内部颗粒的孔隙，也就是单个微晶之间的孔隙的体积组成。已知每一微晶在其中具有非常微细的结晶隧道(2-4 埃宽)，所述结晶隧道认为是晶体结构的一部分，而不是颗粒内部孔隙的一部分。另外，在  $\text{MnO}_2$  颗粒之间具有孔隙体积。这被称为颗粒间孔隙度。

$\text{MnO}_2$  粉末样品的堆积密度(表观密度)定义为样品重量除以其

总的表观体积。表观体积包括微晶体积和孔隙体积，而孔隙体积包括颗粒间孔隙以及颗粒内孔隙。摇实过的(tapped)堆积(表观)密度是表观密度的量度，其中首先将  $\text{MnO}_2$  粉末放置在量桶内并向下摇实确定的次数。用作阴极活性材料的 EMD 粉末的摇实过的堆积密度典型地为约 2.2 至  $2.6\text{gm/cm}^3$ 。

颗粒内孔隙，亦即，在单个  $\text{MnO}_2$  颗粒以内的孔隙，可分成三种，亦即，微孔、中孔和大孔。此处所使用的后面的这些术语应当认为是在每一颗粒以内的开孔，亦即具有一些氮气可接近路径的开孔，其中氮气来自与颗粒外部的环境相通的孔隙内部。在每一  $\text{MnO}_2$  颗粒以内可具有作为闭孔而俘获(trap)的某一小百分数的孔隙体积。不可能通过常规方法来测量这种闭孔，和通常认为闭孔是  $\text{MnO}_2$  物质的真实体积的一部分。因此，术语  $\text{MnO}_2$  样品或颗粒的真实体积是包括闭孔在内的  $\text{MnO}_2$  微晶的体积。此处所指的颗粒内孔隙(微孔和中孔)或全部颗粒内的孔隙度应当理解为在此处所述的各种测试方法，例如 BET(Brunauer, Emmett, Teller)、BJH(Barrett, Joyner, Halenda)和 deBoer“t”方法中使用的氮气可到达的在  $\text{MnO}_2$  颗粒内的开孔。

此处所报道的和在文献中常规地报道的总的颗粒内孔隙度( $\text{cm}^3/\text{g}$ )，定义为总的颗粒内孔隙(在  $\text{MnO}_2$  颗粒内的微孔、中孔和大孔)除以  $\text{MnO}_2$  样品的重量。

此处所指的微孔定义为直径小于或等于 20 埃的颗粒内孔隙。此处所指的中孔定义为直径为约 20 至 500 埃的颗粒内孔隙。此处所指的大孔定义为直径高于约 500 埃的颗粒内孔隙。此处和在权利要求中使用的术语中-大孔应当指构成  $\text{MnO}_2$  内全部中孔和大孔的颗粒内孔隙，其中中孔和大孔(中-大孔)的孔径大于微孔的孔径。亦即，此处所定义的中-大孔是直径大于 20 埃的颗粒内孔隙，而微孔是直径小于或等于 20 埃的颗粒内孔隙。可根据例如在教科书“Adsorption by Powders and Porous Solids”，F. Rouquerol, J. Rouquerol & K. Sing, Academic Press, 1999, ISBN 0-12-598920-2,

pgs. 174-176 和 222-224 中, 以及在“Quantachrome Manual for the Autosorb Multistation Gas Sorption System”, Quantachrome Corp., Boynton Beach, Florida, pgs. II-13 - II-16 中所述的 deBoer“t”方法, 测量微孔表面积和微孔体积。可通过 Barrett, Joyner, Halenda 解吸方法(BJH 解吸方法)测量总的颗粒内孔隙体积(在颗粒以内的微孔、中孔和大孔)。该方法例如描述于前一参考文献第 199 和 444 页以及在 Quantachrome Manual for the Autosorb Multistation Gas Sorption System, Quantachrome Corp., Boynton Beach, Florida, pgs. II-10 - II-12 中。可由根据 ASTM 标准试验方法 D4820-99 中进行的公知 BET(Brunauer, Emmett, Teller)方法, 获得  $\text{MnO}_2$  颗粒的 BET 表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )。

此处所使用的术语 BET 表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )应当指通过气体(氮气和/或其它气体)孔隙计得到的颗粒表面积的标准测量, 这是本领域公知的。BET 表面积测量在  $\text{MnO}_2$  颗粒的外表面上的总表面积以及当采用气体吸收和解吸时可获得的在颗粒内部的开孔所定义的那部分表面积。根据 ASTM 标准试验方法 D4820-99 进行在此处所报道的 BET 表面积的测定。可在真空下, 典型地在真空下, 在  $150^\circ\text{C}$  的温度下, 在仪器如由 Quantachrome Co. 制造的 Quantachrome Degasser 中使  $\text{MnO}_2$  粉末排气 7 小时。可根据所吸收的氮气和/或使用多点 BET 方程式, 使用由仪器制造商提供的软件, 计算 BET 表面积, 从而测定 BET 表面积。

$\text{MnO}_2$  的真实晶体密度, 即真实 EMD 或 CMD 微晶的密度为约  $4.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。术语  $\text{MnO}_2$  粉末样品的真实密度(或骨架密度)是样品重量除以真实体积( $\text{MnO}_2$  微晶与闭孔的体积)。CMD 的真实密度典型地为约  $4.6$  至  $4.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。EMD 的真实密度典型地为约  $4.4$  至  $4.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。CMD 的颗粒密度典型地为约  $3.0\text{g}/\text{cm}^3$  和在电化学电池中使用的 EMD 的颗粒密度为约  $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。平均颗粒密度是样品重量除以颗粒的真实体积, 亦即, 微晶和颗粒内部的全部颗粒内孔(微孔、中孔和大孔)的体积。也就是说, 颗粒密度不包括颗粒间孔隙度(在颗粒之

间的孔隙)。

BET 表面积为 20 至  $40\text{m}^2/\text{g}$ ，和微孔表面积为 0 至  $7.3\text{m}^2/\text{g}$  的粒状 EMD 目前是可商购的。文献没有报道同时具有大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$  微孔表面积以及小于  $31\text{m}^2/\text{g}$ ，例如  $20\text{-}31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积的 EMD。这与总的颗粒内孔隙度(在每克  $\text{MnO}_2$  颗粒内的总孔隙体积)无关。EMD 的颗粒内总孔隙体积典型地为  $0.04$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 。

在本发明的主要方面中，已确定了在总的颗粒内孔隙度为约  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ ，理想地约  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.05\text{cm}^3/\text{g}$  的  $\text{MnO}_2$  范围内，同时具有大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ ，理想地约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  微孔表面积以及约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积的粒状  $\text{MnO}_2$ ，当在电化学电池中，尤其在碱性电池中用作阴极活性材料时，将产生提高的性能。已确定了当  $\text{MnO}_2$  同时具有上述参数时，在  $\text{MnO}_2$  颗粒内的中-大孔的平均半径较大，亦即大于 32 埃是理想的，这根据基于圆柱体孔的几何形状来计算。此处所使用的术语“平均”除非另有说明，应当指算术平均。认为这促进水和电解质氢氧根( $\text{OH}^-$ )离子的优良离子传导。较高中-大孔的平均半径以及高的微孔表面积有助于实现本发明  $\text{MnO}_2$  作为碱性电池内的阴极活性材料的优良性能。

在特定的方面中，二氧化锰同时具有约  $20$  至  $28\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积和  $8$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积，和大于约 32 埃的平均中-大孔半径，以及基于二氧化锰内的孔隙，总的孔隙度为约  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$ 。

在另一特定的方面中，二氧化锰同时具有约  $20$  至  $30\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积和  $8$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积，和大于约 32 埃的平均中-大孔半径，以及基于二氧化锰内的孔隙，总的孔隙度为约  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$ 。

在另一特定的方面中，二氧化锰同时具有约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积和  $8$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积，和大于约 32 埃的平均中-大孔半径，以及基于二氧化锰内的孔隙，总的孔隙度为约  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.050\text{cm}^3/\text{g}$ 。

相对于碱性电池,以下将解释使用同时具有大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ , 理想地约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积和约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积的  $\text{MnO}_2$  阴极活性材料的优良电池性能: 在单个  $\text{MnO}_2$  颗粒内部的微孔(微孔表面积大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ )决定或大大地促进了高电压、高速度和高容量电池性能的实现。这是由于在微孔内存在高含量表面水和键合质子( $\text{H}^+$ 离子)所致。理论上,在单个  $\text{MnO}_2$  颗粒内的中孔和大孔决定了水和氢氧根( $\text{OH}^-$ )离子传导出入  $\text{MnO}_2$  颗粒并决定了这些物质传导穿过总的阴极厚度。(在 AA 电池内典型的阴极厚度为约  $2.2\text{mm}$ )。理论上,中-大孔的平均半径应当足够大,理想地大于  $32$  埃,以允许水与氢氧根( $\text{OH}^-$ )离子以最高速度的扩散和电迁移穿过阴极,而这反过来维持高速度的电化学反应。

本发明的  $\text{MnO}_2$  可以 EMD 形式(电化学二氧化锰)制造。应当理解,一旦确定了 BET 表面积(BET 方法)和微孔表面积(通过 deBoer“t”方法来测量)与总的颗粒内孔隙体积(通过 BJH 解吸方法来测量),则可估计平均中-大孔半径。可假设圆柱体形状孔隙模型来计算平均中-大孔半径(在此处的实施例中列出了中-大孔的平均半径的样品计算)。

当在正常的操作条件下,本发明的  $\text{MnO}_2$  在电化学电池中,尤其在  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  碱性电池用作阴极活性材料时,可实现优良的放电性能。当本发明的  $\text{MnO}_2$ (EMD)在  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  碱性电池中,尤其在高功率应用中,例如对于 AA 碱性电池,在约  $0.5$  至  $1.5$  安培的耗用电流下,或在约  $0.5$  至  $1.5$  瓦特的功率输出下使用时,可实现提高的性能。例如,当本发明的  $\text{MnO}_2$  在  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  AA 碱性电池用作阴极活性材料时,可在连续的  $1$  安培耗用电流到  $1.1$  伏的截止电压下实现约  $500$ - $680$  毫安-小时的优良电容。当本发明的 EMD 在  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  AA 碱性电池用作阴极活性材料时,可在连续的  $1$  安培耗用电流到  $0.9$  伏的截止电压下实现约  $1200$ - $1500$  毫安-小时的优良电容。

#### 附图的简要说明

图 1 是在  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔隙度下,粒状  $\text{MnO}_2$  所提供的 BET

总表面积和微孔表面积的图表。

图 2 是在  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔隙度下, 粒状  $\text{MnO}_2$  所提供的 BET 总表面积和微孔表面积的图表。

图 3 是在  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔隙度下, 粒状  $\text{MnO}_2$  所提供的 BET 总表面积和微孔表面积的图表。

图 4 是在  $0.050\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔隙度下, 粒状  $\text{MnO}_2$  所提供的 BET 总表面积和微孔表面积的图表。

### 实施例 1

下述实施例阐述在粒状二氧化锰样品内平均中-大孔孔径  $R$  的计算方法。应当理解, 此处所引证的所有参数是关于在二氧化锰颗粒内的性能, 也就是颗粒内性能。此处不关心颗粒间性能, 例如颗粒之间的空隙体积(颗粒间孔隙度)。

已确定获得粒状二氧化锰, 优选平均中-大孔半径大于 32 埃 ( $32 \times 10^{-10}$  米) 的粒状电解二氧化锰(EMD)以及总的颗粒内孔隙度为约  $0.035$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$  的粒状二氧化锰是所需的。这与平均粒度无关。

由于可直接测量在  $\text{MnO}_2$  颗粒样品内的中-大孔的平均半径, 所以列出了其中可由可获得的表面积和孔隙体积的测量来计算中-大孔的平均半径。具体地, 在粒状  $\text{MnO}_2$  的给定样品内, 一旦确定 BET 总表面积( $\text{cm}^2/\text{g}$ ); 总的颗粒内孔隙体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ ); 微孔表面积( $\text{cm}^2/\text{g}$ ); 和微孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), 则可计算中-大孔的平均半径。可通过此处引证的常规 BET(Brauner, Emmett 和 Teller)方法确定总表面积( $\text{cm}^2/\text{g}$ )。可由 BJH(Barret, Joyner 和 Halenda)累积解吸体积法确定总的颗粒内孔隙体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )。可由 deBoer“t”微孔表面积测定方法确定微孔表面积( $\text{cm}^2/\text{g}$ )。可由 deBoer“t”微孔表面积测定方法确定微孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )。

然后可如下计算中-大孔的平均半径。

假设所有孔隙的形状为圆柱形。这是在计算这一类中所使用的常规简化假设。因此, 若所有孔隙是具有相同直径的圆柱形的话, 则平均孔隙半径是得到中-大孔的全部计算孔隙体积的半径, 这与实

验一致。

那么，中-大孔的面积= $n(2\pi RL)$

其中：

$n$  是在 1g 粒状  $MnO_2$  样品内的中-大孔圆柱体的数量；

$R$  是中-大孔圆柱体的平均半径；

$L$  是中-大孔圆柱体的平均长度。

假设以 1g  $MnO_2$  样品为基础，

则：

中-大孔的体积=总的孔隙体积-微孔体积= $n(\pi R^2 L)$

中-大孔的面积=BET 总表面积-微孔表面积= $n(2\pi RL)$

前述两个方程式相除：

中-大孔的体积/中-大孔的面积= $R/2$

因此，

$R = 2 \times \text{中-大孔的体积} / \text{中-大孔的面积}$

$R = 2 \times [\text{总的孔隙体积} - \text{微孔体积}] / [\text{总表面积} - \text{微孔表面积}]$

因此，一旦确定了总的孔隙体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )；微孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )；BET 总表面积( $\text{cm}^2/\text{g}$ )；和微孔表面积( $\text{cm}^2/\text{g}$ )，则可计算平均中-大孔的半径， $R$ (以  $\text{cm}$  为单位表示)。如上所述地，这四个参数可通过上述引证的 BET(Brauner, Emmett 和 Teller)、BJH(Barrett, Joyner 和 Halenda)和 deBoer“t”法来测量(备注：1 $\text{cm}=10^8$  埃)

#### 附图的讨论

图 1 示出了对于在总的颗粒内孔隙度为  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  的样品来说，为了获得大于 32 埃的所需平均的中-大孔半径，对粒状  $MnO_2$  样品同时要求的微孔表面积和 BET 总表面积的范围。通过实施例 1 中列出的方法计算平均的中-大孔半径。其中隐含的是通过氮气吸收/解吸的 deBoer“t”法测量或计算的微孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )。(如实施例 1 中所示，为了计算平均的中-大孔半径，微孔体积连同总的颗粒内孔隙体积、BET 总表面积和微孔表面积是所需的参数之一)。根据氮气吸收数据的 deBoer 处理，可得出微孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )= $0.00050473 \times$

微孔表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )。

图 1 示出了在总的颗粒内孔隙度为  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  时,微孔表面积范围应当为约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$ ,同时 BET 总表面积为约  $20$  至  $28\text{m}^2/\text{g}$ 。以对数大小列出了 BET 总表面。图 1 所示的未填充圆环全部具有大于 32 埃的平均中-大孔半径。图 1 所示的最大未填充圆环具有比 32 埃大得多的平均中-大孔半径。按比例画出圆环,其中在该附图的左手下方角落示出了代表 32 埃半径的圆环的尺寸。

图 2 示出了对于在总的颗粒内孔隙度为  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$  的样品来说,为了获得大于 32 埃的所需平均的中-大孔半径,对粒状  $\text{MnO}_2$  样品同时要求的微孔表面积和 BET 总表面积的范围。通过实施例 1 中列出的方法计算平均的中-大孔半径。

图 2 示出了在总的颗粒内孔隙度为  $0.040\text{cm}^3/\text{g}$  时,微孔表面积范围应当为约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$ ,同时 BET 总表面积为约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$ 。(图 2 所示的未填充圆环全部具有大于 32 埃的平均中-大孔半径。)

图 3 示出了对于在总的颗粒内孔隙度为  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$  的样品来说,为了获得大于 32 埃的所需平均的中-大孔半径,对粒状  $\text{MnO}_2$  样品同时要求的微孔表面积和 BET 总表面积的范围。通过实施例 1 中列出的方法计算平均的中-大孔半径。

图 3 示出了在总的颗粒内孔隙度为  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$  时,微孔表面积范围应当为约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$ ,同时 BET 总表面积为约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$ 。(图 3 所示的未填充圆环全部具有大于 32 埃的平均中-大孔半径。)

图 4 示出了对于在总的颗粒内孔隙度为  $0.050\text{cm}^3/\text{g}$  的样品来说,为了获得大于 32 埃的所需平均的中-大孔半径,对粒状  $\text{MnO}_2$  样品同时要求的微孔表面积和 BET 总表面积的范围。通过实施例 1 中列出的方法计算平均的中-大孔半径。

图 4 示出了在总的颗粒内孔隙度为  $0.050\text{cm}^3/\text{g}$  时,微孔表面积范围应当为约  $8.0$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$ ,同时 BET 总表面积为约  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$ 。(图 4 所示的未填充圆环全部具有大于 32 埃的平均中-大孔半径。)

在图 2 和 3 中,示出了商业 EMD 材料和实验样品(根据本发明

的 ER 样品)的数量。表 1 给出了这些材料的 BET 面积、微孔表面积、颗粒内体积、微孔体积和所计算的中-大孔半径。

表 1

申请人的实验与已有的商业电池级二氧化锰的性能比较<sup>1</sup>

| IC#或<br>其它 ID | 样品<br>名称              | BET 面<br>积(m <sup>2</sup> /g) | 微孔面<br>积(m <sup>2</sup> /g) | 微孔体<br>积(cc/g) | 颗粒内体<br>积(cc/g) | 中-大孔<br>半径(埃) |
|---------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|---------------|
| EXP1          | EMD EXP1              | 26.74                         | 10.355                      | 0.005226       | 0.03716         | 38.98         |
| EXP2          | EMD EXP2              | 27.73                         | 8.27                        | 0.004174       | 0.038           | 34.76         |
| A             | EMD KM Trona D        | 31.98                         | 7.25                        | 0.003659       | 0.0413          | 30.44         |
| B             | EMD KM HP             | 23.31                         | 7.22                        | 0.003644       | 0.0343          | 38.11         |
| C             | EMD Tosoh GHPT        | 25.64                         | 0                           | 0              | 0.0423          | 33.00         |
| D             | EMD Tosoh HHP         | 40.87                         | 8.83                        | 0.004457       | 0.0516          | 29.43         |
| E             | EMD Chemetals         | 37.09                         | 8.69                        | 0.004386       | 0.0438          | 27.76         |
| F             | EMD Mitsui            | 30.37                         | 4.063                       | 0.002051       | 0.04528         | 32.87         |
|               | 10 EMD KM Trona       | 48.87                         | 8                           | 0.004038       | 0.0791          | 36.73         |
|               | D 6321                |                               |                             |                |                 |               |
|               | 8 CMD Far M           | 92.46                         | 0                           | 0              | 0.2023          | 43.76         |
|               | 22 CMD Japan 3/84     | 51.7                          | 0                           | 0              | 0.1816          | 70.25         |
| G             | EMD Delta TL C878/142 | 57.08                         | 10.52                       | 0.00531        | 0.0699          | 27.74         |
|               | 21 EMD                | 40.41                         | 4.71                        | 0.002377       | 0.1127          | 61.81         |
| H             | EMD KM Low            | 45.55                         | 9.58                        | 0.004835       | 0.0567          | 28.84         |
|               | Na 9864               |                               |                             |                |                 |               |
|               | 12 CMD Synth          | 95.35                         | 0                           | 0              | 0.1764          | 37.00         |
|               | MnO <sub>2</sub> MHV  |                               |                             |                |                 |               |
| I             | EMD KM Trona D Feb 02 | 26.98                         | 5.456                       | 0.002754       | 0.03876         | 34.92         |
| J             | Xiangtan A Feb 02     | 34.94                         | 6.026                       | 0.003042       | 0.04988         | 32.40         |
| K             | Xiangtan B Feb 02     | 43.92                         | 11.54                       | 0.005825       | 0.04877         | 26.53         |
|               |                       |                               |                             | 平均→            | 0.0750          |               |
|               |                       |                               |                             | 中值→            | 0.0499          |               |

备注: 1. 此处申请人制造的实验电池级  $\text{MnO}_2$  报道为实验样品 EXP1 和 EXP2. 各种已有的电池级  $\text{MnO}_2$  样品用字母 A-I 或数字表示。用数字表示的那些样品是参考材料, 称为“IC 样品”(国际普通样品)。IC 样品由商业 EMD 和 CMD 的世界各供应商处得到, 且具有由国际电池协会(IBA)团体给予的样品编号。其余是典型的商业 CMD 和 EMD 材料。

所有商业样品落在本发明所要求保护的 BET 面积和微孔表面积以外, 亦即没有一种商业材料同时拥有  $20\text{-}31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 面积和大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积。尽管商业材料显示出从  $0.034\text{cm}^3/\text{g}$  到  $0.200\text{cm}^3/\text{g}$  的宽范围的孔隙体积, 但这与它们在哪一图表上显示无关, 因为它不改变 BET 或微孔数值。为了方便起见, 我们已在该图表上示出了颗粒内孔隙体积为  $0.040$  至  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$  的这些。对于所有其它颗粒内孔隙体积大于  $0.045\text{cm}^3/\text{g}$  的情况来说, 该图片没有变化, 这是因为仅仅开放的圆环看起来超出  $20\text{-}31\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 面积和  $8.0\text{-}13.0\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积所限定的范围内的点。本发明的实验样品 EXP1 和 EXP2 完全落在该范围以内, 即 BET 面积为  $20\text{-}31\text{m}^2/\text{g}$ , 且同时微孔表面积大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

|      | <u>BET 面积(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</u> | <u>微孔表面积(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</u> |
|------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| EXP1 | 26.7                                            | 10.36                                          |
| EXP2 | 28.2                                            | 8.70                                           |

甚至对于高性能的公认重要的商业 EMD 材料, 样品 B=KMHP(Kerr McGee High Power EMD)也落在所要求保护的范  
围以外, 它的微孔表面积小于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

|      |      |     |
|------|------|-----|
| KMHP | 23.3 | 7.2 |
|------|------|-----|

为了使该材料进入到所需的范围内, 增加该样品的微孔表面积有时看起来可能是件简单的事情, 但情况完全相反。非常难以寻找 EMD 的电解沉积条件, 所述条件可能单向地调节任何一个参数, 如微孔表面积, 且没有影响其它关键参数如 BET 面积和总的颗粒

内孔隙度。

因此，人们可能试图增加电流密度，以获得微孔表面积的增加。但增加电流密度的公知结果是，BET 面积的快速增加。当 BET 面积增加时，所计算的平均中-大孔半径将下降，一直到它落到低于 32 埃的极限，而 32 埃是在  $\text{MnO}_2$  颗粒内良好的离子和水传输所要求的。

对于具有低的颗粒内体积，即颗粒内体积=0.0036cc/g 的  $\text{MnO}_2$  材料，如 KMHP EMD(样品 B)来说，这尤其是事实。在此情况下，根据图 1，我们可看出，对于约  $7.2\text{m}^2/\text{g}$  的微孔表面积来说，BET 面积的上限为小于  $28\text{m}^2/\text{g}$ 。因此，KM HP 材料已经接近于该上限，和通过增加电流密度来增加微孔表面积的任何尝试所冒的危险是超过所需的 BET 界限。

我们已发现，沉积 BET 面积为  $20\text{-}31\text{m}^2/\text{g}$ ，且同时微孔表面积大于  $8.0\text{m}^2/\text{g}$ ，以及  $0.030\text{-}0.060\text{cm}^3/\text{g}$  的合理颗粒内孔隙度的 EMD 的优选条件是，在  $>110^\circ\text{C}$  的温度和超过大气压的压力下操作沉积，正如在我们较早的专利申请，Docket: DCL1857/M-49352/19/01 BDJ 中所述。这一条件(温度  $>110^\circ\text{C}$ )单独不足以保证获得在所需 BET 和微孔表面积范围内的材料。除了温度以外，还必须调节电流密度和电解质的组成到它们各自的最佳值。

例如，为了生产 EMD 样品 EXP2，使用下述沉积条件：

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| 温度                         | 120.3°C               |
| 压力                         | 29.9psig              |
| $\text{MnSO}_4$ 浓度         | 0.75mol/L             |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度 | 1.04mol/L             |
| 电流密度                       | 9.38A/ft <sup>2</sup> |
| 电镀的持续时间                    | 165 小时                |
| 阳极                         | 钛，商业级，磨砂表面            |
| 阴极                         | 石墨                    |
| 已电镀的 EMD 的重量               | 1575g                 |

上述条件不是唯一的，也不是声称它们完全是最佳的；仅仅是已发现它们可生产在所需 BET 和微孔表面积范围内的材料。

在 120℃ 的相同标称温度下，在 EXP1 用电池内的平均条件是：

|                                   |                       |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 温度                                | 120.0℃                |
| 压力                                | 15.0psig              |
| MnSO <sub>4</sub> 浓度              | 0.88mol/L             |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度 | 0.63mol/L             |
| 电流密度                              | 6.19A/ft <sup>2</sup> |
| 电镀的持续时间                           | 257 小时                |
| 阳极                                | 钛，商业级，磨砂表面            |
| 阴极                                | 石墨                    |
| 已电镀的 EMD 的重量                      | 284g                  |
| 在产品内掺杂 Ti                         | 2160ppm Ti            |

应当注意，尽管在恒定组成的电解浴(持续更新的电解质)内，在大电极(83.25in<sup>2</sup>)上生产 EXP2，但在较大体积(11-12L)的静态电解质内较小电极(14.88in<sup>2</sup>)上生产 EXP1，因此，与以上引证的平均数值相比，所述静态电解质具有+/-15%的电解质组成变化。在该试验(EXP1)内，我们也已允许在引发电镀之前，使 Ti 阳极腐蚀，所述腐蚀提供该浴一定的掺杂和最终钛的沉积(即在最终的 EMD 粉末内 2160ppm 的钛)。

在这两个试验中，熟悉商业 EMD 电镀实践的那些技术人员会理解到，酸度通常高于在商业 EMD 电镀浴中使用的那些。由于担心 Ti 阳极的钝化，这些很少超过 0.5mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，在这些试验中没有观察到钝化倾向。这归因于所使用的约 120℃ 的非常高的电镀温度，这仅仅在加压电池中有可能。普通的商业实践是在 94-97℃ 的温度下，在 0.3-0.5mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的加压电池内电镀。认为高酸性是有利于生产本发明所定义的高质量 EMD，即 BET 面积范围为 20-31 和同时微孔表面积大于 8.0m<sup>2</sup>/g 的 EMD 的条件之一(除了升高的温度以外)。

以上提及的条件不是限制本发明。高于 110℃的任何温度认为是可行的，和认为理想的温度范围是高于 120℃一直到其中加压电池的结构在经济上变得无效的温度点。例如一直到 155℃和一直到 125psig。可例如在约 110℃至 180℃，优选约 115℃至 155℃，同样有利地在 120℃至 155℃的升高温度下和相应的超过大气压的蒸气-液体平衡压力下，或甚至有时在高压下理想地进行电解。在总的孔隙度为约 0.035 至 0.06cm<sup>3</sup>/g 范围内的具有 BET 表面积为约 20 至 31m<sup>2</sup>/g 和同时微孔表面积为约 8.0 至 13m<sup>2</sup>/g 的二氧化锰的上述所需性能，在如此升高的温度和超过大气压的压力下的电解操作下，可容易地实现。

样品 EXP1 和 EXP2 的优异性能阐述于表 2 和 3 中概述的性能结果中。表 2 和 3 列出了与商业 EMD，或者 100%Trona D EMD(Kerr McGee Corporation)或者 Trona D EMD 与 KMHP EMD(Kerr McGee High Power EMD)的 50/50 共混物相比，用 EXP1 和 EXP2 二氧化锰材料制造的实际可行的 AA 碱性电池的放电数据。

表 2

本发明 EMD 与商业 EMD 材料在 1 安培的连续放电  
到不同的终点电压下的性能比较

| 电池结构      | EMD 类型                 | A-小时<br>到 1.1V | A-小时<br>到 1.0V | A-小时<br>到 0.9V | A-小时<br>到 0.8V |
|-----------|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| GM826-833 | 100% Trona D           | 0.509          | 0.893          | 1.159          | 1.306          |
| GM826-833 | 本发明的<br>EXP1           | 0.686+34.8%    | 1.031+15.5%    | 1.322+14.1%    | 1.508+11.5%    |
| G42       | 50/50 Trona D<br>/KMHP | 0.423          | 0.699          | 0.913          | 1.060          |
| G42       | 本发明的<br>EXP2           | 0.521+23.2%    | 0.813+16.3%    | 1.044+14.4%    | 1.211+14.2%    |

表 3

本发明 EMD 与商业 EMD 材料在 1 安培 10 秒/分钟, 1 小时/12 小时模拟脉冲灯(photoflash)试验到不同的终点电压下的性能比较

| 电池结构 | EMD 类型                 | 脉冲到<br>1.1V | 脉冲到<br>1.0V | 脉冲到<br>0.9V | 脉冲到<br>0.8V |
|------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| G42  | 50/50 Trona D<br>/KMHP | 221         | 375         | 570         | 651         |
| G42  | 本发明的 EXP2              | 232+5.0%    | 385+2.7%    | 581+1.9%    | 665+2.2%    |

根据表 1 可看出, 在 1 安培的连续耗用电流下的增益非常显著。结构 GM 826-833 和 G42 之间的绝对性能之差归因于使用许多不同的材料和组分, 不同的组装(assembly)工具和在放电过程中在环境温度下的个体和微小差别(这两种结构的制造相隔大于 1 年)。实验 EXP1 和 EXP2 材料与在给定结构内的对照 EMD 之间的比较表明, 前者明显地优异。

根据表 2 可看出, 当根据本发明的教导制备 EMD, 即 EXP2 时, 在模拟的脉冲灯实验上也实现了小但显著的改进。对于 EXP1, 由于基于在  $14.88\text{in}^2$  电极上生产的小量 EMD 导致电池供不应求, 没有获得脉冲灯数据, 大多数所述电池在分析中被消耗, 和很少的电池在 1 安培的连续耗用电流中放电。

制备电解二氧化锰(EMD)的常规商业电解工艺通常在大气压条件和低于  $98^\circ\text{C}$ , 更典型地  $94^\circ\text{C}$  至  $97^\circ\text{C}$  之间进行。为了生产 CMD, 有时在较低温度下, 约  $85^\circ\text{C}$  至  $95^\circ\text{C}$  之间, 在大气压下进行。根据表中所列数据将观察到, 通过常规工艺生产的二氧化锰在  $0.035\text{cm}^3/\text{g}$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔隙度下, 不具有 BET 表面积和微孔表面积的结合, 申请人已确定了这种结合可导致中-大孔平均半径大于 32 埃的二氧化锰。具体地, 在附表中所报道的数据的分析表明, 现有技术的常规电池级二氧化锰, 不管通过常规电解(EMD)还是通过常规化学加工(CMD)生产的, 无一导致在  $0.035$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ , 更典型地约

0.035 至 0.05cm<sup>3</sup>/g 的总的颗粒内孔隙度范围内, 具有 BET 表面积为 20 至 31m<sup>2</sup>/g 且同时微孔表面积为约 8 至 13m<sup>2</sup>/g 的结合的二氧化锰产品。

因此认为, 现有技术没有意识到由具有在 0.035 至 0.06cm<sup>3</sup>/g, 更典型地约 0.035 至 0.05cm<sup>3</sup>/g 的总的孔隙度范围内, BET 表面积为 20 至 31m<sup>2</sup>/g 和微孔表面为约 8 至 13m<sup>2</sup>/g 的上述结合的二氧化锰, 可实现改进的碱性电池。

第二, 现有技术没有集中在改变商业电解的操作条件到显著较高的温度和压力下, 以便生产在碱性电池内显示出更好性能的电解二氧化锰(EMD)。通过化学加工生产 CMD, 这也是事实。特别地, 电池级二氧化锰的商业生产商由于关心附加的成本导致可能不愿在升高的温度和压力条件下操作电解或化学工艺。相反, 例如据共同委托的申请序列 No.09/788754(2001 年 2 月 20 日申请)中报道, 在约 115℃至 155℃的升高温度和超过大气压的蒸气-液体平衡或接近平衡的条件下生产 EMD 的电解操作, 可具有一些所需的加工优点。这可补偿附加的生产成本。例如, 这种升高的温度条件提供在显著较高的电流密度下进行电解(基于总的阳极表面)。据在这一悬而未决的申请中报道, 在这一升高的温度下, 优选在 115℃至 155℃和超过大气压的压力下进行的生产 EMD 的电解, 允许使用 12.5 至 37A/ft<sup>2</sup>(135 至 400A/m<sup>2</sup>), 更优选 18 至 37A/ft<sup>2</sup>(194 至 400A/m<sup>2</sup>)的较高电流密度, 基于阳极的表面积, 同时避免钛阳极的钝化, 所述钛阳极的钝化典型地在非常高的电流密度下, 例如大于约 10-11A/ft<sup>2</sup>(108 至 119A/m<sup>2</sup>)下发生。基本上, 已确定了在 115℃至 155℃的温度下电解会消除钛阳极钝化的问题(当绝缘氧化物膜在阳极上累积时发生钝化)。已发现, 当在高于 115℃, 例如约 115℃至 155℃的升高温度下进行电解时, 即使将电流密度增加到 12.5 至 37A/ft<sup>2</sup>(135 至 400A/m<sup>2</sup>)的程度, 也基本上消除了钛阳极的阳极钝化问题。当在这种操作条件下与实现更好性能的二氧化锰相结合的这种益处, 会容易地补偿在这种操作中遇到的任何附加成本。在此处

的本申请中报道了这种更好性能的电池级二氧化锰。

无论如何,由于缺少动力或动机,商业生产商没有意识到为了生产优异的电池级二氧化锰,此处申请人所报道的 BET 表面积与微孔表面积之间的相互结合(interplay)。此处列出的实验证据暗示了可获得在约  $0.035$  至  $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ , 典型地约  $0.035$  至  $0.05\text{cm}^3/\text{g}$  的总的颗粒内孔隙度范围内,具有 BET 表面积为  $20$  至  $31\text{m}^2/\text{g}$  且同时微孔表面积为约  $8$  至  $13\text{m}^2/\text{g}$  的优选二氧化锰产品。若在以上引证的升高温度和超过大气压的压力条件下进行电解的条件过程中制造二氧化锰,则可更容易地获得它。

尽管根据通过 BJH(Barrett, Joyner 和 Halenda)解吸孔隙体积方法测量的颗粒内孔隙度,通过 deBoer“t”方法测量的微孔体积,通过 BET(Brunauer, Emmet, Teller)方法测量的总表面积,和通过 deBoer“t”方法测量的微孔表面积,在此处列出了优选孔隙度配合(coordinates)的图表和说明,但本领域和具有孔隙学知识的熟练技术人员会理解,描述孔隙度和表面积的许多其它可能的实验和理论方式是可能的。每一方法和理论有时导致不同的数值,但在所有情况下,对于给定的材料来说,可确立一套相同的范围。因此,有可能使用 MP(Mikhail, Brunauer 和 Bodor)方法、DH(Dollimore 和 Heal)方法、DR(Dubinin 和 Radushkevich)方法、DA(Dubinin 和 Astakhov)方法、HK(Horvath 和 Kawazoe)方法或 SF(Saito-Foley)方法,开发多套平行的颗粒内孔隙度、微孔体积、总表面积和微孔表面积的数值。

具有测量总表面积和微孔表面积的许多额外技术,例如 DFT(密度功能理论)方法。

所有前述方法和理论基于气体吸收实验。测量孔隙度的其它方法也是已有的。

可通过水银注入独立地测量较大的中-大孔的孔隙体积(仅仅)。

另外,可根据通过测量骨架密度(通过各种比重方法如氦、煤油或水比重法来测量)和测量所谓的包封(envelope)密度(通过未知多

孔样品在压缩的固体介质如氧化硅或石墨粉末内的位移来测量)的结合数据来测量总的颗粒内孔隙体积。

因此,许多可能的结合是可能的,每一种结合得到一套平行的 BET 面积和微孔表面积作为总的颗粒内孔隙度函数的优选数值。没有单一的一套孔隙理论固有地好于另一套。我们已发现, BET 方法、 deBoer“t”方法和 BJH 解吸孔隙体积对于定义这三个参数的优选数值来说是足够的,但可同样合适地使用孔隙理论的任何其它的结合。在每一情况下,这些极限的绝对数值会不同,但当根据合适的方法来测量时,它们是有效的。

因此,不打算限制本发明到具体的实施例,而是通过权利要求书及其等价内容来反映它的范围。

图1

在总的孔隙度为0.035cc/g下，  
中-大孔半径>32埃时所允许的BET和微孔面积

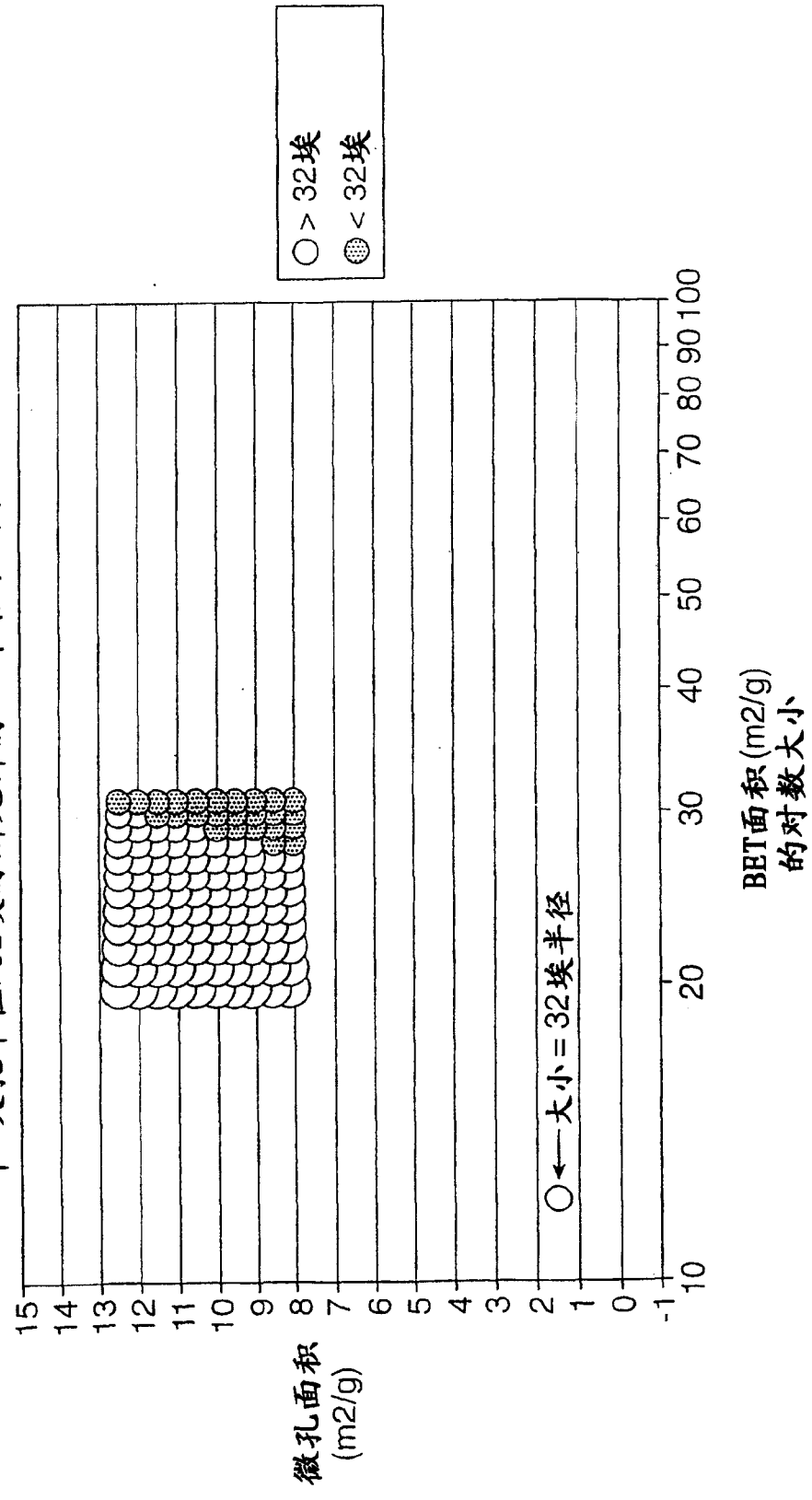


图 2

在总的孔隙度为0.040cc/g下，  
中-大孔半径>32埃时所允许的BET和微孔面积

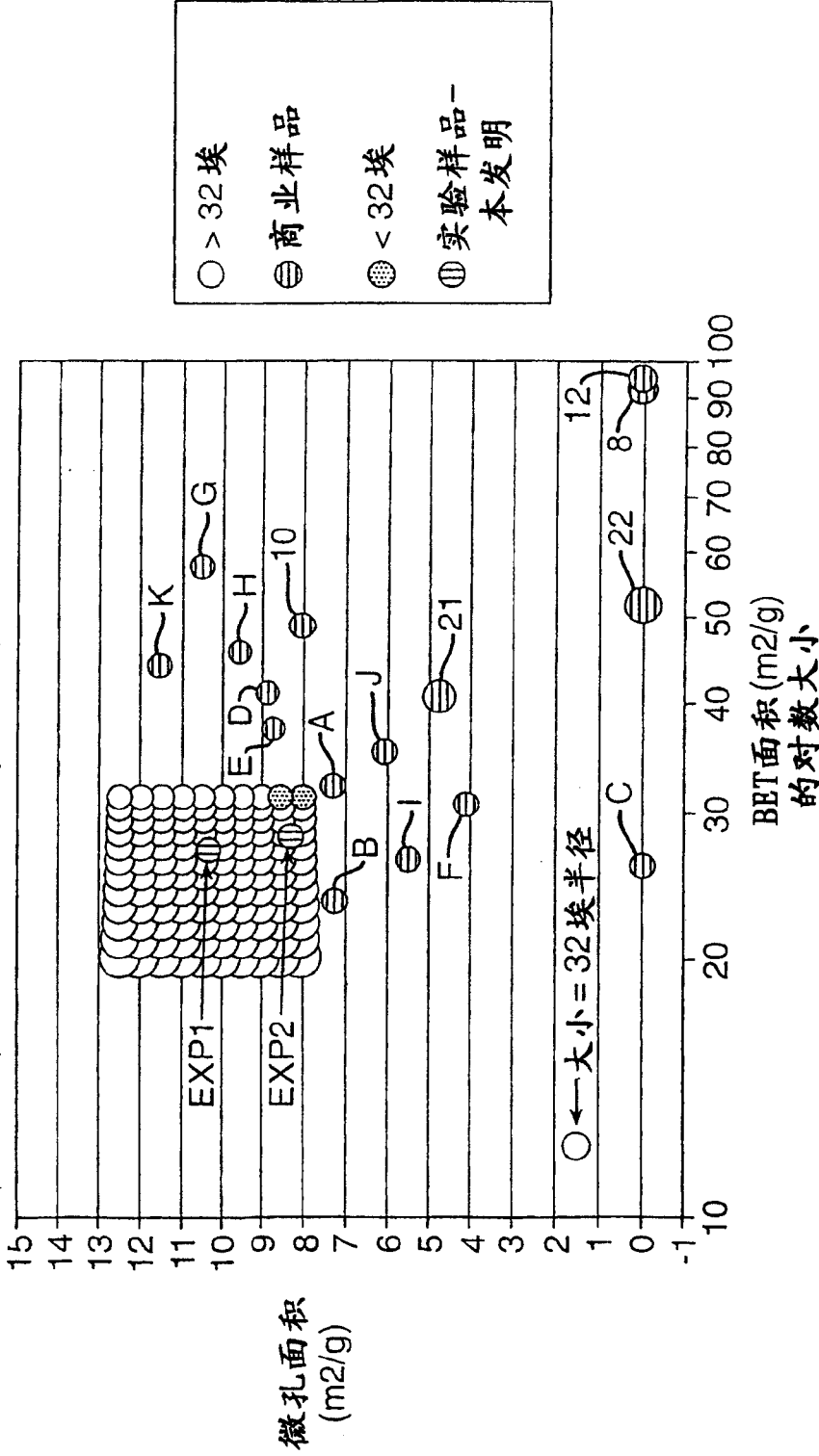


图3

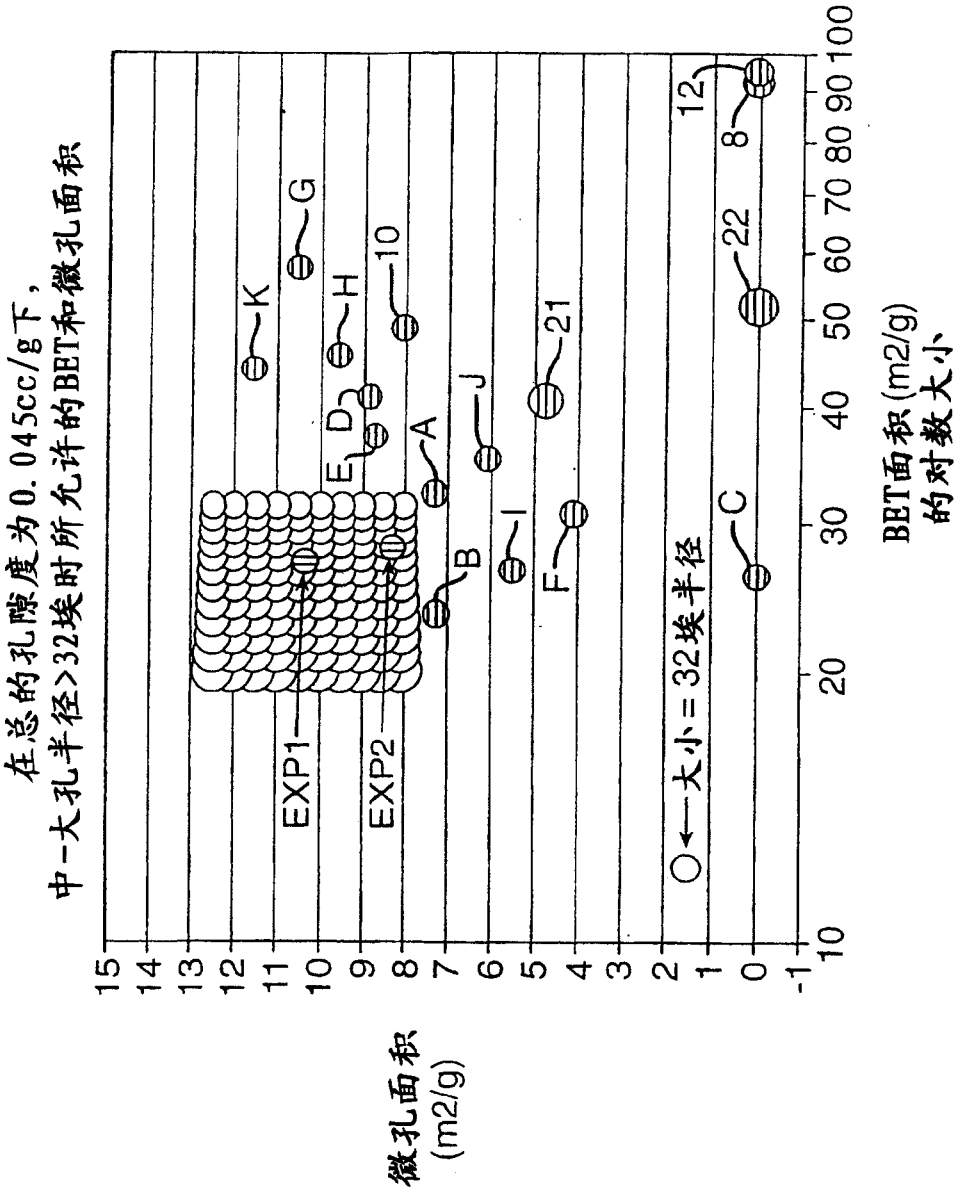


图 4

在总的孔隙度为0.050cc/g下，  
中-大孔半径>32埃时所允许的BET和微孔面积

