

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶
H01M 10/36

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98125614.7

[43]公开日 1999 年 12 月 15 日

[11]公开号 CN 1238569A

[22]申请日 98.12.18 [21]申请号 98125614.7
[30]优先权
[32]98.6.10 [33]KR [31]21413/98
[71]申请人 株式会社华仁电池
地址 韩国京畿道
共同申请人 金思钦
[72]发明人 吴承模 金思钦

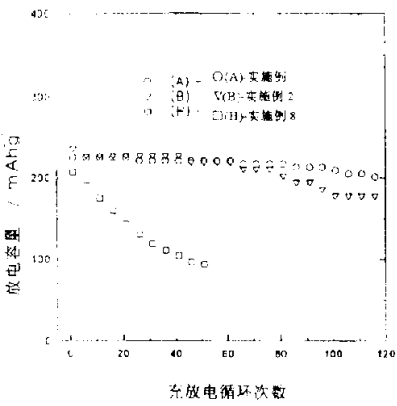
[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 添上锰盐(Ⅱ)和碳粉的硫酸锌(Ⅱ)水溶液
可充电电池

[57]摘要

为解决以硫酸锌水溶液为电解质二氧化锰—锌可充电电池的阳极的锰量减少,电极的表面构造恶化,阴极电着特性恶化,过电压增加等问题,本发明首先在电极材料以及/或电解质里添上锰(Ⅱ)盐采用碳粉为锌阴极的添加剂,控制 锌阴极的过电压增加而减少气体发生,帮助锌的电着和溶解得均均匀匀而提高 锌阴极的可逆性。总之,本发明的电池的电池容量与可逆性极为优秀。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种可充电电池，由阳极、阴极以及电解质组成，阳极材料是二氧化锰与电气传导性导电材的混合物，阴极材料是锌或锌合金，电解质是从约 0.5 M 到约 3 M 浓度的硫酸锌水溶液，其中阳极材料、阴极材料以及电解质之中添加有锰(II)盐。

2. 如权利要求1所述的可充电电池，上述锰(II)盐是由硫酸锰(MnSO_4)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、醋酸锰($\text{Mn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$)、氯化锰(MnCl_2)、溴化锰(MnBr_2)以及过氯酸锰($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$)组成的群之中选择一种或两种以上。

3. 如权利要求1或2所述的可充电电池，添于阳极材料或阴极材料的锰(II)盐占阳极材料或阴极材料总重量的约20%以下，添于电解质的锰(II)盐浓度是约2M以下并同时低于硫酸锌的浓度。

4. 如权利要求1所述的可充电电池，其中阴极材料中添加有由乙炔黑、炉法炭黑、槽法炭黑、石墨以及活性炭墨组成的群之中选择的一种或两种以上的碳粉，所添加的碳粉是添到阴极材料总重量的约15%以下。

5. 如权利要求1所述的可充电电池，其中阳极材料的电气传导性导电材是由乙炔黑、炉法炭黑、槽法炭黑、石墨以及活性炭黑组成的群之中选择的一种或两种以上的碳粉，其添加量占添到阳极材料总重量的约3%到约15%。

6. 如权利要求1或4所述的可充电电池，在阳极材料或阴极材料或者阳极材料与阴极材料中添加有由聚乙烯腈、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、聚偏(二)氟乙烯以及聚甲基丙烯酸甲酯组成的群之中选择的一种或两种以上的结合剂，所述结合剂是添到阳极材料或



阴极材料总重量的约15%以下。

7. 如权利要求2所述的可充电电池，其中所述的锰(II)为硫酸锰。

5 8. 如权利要求4或5所述的可充电电池，其中阳极材料中的碳粉是乙炔黑或炉法炭黑，阴极材料中的所述碳粉是炉法炭黑。

9. 如权利要求1所述的可充电电池，其中不仅电解质里添加有锰(II)盐，而且阳极材料以及/或阴极材料中也添加有锰(II)盐。

10

10. 如权利要求1所述的可充电电池，其中二氧化锰阳极材料以及锌粉阴极材料中均混合有碳粉，在硫酸锌的电解质里还添有硫酸锰。

15

11. 如权利要求1所述的可充电电池，其中二氧化锰阳极材料中混合有碳粉与结合剂，锌粉阴极材料中混合有碳粉和结合剂，硫酸锌电解质里添加有硫酸锰。

说明书

添上锰盐(II)和碳粉的硫酸锌(II)水溶液可充电电池

5 本发明是关于以二氧化锰 MnO_2 为阳极的材料,以锌(Zn)为阴极材料,以硫酸锌(ZnSO_4)水溶液为电解质的可充电电池,尤其为了控制随着反复充放电发生的电池容量减少,添上适当量的锰(II)盐与碳粉,这就是本发明的特点。电池作为电子/电气机器的电源,正在广泛使用,因

10 这些机器的小型化,轻量化,高性能化,携带用及个人用等最近趋势而更需要开发出既能长期使用而又省钱的可充电电池的电源。要开发而生产可充电电池的必要性,从替代一次放电后就废弃的一次电池的需要增加,进而对于节能与环境问题深刻的反省来出发。生产一次性电池的时候需要的能量等于使用那个电池而得到的能量的十倍以上。考虑这一点,本发明品能够减少严重的能量浪费,并且,考虑浪费可以再生的材料及其对环境的影响问题,可充电电池的开发能一时得到不少利益。由于

15 这些观点,正在进行着关于可充电电池尤其镍-镉电池、镍-氢电池以及 硷式二氧化锰-锌可充电电池等的研究和开发。尤其硷式可充电电池以锌为阴极材料而获得了很好的评价,这有许多优点如高能量密度(energy density)与便宜价格。不仅如此,这硷式可充电电池的需要,将会加对于毒性相当强的铅-酸蓄电池与镍-镉电池的制止的话,就更增加了。但是,以锌为阴极材料的可充电电池共同有个问题与缺点,就是阴极材料不安定而且寿命比较短。锌电极性能恶化的主要原因是由于随着反复充放电发生的在放电过程中溶解得不均匀,在重点过程中发生电着现象。再说,在放电过程中因锌电极表面状态的微小的差异而溶解的不均匀,结果是越进行放电,锌电极的表面越粗糙,终于导致锌电极构造

20 瘰。与此相反,在重点过程中,锌的电着象树枝状成长(dendritic growth),该象树枝状成长随着反复充放电朝阳极方向继续进行,透过分离膜而出,终于导致内部短路(internal short-circuit)。不仅如此,随着反复充放电从锌/锌离子(II)的平衡电位变成分极越来越大了(过电压增加),以分解电解质导致一面发生气体一面枯竭电解质。锌阴极的变型,象树枝状成长,气体的发生以及电解质的枯竭等的现象,不仅对锌阴极也对电池本身的可逆性以及安定性成为很大的威胁,必将扼制。对锌阴极添加剂需要的效果如下文所述。

25

30



第一，扼制氢的发生。

第二，扼制锌化合物的溶解。

第三，跟锌一起电着而形成硬邦邦的锌电极表面(扼制象树枝状成长)。

5 第四，为锌结实的电着形成电导性优秀的金属表面。

第五，诱导电流均匀地分布。

第六，提高锌电极的吸湿性(wettability)。

第七，提高锌电极的电子传导性。

第八，形成水溶性锌化合物与错体而减少移动度。

10 第九，提高锌电极的利用率。

第十，维持锌电极的多孔性构造。

据上述的各条，至今惯常使用的有：以某些金属与锌造成合金或者添上金属氧化物的方法，

15 也开发了在电解质里搁有一些添加剂的方法(J. Electrochem. Soc.,138,645 (1991))。不仅存在犹如上述关于锌阴极的问题，而且二氧化锰的阳极还是有由于非可逆性的限界。例如，为了得到一百次以上的充放电性能，必须控制放电容量别超过一-电子理论容量(one-electron theoretical capacity)的25%。因为一-电子放电过程的产物 MnOOH 失掉了电子化学的活性。已经使用了大多的放电容量的(完全放电，deep discharged)二氧化锰的充电(氧化)可能性，只限于初期几次，而随之容量也显著减少。这样的非可逆性，由表面电导度的损失，反应中间体或生成物内部抵抗的增加， Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 或 $\text{ZnO} \cdot \text{MnO}_3$ 的生成等某些理由所说明。据McBreen说(Electrochim. Acta,7,449 (1962))，一-电子在放电过程中破坏初期的结晶格子而生成非晶质的 MnOOH ，这在下次二-电子放电过程中还原到 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。McBreen说明，这在充电过程中因非可逆性的 Mn_3O_4 或 $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 而滞积，终于劣化整体电池性能而变成不能充电。硷式二氧化锰-锌电池作为在一次性电池市场上早已最多使用的系统，不但深得信赖而且很少诱发环境问题，比较便宜，利用丰富的材料，容易高率放电，放电性能显得十分安定。由于上述的有些优点，对这电池系统期望极为大。但有个决定性缺点，就是不是使用新构造的二氧化锰，电解质系统以及高纯度的锌，充电性能就低落。与上述内容有关联，对从来二氧化锰-锌水溶液电池系统更详细的说明如下文所述。

25

30

35 从来二氧化锰-锌水溶液电池系统

二氧化锰-锌水溶液电池系统作为从古时至今长期以来最多使用的一次性电池之一，以Le Clanche电池，氧化锌(heavy-duty)电池，硷式电池等形态出现在市面上。这是除了下述二氧化锰与锌的制造方法、纯度、添加剂以及各电解质的组成上的差别以外，利用的几乎是同一的电气化学反应。二氧化锰有优点，不仅价格很便宜也不诱发严重的环境问题。锌也有优点，跟二氧化锰一样价格很便宜，在水溶液上能量密度很大。于是，对于有着这些优点的二氧化锰-锌一次电池的研究与常用化早已引人注目很久了。从而，为了把这些电池系统改良为带着充分的可逆性与极大能量密度的可充电电池，有过许多试图，可是从目前的情况来看还没得到突飞猛进的成果。主要原因恐怕是二氧化锰的可逆性的低落，锌的腐蚀以及象树枝状的成长。关于把采用很强酸性电解质的Le Clanche电池或氯化锌电池改良为可充电电池的研究，至今还没有什么特别的成果，硷式可充电电池也还没做出优秀的结果。尤其有些课题必须要解决：第一，在硷式电解质里由于锌的腐蚀、不均匀的溶解与电着以及象树枝状成长的原因而发生的内部短路的问题。第二，因锌的腐蚀而产生的生成物，二氧化锰反应而形成非可逆的状态($\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, hetaerolite)，结果对二氧化锰的可逆性有损伤。

于是，虽然至今没特别引人注目，但对二氧化锰以及锌有优秀可逆性的硫酸锌电解质值得考虑。这个电解质，在常温电导度大概是50 mS/cm，虽然有因没硷式电解质(>400 mS/cm)大而仍然有锌将会腐蚀的问题，但在二氧化锰/锰离子(II)以及锌/锌离子(II)间电子化学氧化/还原反应的可逆性极大，从而正在进行作为新电解质的研究。至今作为电解质使用的锌盐，除了硫酸锌以外，也有氯化锌(ZnCl_2)、溴化锌(ZnBr_2)、醋酸锌($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)、过氯酸锌($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$)等，但其中硫酸锌的性能被认为最为优秀。这个事实从含有锌电着(electrodeposition)过程中争先采用的硫酸阴离子来能够推测，并且可以参酌在电解二氧化锰的生产工程中也采用硫酸阴离子。

据Shoji等发表的关于以有些种二氧化锰为阳极材料，以2M硫酸锌水溶液为电解质的新系统的实验结果(Inorg. Chim. Acta, 117, L27 (1986), J. Appl. Electrochem., 18, 521 (1988), J. Electroanal. Chem., 362, 153 (1993), Japan Patent Publication 05166540 (1993)), 作为有向上可逆性以及优秀容量的电池，富有开发的余地。Yamamoto也报告过相似的结果(Japan Patent Publication 06044975 (1994))。

并且, 据Askar等发表的实验结果, 以1M硫酸锌水溶液为电解质的
 电池(J.Power Sources,48,303 (1994)), 虽然初期容量优秀, 但仍然有因不
 完全的充电而不会再生/复原初期状态的问题, 再加上对可逆性也无所言
 及。

然而, 硫酸离子(SO_4^{2-})为人认为不仅对锌/锌离子(II)间氧化/还原反
 应, 而且对二氧化锰/锰离子(II)间反应的可逆性也有相当的效果, 从而
 能够判断硫酸锌的电解质系统对开发二氧化系统成为可充电电池影响
 得极为肯定。

但是, 据我们的判断, 我们不可以得出结论: 硫酸锌电解质的使用
 完全向上二氧化锰-锌电池系统的可逆性。Chiba等说明在二氧化锰/硫酸
 锌/锌水溶液可充电电池出现的非可逆性的原因在于由于锌的象树枝状
 成长而发生的内部短路, 并发表个结果作为这个解决办法, 就是由铅或
 铅合金替代锌阴极的基质(substrate)或基质的表面(US Patent 4,968,569
 (1990))。不过这样以改良锌阴极而解决问题的试图还没什么大的成果。
 换句话说, 这就是在使用被改良的锌阴极的时候也导致五十次充放电以
 后发生约18%到39%的容量减少。

在Shoji等的结果里可以发现只用硫酸锌组成的电解质的话, 无论
 有优秀的初期容量, 还是持续容量减少, Askar等也指责可逆性不太优
 秀。

由这些研究结果来判断, 可以发现在二氧化锰/硫酸锌/锌水溶液可
 充电电池发生非可逆性的主要原因跟二氧化锰阳极问题、尤其是不完全
 充电问题有直接关联。这样发生容量减少或不完全充电问题的主要原
 因, 首先在于反复充放电过程中, 以副反应进行的锰溶解与因此而得的
 材料损失, 其次由于在二氧化锰阳极表面生成盐基性硫酸锌水合物,
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

因锰从电池阳极材料锰氧化物中分解出来而减少电池容量的问题
 早已由许多研究者有所发表, 那些反应机构也从各个角度有所说明。
 Thackeray等发表从锰(III)状态经过不均等化反应(disproportionation)来
 所溶解(Solid State Ionics,69 ,59 (1994)), 此外Jang等也以为在高氧化电

位通过电解质或导电材的副反应进行(J. Electrochem. Soc,143,2204 (1996))。

本发明使用的硫酸锌电解质，因有优点把在二氧化锰(IV)/锰离子(II)之间的二-电子反应(2-electron reaction)可能，而促使不仅在放电过程中从固体状态的二氧化锰还原成为锰离子(II)(两个电子关于一个锰元素的反应)，也在充电过程中倒进行那个反应。然而尽管这个电解质对锰离子(II)溶解度极为大($\geq 2M$)，而假如在放电过程中因电解质而溶解的锰离子(II)在充电过程中不会完全回复为二氧化锰的话，发生阳极材料损失(以阳极材料使用的锰总量减少)与不完全充电现状，从而长眼来看不免会发生持续的容量减少。

并且，由于放电反应就是消耗电解质氢离子的反应，而在二氧化锰阳极表面上pH局部上升，因此生成盐基性硫酸锌水合物，即生成 $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$ 。

因而可以判断经过这种路途生成的盐基性水合物在电极表面的附近(电解质与电极之间的界面)蓄积而作为干扰电荷传达与物质传达的因素，成为不完全充电与减少容量的原因。但上述的盐基性硫酸锌水合物有个特定pH范围的安定领域($pH > 2.8$)，随着水溶液的pH低落它就大体上不稳定了，而盐基性硫酸锌水合物所溶解或这个生长所扼制。为了正确判断是否有盐基性硫酸锌水合物生成，根据Bear等方法(Aust.J. Chem., 40,539 (1987))，合成盐基性硫酸锌水合物(三-水合物，四-水合物，五-水合物)而比较与此。

如上述，我们可以充分地知道除了有关二氧化锰阳极的问题以外，锌阴极的变形，象树枝状成长，过电压的增加以及随之发生的气体问题也直接影响电池性能的劣化。与Chiba等指责一样，以在锌阴极基质或基质表面使用铅或铅合金而有所扼制容量减少，从这个事实来看，也有随着锌阴极的象树枝状成长而发生的问题。然而由于为了减少锌电极的过电压与扼制气体的发生而把铅作为添加剂而添在锌里早已广泛为人所知，而不能把Chiba等得出的结果单纯当做是从扼制锌的象树枝状成长的效果来的。综观Chiba等的结果，也能知把铅作为硫酸锌电解质系统的锌电极添加剂而使用是难以获得特别的效果的。总而言之，假如把硫酸锌水溶液作为二氧化锰-锌可充电电池的电解质而使用的话，因以

下四个原因而随着反复充放电而发生容量减少。

第一，因不完全的充电或其他副反应而使二氧化锰阳极的锰含量减少。

5 第二，因生成盐基性硫酸锌水合物而电极表面构造恶化，以干扰离子以及物质的自由出入，导致不容易电极反应。

第三，因锌阴极的象树枝状成长或不均匀的电着而发生内部短路，终于长期的可逆性低落。

第四，因锌阴极过电压增加而促进电解质分解反应与气体发生。

10

因而，本发明的目的首先在于对广泛使用的由二氧化锰为阳极材料，以锌(Zn)为阴极材料的水溶液可充电电池，扼制在锌与二氧化锰电极上发生的问题，最终目的在于开发电极以及使电解质系统有长期的充放电安定性以及可逆性。更详而言之，在于对可充电电池，就是以由导电材及结合剂组成的混合物构成阳极，以由锌金属粉、添加剂以及结合剂组成的混合物或锌金属作为阴极，以电解质使用硫酸锌(ZnSO_4)水溶液的可充电电池，确立有下述特点的电池系统；为了扼制随着反复充放电而电池容量减少，在电解质以及/或电极里添上适当量的锰(II)盐，在锌阴极里添上碳粉。

15

20

为了不仅达到上述的目的而且开发有上述特点的可充电电池，本发明如下述制备由阳极、阴极以及电解质组成的可充电电池。阳极、阴极以及电解质是电池的最基本构成材料，此外分离膜(separator)等有些附随的构成材料可以包括在内。

25

以阳极材料使用的二氧化锰能包括(例如)天然二氧化锰、化学合成的二氧化锰、电解二氧化锰以及用其他办法获得的化学量论的(stoichiometric)或非化学量论的(nonstoichiometric)整个二氧化锰。换句话说，作为电池阳极材料使用或为人所知的所有二氧化锰可以适用。阳极材料除了二氧化锰，跟含有电气传导性的导电材以及结合剂一起制成混合物来使用更理想。导电材以阳极材料总重量3%到15%添上，使用选自自由乙炔黑、热法炭黑(thermal black)、炉法炭黑、槽法炭黑、石墨(graphite)以及活性碳黑(activated carbon)组成的群之中的一种以上的碳粉。其中乙炔黑或炉法炭黑最理想。在导电材的添加量减少到约3%(wt)以上的场合，电气传导性低落而恐怕有问题发生过电压，相反在约15%(wt)以上

30

35

的场合，也会有每单位体积能源密度减少的问题，因导电材而副反应深化。是否添上结合剂按选择会决定，大体上以阳极材料总重量之约15%以下添上。作为结合剂使用的是能维持或提高二氧化锰、导电材以及电流集电体间的结合力的高分子物质，例如聚乙烯醇(PVA)，聚氯乙烯(PVC)，聚乙烯腈(PAN)，polyethylene oxide(PEO)，聚四氟乙烯(PTFE)，聚偏(二)氟乙烯(PVDF)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成的群之中起码选择的一种以上的混合物/共聚合体。在结合剂添加量极为少的场合，恐怕会发生电极结合力低落的问题，相反在约15%以上的场合，也有电极的加工性与多孔性低落的问题。

以阴极材料使用的锌以金属薄(foil, sheet)状态使用或如同二氧化锰阳极的场合一样，以金属粉跟添加剂及结合剂混合在一起使用。为了造成广大表面积的锌阴极，粉状态比金属薄更理想。锌金属的纯度越高越有利，也可以使用为特定目的选中的金属合金。在锌阴极可以添上盐，例如硫酸锌、硫酸锰以及/或碳粉。硫酸锌、硫酸锰等这种盐以气孔成形剂(pore former)发挥作用而诱导锌的溶解与电着在锌阴极表面以及内部均可以进行。碳粉在锌粉之间造成传导途径而提高电子传导性，在电着以及溶解的过程中以核(seed)作用而维持锌阴极均匀形态。从而，碳粉跟锌粉以及结合剂混合在一起，在电极里分散得均均匀匀很重要。

添于阴极材料的结合剂的量以及种类跟上述添于阳极材料的结合剂大体同一，凭电池或电极形态可以省略结合剂，也可由纤维素、淀粉等其他材料替代。将经过这种途径得到的混合物形式的阳极以及阴极材料各各压塑成形为颗粒或者用印刷(screen printing)等方法成形为薄膜，然后与电流集电体结合来使用。此外，跟电解质以及胶化剂(gelling agent)等混合在一起成胶态也可以使用。这些混合物电极材料的制造方法、构成成份、组成以及成形方法，考虑到电池的形态与特点而可以有所选择。本发明不相比各方法上的长短，而且上述可选择的事项并非限定本发明的目的以及范围。

硫酸锌水溶液作为电解质使用，而不是只添上硫酸锌。这时作为溶媒使用超纯水最合适，硫酸锌的纯度越高越有利，大体上是99%以上的最理想。硫酸锌的浓度是从约0.5M到约3M的比较合适，从约1M到约2.5M的更理想。这些硫酸锌电解质有几个优点。第一，制造以及使用容易。第二，以水为溶媒而相当稳定。还有个优点，因电气传导度优秀而

提高电池的充放电性能。

然而，把硫酸锌水溶液以电解质使用于二氧化锰-锌可充电电池的话，如同上述一样，因下述四个原因而发生随着反复充放电容量显著减少的问题。

第一，因不完全的充电或其他副反应而使二氧化锰阳极的锰含量减少。

第二，因生成盐基性硫酸锌水合物而使电极表面构造恶化，以干扰离子以及物质的自由出入，导致不容易电极反应。

第三，因锌阴极的象树枝状成长或不均匀的电着而发生内部短路，或者长期的可逆性低落。

第四，因锌阴极过电压增加而促进电解质分解反应与气体发生。

因而，为了解决这些问题，必需对电解质、电池构成材料以及组成等进行新的安排。例如，可以考虑阳极材料二氧化锰结晶构造的变化，电极制造条件的改善，阳/阴极材料组成的变化等。

本发明提示解决方法，就是把新的化合物添于电解质以及/或电池构成材料。再说，以电解质以及/或电极材料里添上锰(II)盐而解决二氧化锰阳极的锰含量减少的问题，并且利用以添上锰(II)盐成为更强的酸性溶液的特点，制造得足够控制或避免恐怕破坏电极表面构造的盐基性硫酸锌水合物的生成。锰(II)盐可以添于阳极材料、阴极材料以及电解质之一中，或选择的两个，也可以添于整体。至于锌阴极的添加剂来说，作为锌阴极的添加剂采用碳粉，控制锌阴极过电压增加而减少气体发生，促成锌的电着以及溶解得均均匀的而提高锌阴极的可逆性。

添于电解质以及/或电极的锰(II)盐，可以使用由硫酸锰(MnSO_4)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、醋酸锰($\text{Mn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$)、氯化锰(MnCl_2)、溴化锰(MnBr_2)以及过氯酸锰($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$)组成的群之中起码选择一个以上的，但其中硫酸锰最理想。这时跟电极材料在一起添的锰(II)盐量必须考虑电解质体积、电极材料的构成成分及组成、最终的锰(II)盐的浓度等而调整达到适当量。在电极材料里添上锰(II)盐的场合，理想不高于阳极材料或阴极材料总重量的约20%，尤其是约15%以下的更理想。在锰(II)盐的添加量是约二十重量%以上的场合，恐怕失却电极的结合性。所添

锰(II)盐的纯度越高越有利。把锰(II)盐直接添于电解质时是约2M以下，同时硫酸锌浓度以下的理想，尤其是约0.5M以下的更理想。把锰(II)盐的一部分或者整体添于电极材料而构成电极的场合，因锰(II)盐由电极材料到电解质溶解出来而与直接添于电解质的方法相比没什么特殊结果差异。因而这儿以下，把直接添于电解质的场合与跟电极材料混合而由此溶解出来的场合，当做是相同的条件。这时，电解质之内的锰(II)盐浓度当做是添于电池的锰(II)盐整体到电解质溶解出来的场合数值。

在以硫酸锰为锰盐添加的场合，随着硫酸锌以及硫酸锰的浓度变化而发生的水溶液电解质pH与电气传导度变化如表一所示。根据表一可知，随着硫酸锰添于2M硫酸锌水溶液而水溶液电解质pH显著减少，电气传导度逐渐减少。电气传导度即使减少，还作为可充电电池电解质使用无妨无碍。相反可以获得优点，因水溶液电解质的pH减少而能够控制或避免恐怕破坏电极表面构造的盐基性硫酸锌水合物的生成。

表一

随着硫酸锌与硫酸锰的浓度变化而发生的水溶液电解质pH与电气传导度变化

浓度(M)		pH	常温电气传导度 (mS/cm)
硫酸锌	硫酸锰		
1	0	5.02	43.8
2	0	4.32	50.5
2	0.1	3.06	50.0
2	0.2	2.74	49.4
2	0.5	2.31	47.0
2	1.0	1.94	41.5
2	2.0	1.48	26.4

本发明的一部分效果把锰(II)盐只要添于阳极材料、阴极材料以及电解质就可以获得，但如上述添上锰(II)盐同时把碳粉添于锌阴极的话，能获得极大的效果。添于锌阴极的碳粉可以使用由乙炔黑、热法炭黑、炉法炭黑、槽法炭黑、石墨以及活性炭黑组成的群之中起码选择的一种以上的碳粉。其中使用炉法炭黑或表面积比较大的炭黑特别理想。乙炔黑以及热法炭黑，在容器内无供给氧，它们是乙炔等的热分解而获

得的，其表面积较小，密度比较大，表面官能基比较少。炉法炭黑在氧存在的情况下分解碳化氢类来获得的，该物质大体上表面基极大，密度比较小，表面官能基很多。槽法炭黑也如同炉法炭黑一样，经过不完全燃烧过程获得的。添于锌阴极的碳粉含量是阴极总重量的15%以下，大体上在10%以下更理想。假如添加量在15%以上的话，每单位体积能元密度低落，因在碳表面发生许多副反应而会发生相反的效果。碳粉跟锌粉以及结合剂一起混合到整个电池处处分散得均均匀匀的非常重要，混合方法按照构成材料的物理性质、电极形态以及需要的电极特性，得以自由选择。如同锌阴极一样，碳粉也使用于二氧化锰，但这时作为电导材的性能还是很强。再说为了补救二氧化锰缺点，因为其电子传导度低落。

凭本发明以硫酸锌水溶液为电解质的电池构成以及充放电实验结果，通过实施例并结合附图详细说明如下。但，这些实施例不是限制本发明的内容。

附图的简要说明

图1是按本发明(实施例1及2)以及比较例(实施例8)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较放电容量变化来图示的。图2是按本发明(实施例3、4、5、6及7)以及比较例(实施例8)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较放电容量变化来图示的。图3是按本发明(实施例9及10)以及比较例(实施例11)制造的二氧化锰-锌二次电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较放电容量变化来图示的。图4是按本发明(实施例12)以及比较例(实施例13)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较二氧化锰阳极内锰含量的变化来图示的。图5是按本发明(实施例14)以及比较例(实施例15)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭十次充放电次数各各比较二氧化锰阳极X-线回折分析的结果来图示的。图6是按本发明(实施例16及17)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较放电容量变化来图示的。图7是按本发明(实施例18，19，20，21及22)制造的二氧化锰-锌二次电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较放电容量变化来图示的。图8是按本发明(实施例23及24)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭静电充放电次数各各比较放电容量变化来图示的。图9是按本发明(实施例24及25)制造的二氧化锰-锌可充电电池的分析图，是凭静电充放电次

数各各比较放电容量变化来图示的。

实施例1

将电解二氧化锰阳极材料、乙炔黑导电材(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及PTFE(聚四氟乙烯)结合剂以二十比四比一之重量比混合在一起,用异丙醇分散制成糊状物,在钢铁网涂擦而压住,然后在常温空气中弄干,经过这些过程构成阳极。锌金属粉(325网丝, 99.5%)、乙炔黑添加剂(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及Teflon以二百比二比一之重量比混合在一起,经过如同阳极制造一样的过程构造阴极。在超纯水里溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度,在这里溶解硫酸锰(99.3%)为0.5M浓度作为电解质。以静电(0.4 C)到1.0V(vs. Zn/Zn^{2+})放电后,同一速度放电到1.9V(vs. Zn/Zn^{2+})。这些一次放电与一次充电过程当做一次充放电。随着充放电次数的放电容量的变化结果,在图1以(A)图示。可以看到容量几乎无所减少。

实施例2

根据实施例1的方法,构成二氧化锰阳极。锌金属粉(325网丝, 99.5%)、硫酸锰(99.3%)、乙炔黑添加剂(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及Teflon以二百比二比一之重量比混合在一起,经过如同阳极制造一样的过程构造阴极。在超纯水里溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度作为电解质,最终硫酸锰浓度为约0.1M。根据实施例1的方法,实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果,在图1以(B)图示。可以看到容量几乎无所减少。

实施例3

根据实施例1的方法,构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度,在这里溶解硝酸锰(99.9%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例1的方法,实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果,在图2以(C)图示。可以看到容量减少很微小。

实施例4

根据实施例1的方法,构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度,在这里溶解醋酸锰(99.5%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例1的方法,实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果,在图2以(D)图示。可以看到容量几乎无所减少。

实施例5

根据实施例1的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解酸化锰(99%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例1的方法，实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图2以(E)图示。可以看到容量减少很微小。

实施例6

根据实施例1的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解溴化锰(99%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例1的方法，实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图2以(F)图示。可以看到容量几乎无所减少。

实施例7

根据实施例1的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解过氯酸锰(99%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例1的方法，实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图2以(G)图示。可以看到容量几乎无所减少。

实施例8(对从实施例1到实施例7的比较实施例)

根据实施例1的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度作为电解质。本实施例跟上述从实施例1到实施例7的差别在于电解质或电极材料里不添锰(II)盐。根据上述从实施例1到实施例7的方法，实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图1或图2以(H)图示。可以看到在不添锰(II)盐的条件下，经过初期几次的充放电过程容量显著减少。

实施例9

把合成二氧化锰阳极材料、乙炔黑导电材(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及PTFE(聚四氟乙烯)结合剂以二十比四比一之重量比混合在一起，把这些用异丙醇分散而造成糊状物，把这糊状物在钢铁网上涂擦而压住，然后在常温的空气中弄干，经过这些过程构成阳极。把锌金属粉(325网丝，99.5%)、乙炔黑添加剂(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及Teflon以二百比二比一之重量比混合在一起，经过如同制造阳极一样的过程构造阴极。在超纯水里溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解硫酸锰(99.3%)为0.5M浓度作为电解质。以静电(0.4C)放电到1.0V(vs. Zn/Zn^{2+})后，以同一速度充电到

1.9V(vs. Zn/Zn²⁺)。把这些一次放电与一次充电过程当做一次充放电。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图3以(I)图示。可以看到相当扼制容量减少。

5 实施例10

根据实施例9的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解硫酸锰(99.3%)为0.1M浓度的作为电解质。根据实施例9的方法，实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图3以(J)图示。可以看到容量几乎无所减少。

10

实施例11(对实施例9与实施例10的比较实施例)

根据实施例9的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度的作为电解质。本实施例跟上述实施例9与实施例10的差别在于电解质里不添锰(II)盐。根据上述实施例9与实施例10的方法，实施静电充放电实验。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图3以(K)图示。可以看到在不添锰(II)盐的条件下，经过初期几次的充放电过程容量显著减少。

15

实施例12

根据实施例10的方法，构成电池实施充放电实验。反复任意数次充放电后，分离出二氧化锰阳极来分析在电极内存在的锰元素含量。把随着充放电次数，跟初期锰含量(100%)相比得出锰含量变化，在图4以(L)图示。可以看到锰含量几乎无所减少。

20

25 实施例13(对实施例12的比较实施例)

根据实施例11的方法，构成电池实施充放电实验。反复任意数次充放电后，分离出二氧化锰阳极来分析在电极内存在的锰元素含量。随着充放电次数，跟初期锰含量(100%)相比得出锰含量变化，在图4以(M)图示。可以看到不添锰(II)盐的条件下，经过初期几次的充放电过程，锰含量显著减少。

30

实施例14

根据实施例9的方法，构成电池实施充放电实验。反复十次充放电后，打开电池分离出二氧化锰阳极来经过X-线回折分析，最终跟初期状态的二氧化锰阳极结晶构造相比。十次充放电后的二氧化锰阳极结晶构

35

造分析结果,在图5以(N)度示。可以看到十次充放电以后也完全维持初期的结晶构造而没有生成盐基性硫酸锌水合物。

实施例15(对实施例14的比较实施例)

根据实施例11的方法，构成电池实施充放电实验。反复十次充放电后，打开电池分离出二氧化锰阳极来经过X-线回折分析，最终跟初期状态的二氧化锰阳极结晶构造相比。十次充放电后的二氧化锰阳极结晶构造分析结果，在图5以(O)度示。可以发现十次充放电以后生成多量的盐基性硫酸锌四水合物与 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。为了相比的正确，凭Bear等的方法各种合成盐基性硫酸锌水合物(3-水合物，4-水合物，5-水合物)，其中把盐基性硫酸锌4-水合物的X-线回折分析结果，在图5以(P)图示。

实施例16

把电解二氧化锰阳极材料、乙炔黑导电材(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及PTFE(聚四氟乙烯)结合剂以二十比四比一之重量比混合在一起,把这个混合物用异丙醇分散而造成糊状物,把这糊状物在钢铁网上涂擦而压住,然后在常温的空气中弄干,经过这些过程构成阳极。锌金属粉(325网丝, 99.5%)、炉法炭黑添加剂(表面积 $1350\text{m}^2/\text{g}$)以及Teflon以二百比二比一之重量比混合在一起,经过如同制造阳极一样的过程构造阴极。在超纯水里溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度, 在这里溶解硫酸锰(99.3%)为0.5M浓度作为电解质。以静电(0.4C)到1.0V(vs. Zn/Zn^{2+})放电后,以同一速度充电到1.9V(vs. Zn/Zn^{2+})。把这些一次放电与一次充电过程当做一次充放电。本实施例跟上述实施例1的差别在于锌阴极的添加剂使用炉法炭黑。随着充放电次数的放电容量的变化的结果,在图6以(Q)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例17

根据实施例16的方法，构成二氧化锰阳极。锌金属粉(325网丝，99.5%)、硫酸锰(99.3%)、炉法炭黑添加剂(表面积1350m²/g)以及Teflon以两百比二十比二比一之重量比混合在一起，经过如同制造阳极一样的过程构成阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度作为电解质，使最终的硫酸锰浓度为约0.1M左右。根据实施例16方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例2的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电容量的变化的结果，在图6以(R)图示。可以

看到更加会控制容量减少。

实施例18

根据实施例16的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里将硝酸锰(99.9%)溶解为0.1M浓度作为电解质。根据实施例16的方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例3的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电容量的变化的结果，在图7以(S)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例19

根据实施例16的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解醋酸锰(99.5%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例16的方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例4的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图7以(T)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例20

根据实施例16的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解氯化锰(99%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例16的方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例5的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图7以(U)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例21

根据实施例16的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解溴化锰(99%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例16的方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例6的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图7以(V)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例22

根据实施例16的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解过氯酸锰(99%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例16的方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例7的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电

容量的变化结果，在图7以(W)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例23

把合成二氧化锰阳极材料、乙炔黑导电材(表面积 $64\text{m}^2/\text{g}$)以及PTFE(聚四氟乙烯)结合剂以二十比四比一之重量比混合在一起，把这个混合物用异丙醇分散而造成糊状物，把这糊状物在钢铁网上涂擦而压住，然后在常温的空气中弄干，经过这些过程构成阳极。把锌金属粉(325网丝，99.5%)、炉法炭黑添加剂(表面积 $1350\text{m}^2/\text{g}$)以及Teflon以二百比二比一之重量比混合在一起，经过如同制造阳极一样的过程构造阴极。在超纯水里溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解硫酸锰(99.3%)为0.5M浓度作为电解质。以静电(0.4C)放电到1.0V(vs. Zn/Zn^{2+})后，以同一速度充电到1.9V(vs. Zn/Zn^{2+})。把这些一次放电与一次充电过程当做一次充放电。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图8以(X)图示。可以看到更会加控制容量减少。

实施例24

根据实施例23的方法，构成二氧化锰阳极与锌阴极。在超纯水溶解硫酸锌(99.7%)为2M浓度，在这里溶解硫酸锰(99.3%)为0.1M浓度作为电解质。根据实施例23的方法，实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例10的差别在于炉法炭黑为锌阴极的添加剂。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图8或图9以(Y)图示。可以看到更加会控制容量减少。

实施例25

把合成二氧化锰阳极材料、炉法炭黑导电材(表面积 $1350\text{m}^2/\text{g}$)以及PTFE(聚四氟乙烯)结合剂以二十比四比一之重量比混合在一起，把这个混合物用异丙醇分散而造成糊状物，把这糊状物在钢铁网上涂擦而压住，然后在常温的空气中弄干，经过这些过程构成阳极。按实施例24的方法，构成锌阴极与电解质而实施静电充放电实验。本实施例跟上述实施例24的差别在于炉法炭黑为二氧化锰阳极的导电材。随着充放电次数的放电容量的变化结果，在图9以(Z)图示。可以看到更加会控制容量减少。

【发明的效果】

通过凭本发明构成的电池充放电实验结果得到了如下述的结论。如

从图 1，图 2 以及图 3 看到的一样，只添上锰(II)盐能够控制随着反复充放电而发生的容量减少。就如从图 4 与图 5 能知，容量减少这样被控制的原因，在于添上锰(II)盐能解决下述诱发容量减少的问题。第一，因不完全充电或其他副反应而使二氧化锰阳极的锰含量减少。第二，因生成盐基性硫酸锌水合物而电极的表面构造恶化，干扰离子以及物质的自由出入，终于导致电极难以反应。并且从图 6，图 7 以及图 8 可知，锌阴极的添加剂采用碳粉，控制锌阴极的过电压增加而减少气体发生，促成锌电着以及溶解得均均匀匀而提高锌阴极的可逆性。这样，锌阴极的添加剂采用碳粉，是能解决上述另外两个使容量减少的问题。即解决了：第一，因锌阴极象树枝状的成长或不均匀的电着而发生内部短路或者长期的可逆性低落，第二，因锌阴极的过电压增加而促进电解质分解反应与气体发生。还有从图 9 可知，把适当量的碳黑导电材使用于二氧化锰阳极，可以更加会控制容量减少。总之根据这些结果，得出在电极或以及电解质添上锰(II)盐，在锌阴极添上碳粉的二氧化锰/硫酸锌/锌水溶液电池，作为可充电电池拥有优秀的容量与可逆性的结论。

说明书附图

图 1

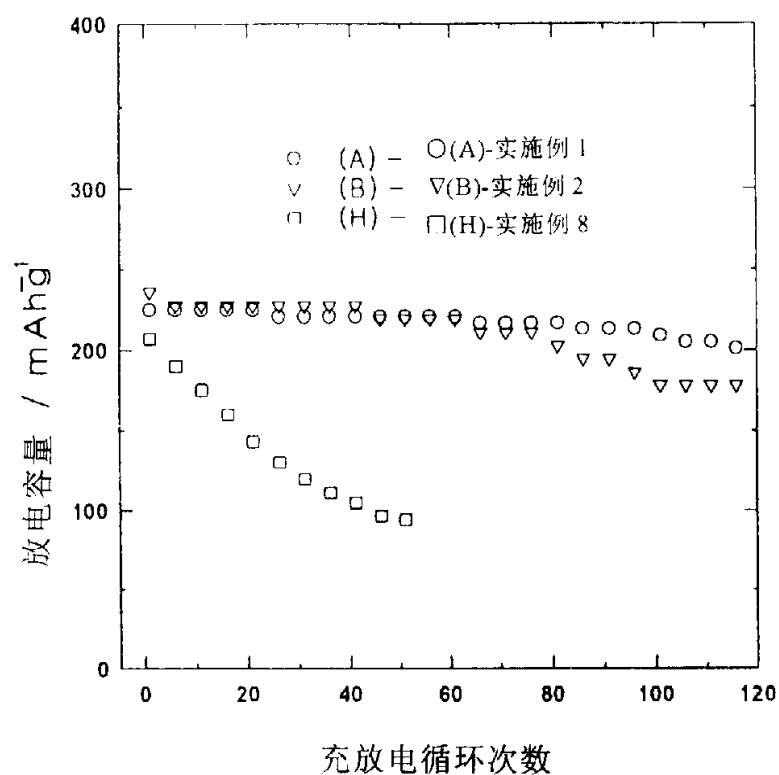


图 2

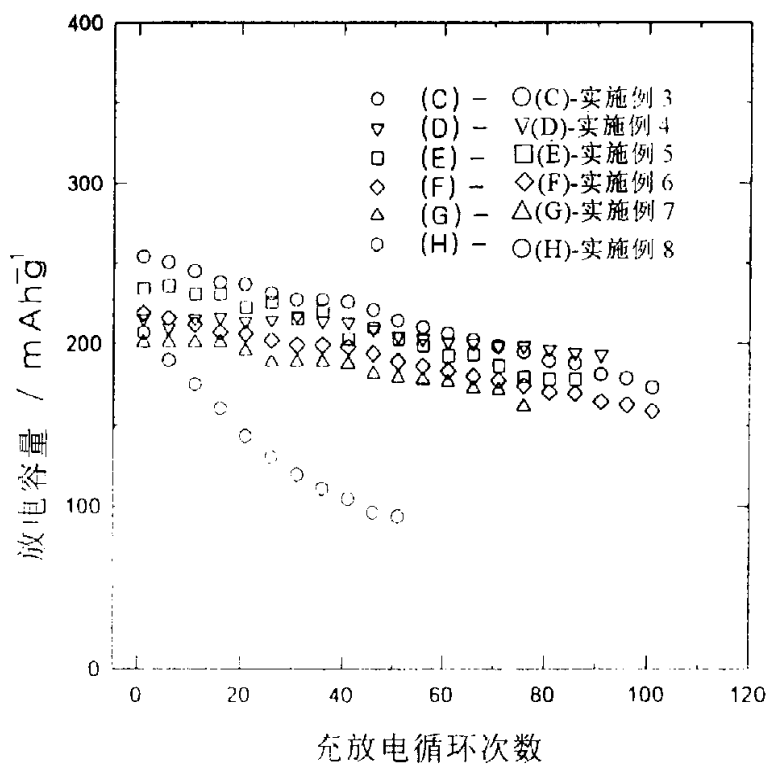


图 3

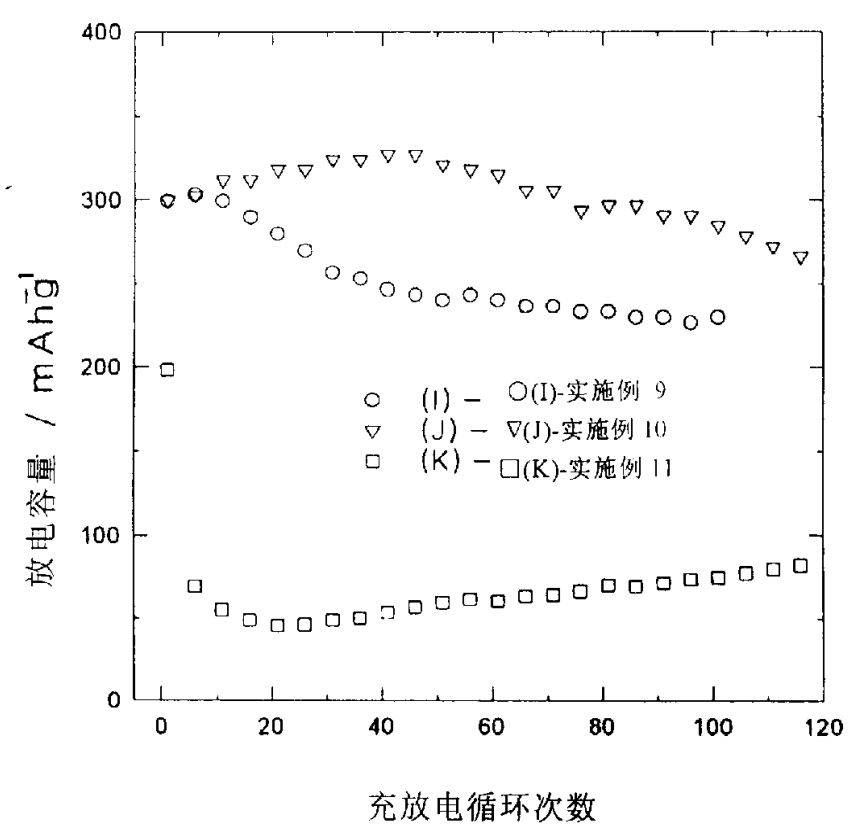


图 4

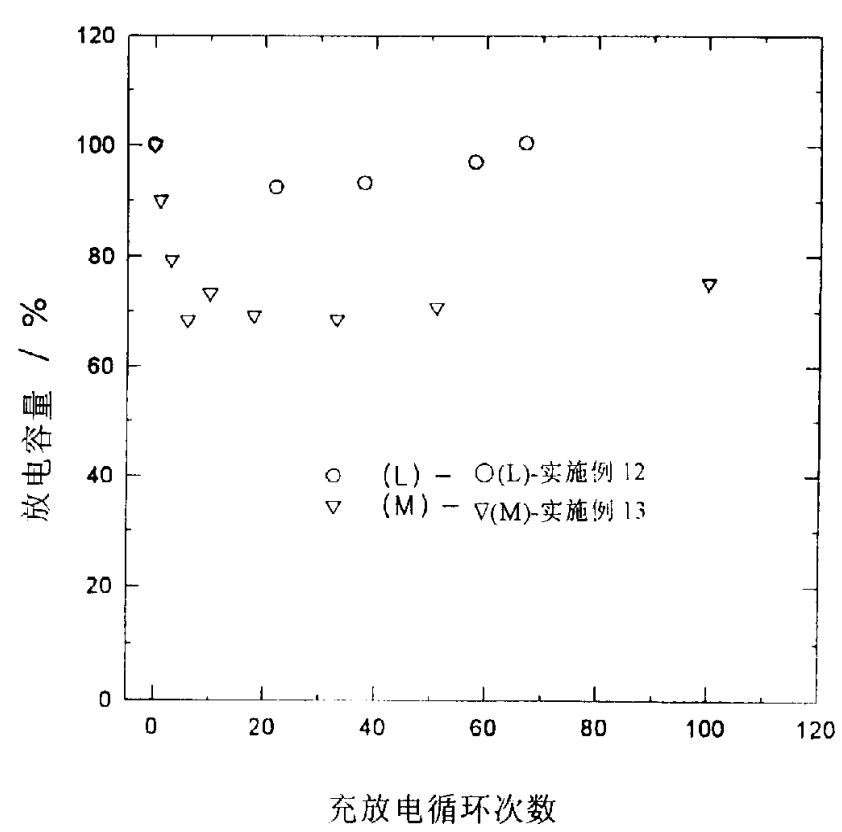


图 5

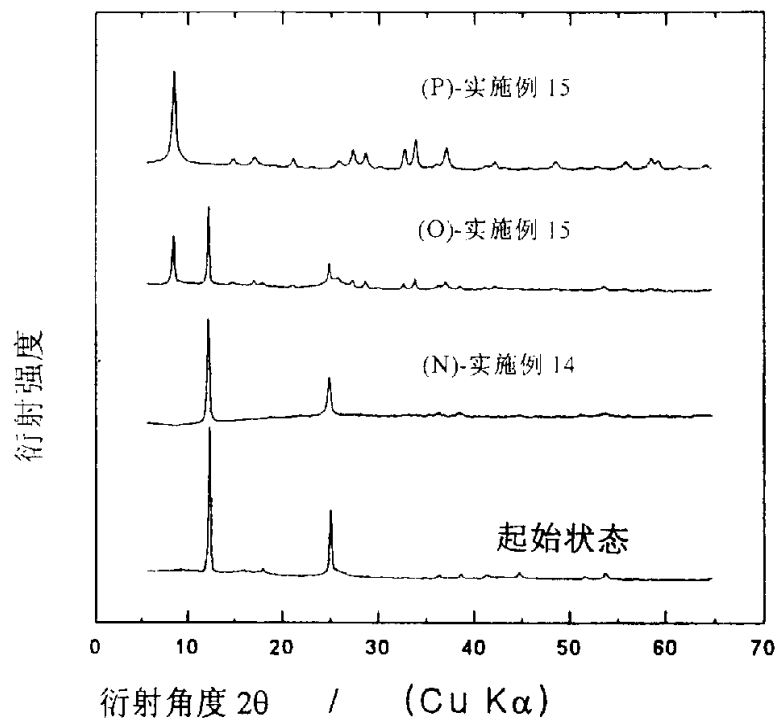


图 6

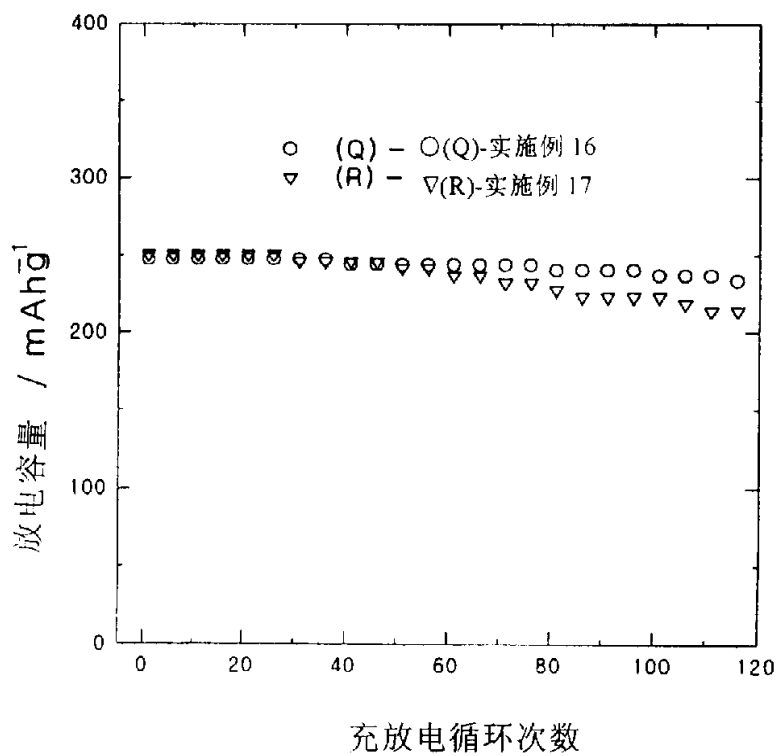


图 7

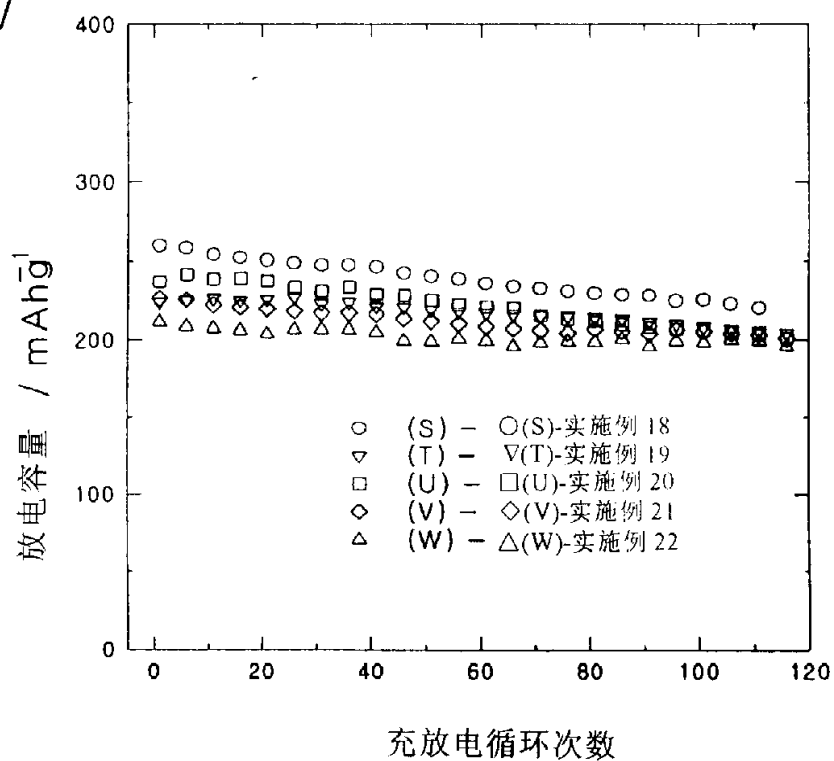


图 8

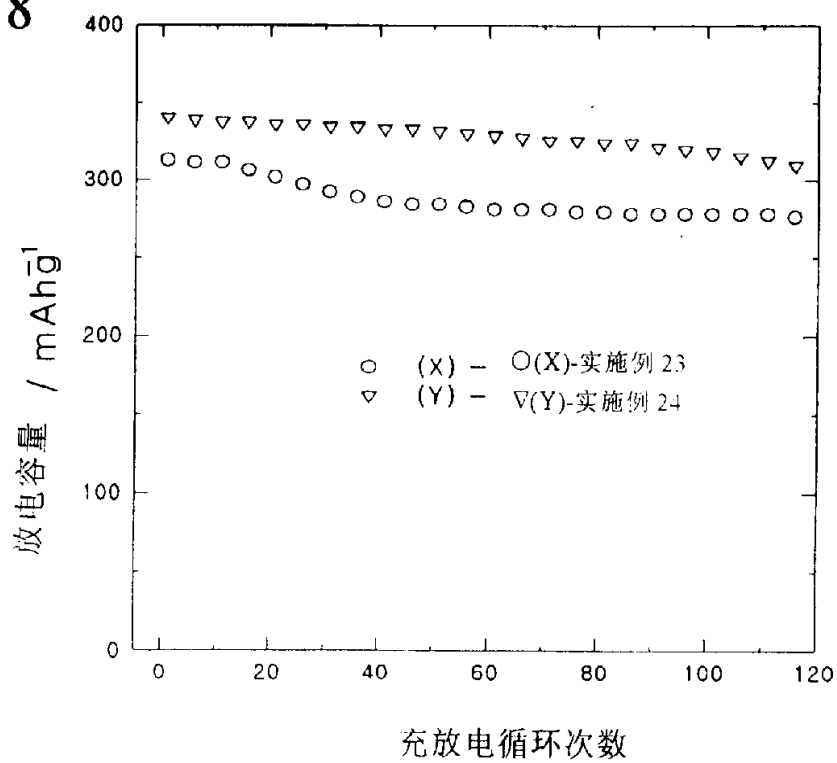


图 9

