

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033715**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.19

(51) Int. Cl. **H01M 10/054** (2010.01)
H01M 10/05 (2010.01)

(21) Номер заявки
201590781

(22) Дата подачи заявки
2013.11.08

(54) **ВТОРИЧНАЯ ЦИНК-ДИОКСИД-МАРГАНЦЕВАЯ БАТАРЕЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ
ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ**

(31) **61/724,873; 61/732,926**

(56) **US-B1-6187475**
CN-B-101677135
US-A-4096318
US-A-5281497

(32) **2012.11.09; 2012.12.03**

(33) **US**

(43) **2015.11.30**

(86) **PCT/US2013/069166**

(87) **WO 2014/074830 2014.05.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**РИСЕРЧ ФАУНДЭЙШН ОФ ДЕ
СИТИ ЮНИВЕРСИТИ ОФ НЬЮ-
ЙОРК (US)**

(72) Изобретатель:
**Ингал Нилеш, Шолклэппер Тэл,
Банерджи Санджой, Найс Майкл (US)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)**

(57) В варианте осуществления вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит корпус батареи, MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита. MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита расположены внутри корпуса батареи, а MnO₂ катод содержит MnO₂ катодную смесь и токосъемник. MnO₂ катодная смесь находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, а пористость MnO₂ катода составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO₂ катодной смеси MnO₂ катода.

B1**033715****033715****B1**

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Эта заявка заявляет приоритет по предварительной заявке США № 61/724873, поданной 9 ноября 2012 года, и предварительной заявке США № 61/732926, поданной 3 декабря 2012 года, каждая из которых включена в данное описание в качестве ссылки во всей полноте для всех целей.

Заявление о финансируемом правительством США исследовании или разработке

Настоящее изобретение, описанное и заявленное в данном документе, было выполнено отчасти с использованием средств, предоставленных Министерством энергетики США по договору № DE-AR0000150. Правительство США имеет определенные права на это изобретение.

Ссылка на приложение с микрофишей: данные отсутствуют.

Предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к способам сборки и/или изготовления вторичных щелочных батарей. Более конкретно оно относится к компоновке и способам сборки и/или изготовления вторичных цинк-диоксид-марганцевых батарей для применения при высокой мощности.

Население в мире увеличивается, а имеющиеся ресурсы конечны, производство и хранение энергии имеет первостепенное значение для современного общества. Перезаряжаемые батареи представляют важный класс систем хранения энергии, они также известны как вторичные батареи, вторичные электрохимические элементы или вторичные элементы. Вторичные батареи представляют собой отличный класс технологий хранения электрической энергии для согласования потребления энергии с производством, особенно для интеграции возобновляемых источников; однако разработка вторичных батарей ограничена отчасти доступными материалами (например, электродами, электролитом и т. д.) и стратегиями для сборки таких батарей.

Вторичные батареи чаще всего включают свинцово-кислотные батареи, никель-кадмиевые (NiCd) батареи, никель-металлгидридные (NiMH) батареи, литий-ионные (Li-ion) батареи и литий-ионные полимерные (Li-ion polymer) батареи. Также недавно были разработаны вторичные щелочные батареи. Большинство коммерческих щелочных батарей являются батареями первичного использования (например, первичные батареи, первичные электрохимические элементы или первичные элементы), это означает, что после одного разряда первичные батареи удаляются и заменяются. Первичные щелочные батареи производятся в больших объемах при низкой стоимости многочисленными коммерческими производителями.

Вторичные щелочные батареи в последнее время поступают на рынок на основе технологии, разработанной компанией Battery Technologies Inc. в Канаде (патент США № 4957827), которая была лицензирована для компаний Pure Energy, Grandcell, EnviroCell и Rayovac. Этим вторичным щелочным батареям требуются собственные зарядные устройства, предназначенные для улучшения циклируемости (патент США № 7718305). Кроме того, на основе опыта коммерческого применения срок службы вторичных щелочных батарей ограничен из-за высокой глубины разряда этих батарей. На сегодняшний день из-за этих ограничений вторичные щелочные батареи не получили широкомасштабного применения.

В соответствии с существующим уровнем техники конструкция катода как для первичных, так и для вторичных щелочных батарей, как правило, включает активный (т.е. электроактивный) материал (например, оксид никеля, оксид серебра, диоксид марганца (MnO_2) и т.д.) и проводник (т.е. проводящий, электропроводный) материал (как правило, графит) с некоторыми добавками. Катодные материалы уплотняются вместе и прессуются в полость, которая является либо трубчатой, либо плоской, вместе с анодом и раствором электролита, который был впитан в материал сепаратора.

Zn- MnO_2 батареи хорошо известны как первичные щелочные батареи, но необратимость, связанная с диоксид-марганцевым (MnO_2) электродом и образованием дендритов в цинковом (Zn) электроде при циклировании, ограничивает применение Zn- MnO_2 батарей в качестве вторичных батарей. Усилия по разработке вторичных Zn- MnO_2 батарей, завершившиеся большим числом неудачных попыток их коммерциализации, прикладываются уже более 40 лет. Некоторые проблемы, связанные с Zn электродами, включают изменение формы и закорачивание дендритами, а некоторыми проблемами, связанными с MnO_2 электродами, являются относительная нерастворимость оксида марганца и необратимость реакции, все эти проблемы ограничивают циклический ресурс вторичных Zn- MnO_2 батарей.

Основной недостаток Zn электродов, которым является ограниченный циклический ресурс, вызван миграцией веществ/изменением формы и закорачиванием дендритами. В частности, Zn электрод в системах никель-цинковых батарей имеет тенденцию деформироваться за счет анизотропного роста Zn, осажденного на электроде во время повторного заряда. Чтобы уменьшить изменение формы, были опробованы многие подходы с разной степенью успеха, в том числе изменения в электролите, конструкции цинкового электрода или конструкции элемента. Эти подходы обычно включают уменьшение либо растворяющей способности, либо градиентов концентрации цинка в электролите. Например, в патенте США № 4358517 и патенте США № 5863676 описаны способы, включающие использование примесей оксида или гидроксида кальция в цинковом электроде.

Чтобы уменьшить вероятность закорачивания дендритами, были испытаны микропористые барьерные пленки, расположенные между электродами. Совсем недавно микропористые полиолефиновые сепараторы (например, сепараторы батарей компании CELGARD) имели некоторый успех, но эти материа-

лы являются весьма дорогостоящими. Герметичный обедненный режим работы элементов также считается эффективным в отношении устранения дендритов. Кислород, образованный на перезаряжаемом положительном оксид-никелевом электроде, как полагают, окисляет дендриты металлического цинка. Поскольку все цинковые электроды постоянно выделяют небольшое количество газообразного водорода, некоторые средства окисления водорода также могут быть использованы в герметичном элементе, иначе давление в элементе может неограниченно возрастать.

Другой подход к увеличению циклического ресурса включает в себя модификацию электролита батареи. В связи с этим было испытано большое количество различных добавок к электролиту. Модификации электролита, как правило, имеют в качестве цели уменьшение растворимости цинка и тем самым уменьшают изменение формы. Типовыми примерами этого подхода является включение фторидных/карбонатных смесей, как описано в патенте США № 5453336, и боратных, фосфатных и арсенатных смесей, как описано в патенте США № 5215836.

В некоторых щелочных батареях, имеющих анод на основе Zn, снижают образование дендритов, позволяя раствору электролита течь, а не оставаться неподвижным в сепараторе. Увеличение циклического ресурса было продемонстрировано для NiOOH/Zn батарей (международная заявка US 2010/052582, WO 2011/047105). В такой вторичной щелочной батарее анод (например, покрытая Ni пластинчатая подложка для осаждения Zn) и катод (например, спеченный NiOOH лист) являются конструктивно устойчивыми (даже без закрепления) и, таким образом, легко вставляются в систему батарей с проточным раствором электролита. Тем не менее, эта система батарей еще не была применена к Zn-MnO₂ батареям из-за нежелательной необратимости, связанной с MnO₂ катодом.

Преобразование фазы вещества Mn₃O₄ (продукта второй реакции электронов на катоде батареи), который не может быть перезаряжен (повторно окислен) в гамма-фазу MnO₂, также уменьшает циклический ресурс батареи и не позволяет использовать элементы, содержащие MnO₂, при достижении более 50 циклов. Были испробованы многие подходы по увеличению циклического ресурса электролитического диоксида марганца. Например, в патенте США № 3024297 описано формирование катодной деполяризующей смеси. Патент Германии № 3337568 описывает введение титана в электролитический диоксид марганца для увеличения циклического ресурса.

Таким образом, существует потребность в улучшенных вторичных щелочных батареях, использующих аноды на основе Zn и катоды на основе MnO₂, и в способах их изготовления.

Сущность изобретения

В варианте осуществления вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит корпус батареи, MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита. MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита расположены внутри корпуса батареи, а MnO₂ катод содержит MnO₂ катодную смесь и токоосъемник. MnO₂ катодная смесь находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токоосъемника, а пористость MnO₂ катода составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO₂ катодной смеси MnO₂ катода. Емкости Zn анода и MnO₂ катода могут быть сбалансированы. По меньшей мере один из Zn анода или MnO₂ катода может быть выполнен в намазной конфигурации. По меньшей мере один из MnO₂ катода или Zn анода может иметь толщину приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм. По меньшей мере один из MnO₂ катода или Zn анода может иметь толщину приблизительно 400 мкм. По меньшей мере один из MnO₂ катода или Zn анода может быть дополнительно обернут в мембрану сепаратора электродов. Мембрана сепаратора электродов может быть выполнена в виде полимерной мембраны, спеченной полимерной пленочной мембраны, полиолефиновой мембраны, полиолефиновой нетканой мембраны, целлюлозной мембраны, целлофановой пленки, аккумуляторной целлофановой пленки, спеченной полиолефиновой пленочной мембраны, гидрофильно модифицированной полиолефиновой мембраны или любых их комбинаций. MnO₂ катодная смесь может содержать MnO₂ в количестве приблизительно от 45 до приблизительно 80 мас.%, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 10 до приблизительно 45 мас.% и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу MnO₂ катодной смеси. MnO₂ может представлять собой электролитический диоксид марганца, электропроводящий материал может представлять собой углерод, графит, графитовый порошок, порошок пластинчатого графита, порошок шаровидного графита, углеродную сажу, активированный уголь, проводящий углерод, аморфный углерод, стекловидный углерод или любую их комбинацию; а связующее вещество может представлять собой полимер; фторполимер, политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена и пропилена; поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер стирола и бутадиена, бутадиен-стирольный каучук (БСК); проводящий полимер, полианилин, полипиррол, поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), сополимер 3,4-этилендиокситиофена с различными сомономерами (например, ПЭДОТ с различными допирующими веществами), сополимер 3,4-этилендиокситиофена и стиролсульфоната (ПЭДОТ: ПСС), поливиниловый спирт (ПВС), гидроксиметилцеллюлозу (ГМЦ), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) или любые их комбинации. MnO₂ катодная смесь может также включать металл, Bi, Sr, Ca, Ba, их оксиды, их гидроксиды, их нитраты, их хлориды или любую их комбинацию. MnO₂ катод может быть выполнен в виде намазного MnO₂ катода. MnO₂ катод может содержать первый MnO₂ катодный высушенный лист, второй MnO₂ катодный высушенный лист и токоосъемник. Первый MnO₂ катодный высушенный лист может быть спрес-

сован на первой стороне токосъемника, второй MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на второй стороне токосъемника, первый и второй MnO_2 катодные высушенные листы могут быть спрессованы на соответствующих сторонах токосъемника при давлении приблизительно от 3000 до приблизительно 10000 фунтов на кв.дюйм. MnO_2 катодная смесь может находиться в электрическом контакте как с первой стороной, так и со второй стороной токосъемника. Токосъемник может быть выполнен в виде пористого металлического токосъемника, металлической проводящей сетки, металлической проводящей плетеной сетки, металлической проводящей просечно-вытяжной сетки, металлического проводящего экрана, металлической проводящей пластины, металлической проводящей фольги, металлической проводящей перфорированной пластины, металлической проводящей перфорированной фольги, металлического проводящего перфорированного листа, спеченного пористого металлического проводящего листа, спеченной металлической проводящей пены, просечно-вытяжного проводящего металла, перфорированного проводящего металла или любой их комбинации. Токосъемник может содержать находящийся в углублении узел металлического токосъемника. Токосъемник может содержать подложку токосъемника, содержащую графит, углерод, металл, сплав, сталь, медь, никель, серебро, платину, латунь или любую их комбинацию. Токосъемник может быть выполнен из осажденных на подложке токосъемника металла, никеля, серебра, кадмия, олова, свинца, висмута или любых их комбинаций. Токосъемник может содержать вывод токосъемника, вывод токосъемника может находиться в электрическом контакте с внешней поверхностью MnO_2 катода.

В некоторых вариантах осуществления вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена в виде непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, корпус батареи может быть выполнен в виде корпуса непроточной батареи, в котором Zn анод выполнен в виде Zn анода непроточного элемента, а раствор электролита может быть выполнен в виде раствора электролита непроточного элемента. Непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена в призматической конфигурации. Zn анод непроточного элемента может содержать Zn анодную смесь непроточного элемента и токосъемник, а Zn анодная смесь непроточного элемента может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника. Zn анод непроточного элемента может иметь пористость приблизительно от 5 до приблизительно 90 об. % в пересчете на общий объем Zn анодной смеси непроточного элемента Zn анода непроточного элемента. Zn анодная смесь непроточного элемента может содержать Zn в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас. %, ZnO в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас. %, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас. % и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас. % в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. Zn анод непроточного элемента может быть выполнен в виде намазного Zn анода непроточного элемента. Раствор электролита непроточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас. % в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента. Вторичная Zn-MnO_2 батарея может характеризоваться циклическим ресурсом равным или большим, чем приблизительно 5000 циклов.

В некоторых вариантах осуществления вторичная Zn-MnO_2 батарея выполнена в виде проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, при этом корпус батареи выполнен в виде корпуса проточной батареи, Zn анод выполнен в виде Zn анода проточного элемента, а раствор электролита выполнен в виде раствора электролита проточного элемента. Проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может содержать MnO_2 катодную пластину, и пластина может иметь плоские поверхности. Zn анод проточного элемента может включать электроосажденный Zn и токосъемник, а электроосажденный Zn может быть расположен на и находиться в электрическом контакте с токосъемником. Раствор электролита проточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или их комбинации в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас. % в пересчете на общую массу раствора электролита проточного элемента. Раствор электролита проточного элемента может содержать ZnO в количестве от от приблизительно 0 до приблизительно 200 г/л. Проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена с возможностью непрерывной циркуляции раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи.

В варианте осуществления способ получения энергии включает разряд непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи до напряжения разряда для получения энергии, заряд непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи до напряжения заряда и повторение разряда и заряда проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи по меньшей мере один раз. Непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея содержит корпус непроточной батареи, MnO_2 катод, Zn анод непроточного элемента и раствор электролита непроточного элемента. MnO_2 катод, Zn анод непроточного элемента и раствор электролита непроточного элемента закреплены в корпусе непроточной батареи, и по меньшей мере часть Zn в Zn аноде непроточного элемента окисляется во время разряда. По меньшей мере часть ZnO из Zn анодной смеси непроточного элемента восстанавливается в Zn во время заряда, а непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея характеризуется циклическим ресурсом, равным или большим, чем приблизительно 5000 циклов. MnO_2 катод может содержать MnO_2 катодную смесь и токосъемник. MnO_2 катодная смесь может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, а MnO_2 катод может иметь пористость от

приблизительно 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO_2 катодной смеси MnO_2 катода. Zn анод непроточного элемента может содержать Zn анодную смесь непроточного элемента и токосъемник. Zn анодная смесь непроточного элемента может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, а Zn анод непроточного элемента может иметь пористость от приблизительно 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем Zn анодной смеси непроточного элемента. Zn анод непроточного элемента. Zn анодная смесь непроточного элемента может содержать Zn в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас.%, ZnO в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.% и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. Раствор электролита непроточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента. Непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть заряжена в собранном состоянии.

В варианте осуществления способ получения энергии включает заряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения заряда, разряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения разряда для получения энергии и непрерывную циркуляцию раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи во время заряда и разряда. Проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит корпус проточной батареи, MnO_2 катод, Zn анод проточного элемента, содержащий токосъемник, и раствор электролита проточного элемента. MnO_2 катод, Zn анод проточного элемента и раствор электролита проточного элемента закреплены в корпусе проточной батареи, а ZnO из раствора электролита проточного элемента осаждается в виде электроосажденного Zn на токосъемнике Zn анода проточного элемента во время заряда. По меньшей мере часть электроосажденного Zn из Zn анода окисляется и перемещается обратно в раствор электролита проточного элемента во время разряда. Способ может также включать разряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до конечного напряжения ниже напряжения разряда. Электроосажденный Zn из Zn анода проточного элемента может быть полностью удален из токосъемника. Непрерывная циркуляция раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи может происходить во время разрядки проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до конечного напряжения ниже напряжения разряда. MnO_2 катод может содержать MnO_2 катодную смесь и второй токосъемник, а MnO_2 катодная смесь может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности второго токосъемника. MnO_2 катод может иметь пористость приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO_2 катодной смеси MnO_2 катода. Раствор электролита проточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента. Раствор электролита проточного элемента может содержать ZnO в количестве приблизительно от 0 до приблизительно 200 г/л.

Вышеизложенное довольно широко описывает отличительные признаки и технические преимущества настоящего изобретения для лучшего понимания последующего подробного описания изобретения. В дальнейшем будут описаны дополнительные отличительные признаки и преимущества изобретения, которые формируют предмет формулы изобретения. Специалистам в данной области техники должно быть понятно, что концепция и описанные конкретные варианты осуществления могут быть легко использованы в качестве основы для модификации или разработки других структур для достижения целей, аналогичных целям настоящего изобретения. Кроме того, специалистам в данной области техники следует понимать, что такие эквивалентные конструкции не выходят за рамки сущности и объема изобретения, описанных в прилагаемой формуле изобретения.

Краткое описание графических материалов

Для более полного понимания настоящего изобретения и его преимуществ обратимся к следующему краткому описанию, выполненному в сочетании с сопровождающимися графическими материалами и подробным описанием, на которых одинаковые номера позиций обозначают одинаковые компоненты.

На фиг. 1 приведена результирующая стехиометрия Zn-MnO₂ батареи.

На фиг. 2 приведено схематическое изображение поперечного сечения варианта осуществления отдельного самозакрепленного MnO_2 катода.

На фиг. 3А приведено схематическое изображение вида сверху варианта осуществления проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

На фиг. 3В приведено схематическое изображение вида сбоку варианта осуществления проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, изображенной на фиг. 3А.

На фиг. 4А приведена диаграмма, показывающая вязкое поведение варианта осуществления MnO_2 катодной смеси.

На фиг. 4В приведен анализ упругого в сравнении с вязким поведением по данным, приведенным на фиг. 4А.

На фиг. 5 приведена диаграмма, показывающая влияние толщины MnO_2 катода на разрядную ем-

кость в вариантах осуществления непроточных вторичных Zn-MnO₂ батарей.

На фиг. 6 приведена диаграмма, показывающая влияние мембраны сепаратора электродов MnO₂ катода на непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 7 представлено схематическое изображение варианта осуществления расположения вывода токосъемника на электроде.

На фиг. 8А приведена диаграмма, показывающая влияние варианта осуществления расположения вывода токосъемника на непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи.

На фиг. 8В приведена диаграмма, показывающая влияние размера электрода и расположения вывода токосъемника на непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 9 приведена диаграмма, показывающая влияние концентрации гидроксида в растворе электролита непроточного элемента на непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 10 изображена диаграмма, показывающая влияние типа используемого связующего вещества в MnO₂ катоде на эксплуатационные характеристики непроточных вторичных Zn-MnO₂ батарей в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 11 приведена диаграмма, показывающая циклический ресурс непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 12 приведена диаграмма, показывающая разряд при различных токах разряда при 0°C для непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 13 приведено изображение поперечного сечения варианта осуществления отдельного, само-закрепленного MnO₂ катода, выполненное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

На фиг. 14 приведена диаграмма, показывающая емкость в зависимости от количества циклов для проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

На фиг. 15 приведена диаграмма, показывающая коэффициент использования тока и энергетический коэффициент полезного действия в зависимости от количества циклов для проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи в иллюстративном варианте осуществления.

Подробное описание

Прежде всего, следует понимать, что, хотя поясняющие воплощения одного или более вариантов представлены ниже, системы и/или способы согласно настоящему изобретению могут быть воплощены с использованием любого количества известных или существующих в настоящее время методов. Настоящее изобретение никоим образом не может быть ограничено поясняющими воплощениями, графическим материалом, а также методами, описанными ниже, включая примерные конструкции и воплощения, показанные и описанные в данной заявке, но может быть модифицировано в пределах объема прилагаемой формулы изобретения вместе с полным объемом ее эквивалентов.

В данной заявке описаны варианты осуществления вторичных Zn-MnO₂ батарей и способы их изготовления и использования. В варианте осуществления вторичные Zn-MnO₂ батареи могут содержать Zn анод, MnO₂ катод и электролит. В некоторых вариантах осуществления вторичных Zn-MnO₂ батарей типа, описанного в данной заявке, может применяться непроточная конфигурация, такие батареи применительно к настоящему изобретению могут быть отнесены к "непроточным вторичным Zn-MnO₂ батареям". В других вариантах осуществления вторичных Zn-MnO₂ батарей типа, описанного в данной заявке, может применяться проточная конфигурация, и такие элементы применительно к настоящему изобретению могут упоминаться как "проточные вторичные Zn-MnO₂ батареи".

Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что два электрода (то есть Zn анод и MnO₂ катод), которые являются частью вторичной Zn-MnO₂ батареи, имеют различные электрохимические потенциалы, которые обусловлены химическими процессами, происходящими на каждом электроде, и когда такие электроды подключены к внешнему устройству, электроны протекают от электрода с более отрицательным к электроду с более положительным потенциалом, и электрическая энергия может быть извлечена с помощью внешнего устройства/схемы. Баланс заряда во вторичной Zn-MnO₂ батарее может быть достигнут за счет переноса ионов с помощью ионного транспортера, такого как, например, электролит. Результирующая стехиометрия Zn-MnO₂ батареи приведена на фиг. 1, при этом стандартная электродвижущая сила элемента, относящаяся к Zn-MnO₂ батарее, составляет приблизительно 1,43 В.

В данной заявке описаны материалы, способы и системы для разработки вторичных Zn-MnO₂ батарей, содержащих электроды и электролит, причем батарея может быть выполнена в непроточной конфигурации или в проточной конфигурации. Каждый из компонентов вторичных Zn-MnO₂ батарей, а также способы их изготовления и использования (например, электродов, активных электродных материалов, составов электролита, методов электрохимических процессов и т.д.) будут более подробно описаны в данной заявке.

В варианте осуществления вторичная Zn-MnO₂ батарея может содержать корпус батареи, MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита; при этом MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита закреплены внутри корпуса батареи. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что в течение всего срока службы батареи в то время, когда батарея находится в фазе разряда (например, батарея производит энергию, таким образом, работает как гальванический эле-

мент), MnO_2 катод является положительным электродом, а Zn анод является отрицательным электродом; а в то время, когда батарея находится в фазе подзаряда (например, батарея потребляет энергию, таким образом, работает как электролитический элемент), полярность электродов меняется, т.е. MnO_2 катод становится отрицательным электродом, а Zn анод становится положительным электродом.

С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что количество электродов во вторичной Zn-MnO_2 батарее зависит от желаемых параметров такой вторичной Zn-MnO_2 батареи. В варианте осуществления количество и размер каждого из электродов (например, Zn анода, MnO_2 катода) во вторичной Zn-MnO_2 батарее могут быть выбраны на основе свойств электродов, например, чтобы емкости Zn анода и MnO_2 катода были сбалансированы.

Непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея

В варианте осуществления вторичная Zn-MnO_2 батарея содержит непроточную вторичную Zn-MnO_2 батарею, в которой корпус батареи выполнен в виде корпуса непроточной батареи, Zn анод выполнен в виде Zn анода непроточного элемента, а раствор электролита выполнен в виде раствора электролита непроточного элемента.

В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея содержит корпус непроточной батареи, Zn анод непроточного элемента, MnO_2 катод и раствор электролита непроточного элемента, при этом Zn анод непроточного элемента, MnO_2 катод и раствор электролита непроточного элемента могут крепиться/располагаться внутри корпуса непроточной батареи. В варианте осуществления корпус непроточной батареи может быть выполнен в виде штампованной камеры или контейнера, например штампованной камеры из термопластичного полимера (например, полисульфоновой штампованной камеры), штампованной камеры из термопластичного олефинового полимера и т.д.

В варианте осуществления электроды (например, Zn анод непроточного элемента, MnO_2 катод) непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи могут быть выполнены в любой призматической геометрии/конфигурации. В варианте осуществления непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи исключается непризматическая геометрия/конфигурация. Одновременно с тем, что призматические конфигурации описаны в данной заявке, специалисту в данной области техники будет понятно, что другие, непризматические конструкции, могут быть использованы. Например, цилиндрическая или другая конструкция также может быть использована как подходящая конфигурация электродов, как описано в данной заявке.

В варианте осуществления Zn анод непроточного элемента содержит Zn анодную смесь непроточного элемента и токосъемник.

Одновременно с тем, что настоящее изобретение будет подробно рассмотрено в контексте цинкового анода непроточного элемента, следует понимать, что другие материалы, такие как, например, другие металлы, алюминий, никель, магний и т.д., могут быть использованы в качестве анодов непроточного элемента или анодных материалов. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что Zn как часть Zn анодной смеси непроточного элемента является электрохимически активным материалом и может участвовать в реакции окисления-восстановления (в соответствии с реакциями, приведенными на фиг. 1), тем самым внося вклад в общее напряжение батареи, в то время как токосъемник имеет целью проведение тока, позволяя электронам протекать, и не вносит значительного вклада или в некоторых вариантах вообще не вносит вклада в общее напряжения батареи.

В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента содержит Zn , оксид цинка (ZnO), электропроводящий материал и связующее вещество. В варианте осуществления Zn может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас.%, альтернативно приблизительно от 60 до приблизительно 80 мас.% или альтернативно приблизительно от 65 до приблизительно 75 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. В варианте осуществления Zn может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно 85 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента.

В варианте осуществления ZnO может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, альтернативно приблизительно от 5 до приблизительно 15 мас.% или альтернативно приблизительно от 5 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. В варианте осуществления ZnO может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что назначением ZnO в Zn анодной смеси непроточного элемента является предоставление источника Zn во время этапов подзаряда.

В варианте осуществления электропроводящий материал может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, альтернативно приблизительно от 5 до приблизительно 15 мас.% или альтернативно приблизительно от 5 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. В варианте осуществления электропроводящий материал может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники

будет понятно, что электропроводящий материал используется в Zn анодной смеси непроточного элемента как проводящее вещество, например для повышения общей электронной проводимости Zn анодной смеси непроточного элемента.

Неограничивающие примеры электропроводящего материала, пригодного для использования в настоящем изобретении, включают углерод, графит, графитовый порошок, порошок пластинчатого графита, порошок шаровидного графита, углеродную сажу, активированный уголь, проводящий углерод, аморфный углерод, стекловидный углерод и т.п. или их комбинации.

В варианте осуществления электропроводящий материал, пригодный для использования в настоящем изобретении, включает графитовый порошок, имеющий размер частиц приблизительно от 10 до приблизительно 95 мкм, альтернативно приблизительно от 15 до приблизительно 90 мкм или альтернативно приблизительно от 17 до приблизительно 85 мкм.

В варианте осуществления электропроводящий материал, пригодный для использования в настоящем изобретении, содержит графитовый порошок, имеющий удельную поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) приблизительно от 5 до приблизительно 30 м²/г, альтернативно приблизительно от 6 до приблизительно 29 м²/г или альтернативно приблизительно от 7 до приблизительно 28 м²/г. Удельная поверхность БЭТ обычно измеряется путем адсорбции с использованием БЭТ изотерм, и этот тип измерения имеет преимущество измерения поверхности микроструктур и с глубокой текстурой частиц.

В общем случае связующее вещество выполняет функцию удержания частиц электроактивного материала (например, Zn, используемого в аноде, MnO₂, используемого в катоде, и т.д.) вместе и в контакте с токоосъемником. В варианте осуществления связующее вещество может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.%, альтернативно приблизительно от 2 до приблизительно 7 мас.% или альтернативно приблизительно от 4 до приблизительно 6 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента. В варианте осуществления связующее вещество может присутствовать в Zn анодной смеси непроточного элемента в количестве приблизительно 5 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента.

В варианте осуществления связующее вещество может представлять собой полимер; фторполимер, политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена и пропилена; поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер стирола и бутадиена, стирол-бутадиеновый каучук (СБК); проводящий полимер, полианилин, полипиррол, поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), сополимер 3,4-этилендиокситиофена с различными сомономерами (например, ПЭДОТ с различными допантами), сополимер 3,4-этилендиокситиофена и стиролсульфоната (ПЭДОТ:ПСС), поливиниловый спирт (ПВС), гидроксиметилцеллюлозу (ГМЦ), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и т.п. или их комбинации. В варианте осуществления связующее вещество, используемое в Zn анодной смеси непроточного элемента, выполнено из тефлона, который является ПТФЭ, серийно выпускаемым компанией DuPont.

В варианте осуществления связующее вещество выполнено в виде связующей эмульсии, при этом концентрация твердых частиц в связующей эмульсии может составлять приблизительно от 1 до приблизительно 7 мас.%, альтернативно приблизительно от 2 до приблизительно 6 мас.%, альтернативно приблизительно от 3 до приблизительно 5 мас.% в пересчете на общую массу связующей эмульсии. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что использование эмульсии в качестве связующего вещества уменьшает количество связующего вещества, применяемого в Zn анодной смеси непроточного элемента. Например, если связующее вещество присутствует в количестве приблизительно 5 мас.% в Zn анодной смеси непроточного элемента, а используемое связующее вещество является 50 мас.% связующей эмульсией, то количество связующего вещества фактически составляет 2,5 мас.% (в отличие от 5 мас.%).

В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента может быть факультативно профильтрована перед дальнейшей обработкой, чтобы убедиться в том, что никакие крупные комки материала не присутствуют в смеси и что состав Zn анода непроточного элемента является однородным.

В некоторых вариантах осуществления токоосъемник выполнен в виде пористого металлического токоосъемника во множестве конфигураций, таких как, например, металлическая проводящая сетка, металлическая проводящая плетеная сетка, металлическая проводящая просечно-вытяжная сетка, металлический проводящий экран, металлическая проводящая пластина, металлическая проводящая фольга, металлическая проводящая перфорированная пластина, металлическая проводящая перфорированная фольга, металлический проводящий перфорированный лист, спеченный пористый металлический проводящий лист, спеченная металлическая проводящая пена, просечно-вытяжной проводящий металл, перфорированный проводящий металл и т.п. или любые их комбинации. Другие конфигурации пористого токоосъемника будут понятны специалисту в данной области техники в свете настоящего описания.

В других вариантах осуществления токоосъемник содержит находящийся в углублении узел металлического токоосъемника, в котором различные углубления узла могут содержать различные электродные материалы (например, Zn анодные материалы непроточного элемента, MnO₂ катодные материалы и т.д.). С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будут очевидны другие конфигурации токоосъемника.

В варианте осуществления токоъемник может характеризоваться толщиной приблизительно от 150 до приблизительно 350 мкм, альтернативно приблизительно от 200 до приблизительно 320 мкм или альтернативно приблизительно от 270 до приблизительно 290 мкм.

В варианте осуществления токоъемник содержит подложку токоъемника, содержащую графит, углерод, металл, сплав, сталь (например, 304, 316, 302 и т.д.), медь, никель, серебро, платину, латунь или их комбинации. В варианте осуществления токоъемник может дополнительно содержать металл, осажденный на подложке токоъемника (например, гальваническим методом, методом электроосаждения и т.д.), такой как, например, никель, серебро, кадмий, олово, свинец, висмут или их комбинации. В варианте осуществления токоъемник выполнен из никелированной стальной сетки, просечно-вытяжного никелированного сетчатого листа или их комбинаций.

В варианте осуществления токоъемник может дополнительно содержать вывод токоъемника. В таком варианте осуществления вывод токоъемника может быть выполнен из металла, никеля, меди, стали и т.п. или их комбинаций. Как правило, вывод токоъемника обеспечивает способы подключения электрода (например, анода, Zn анода, Zn анода непроточного элемента, Zn анода проточного элемента, катода, MnO_2 катода) к электрической цепи батареи. В некоторых вариантах осуществления вывод токоъемника может быть подключен к токоъемнику по всей длине токоъемника. В других вариантах осуществления вывод токоъемника может быть подключен к токоъемнику к части всей длины токоъемника, в частности, например, приблизительно к 5% всей длины токоъемника, альтернативно приблизительно к 10%, альтернативно приблизительно к 20%, альтернативно приблизительно к 30%, альтернативно приблизительно к 40%, альтернативно приблизительно к 50%, альтернативно приблизительно к 60%, альтернативно приблизительно к 70%, альтернативно приблизительно к 80%, альтернативно приблизительно к 90%, альтернативно приблизительно к 95% или альтернативно приблизительно к 99%.

В варианте осуществления вывод токоъемника находится в электрическом контакте с внешней поверхностью электрода (например, анода, Zn анода, Zn анода непроточного элемента, Zn анода проточного элемента, катода, MnO_2 катода). В варианте осуществления вывод токоъемника находится в электрическом контакте менее чем приблизительно с 0,2% внешней поверхности электрода (например, анода, Zn анода, Zn анода непроточного элемента, Zn анода проточного элемента, катода, MnO_2 катода), альтернативно менее чем приблизительно с 0,5% или альтернативно менее чем приблизительно с 1%.

В некоторых вариантах осуществления токоъемник может быть расположен в центре электрода (например, анода, Zn анода, Zn анода непроточного элемента, Zn анода проточного элемента, катода, MnO_2 катода). В других вариантах токоъемник может быть расположен со смещением относительно центра внутри электрода (например, анода, Zn анода, Zn анода непроточного элемента, Zn анода проточного элемента, катода, MnO_2 катода).

В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента дополнительно может быть смешана с растворителем непроточного элемента для получения Zn анодной влажной смеси непроточного элемента. Неограничивающие примеры растворителей непроточного элемента, пригодных для использования в настоящем изобретении, включают спирт (например, изопропанол, пропанол), простые эфиры и т.п. или их комбинации. В варианте осуществления растворитель непроточного элемента, подходящий для смешивания с Zn анодной смесью непроточного элемента, выполнен из изопропанола.

В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента и растворитель непроточного элемента могут быть смешаны с использованием любого подходящего метода, как, например, в смесительной установке, в смесительной машине, в смесительной машине для влажных смесей, в смесительной машине для сухих смесей, в шаровой мельнице, в атриторной мельнице, в мельнице фирмы Носк-теуег и т.д. В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента и растворитель непроточного элемента могут быть смешаны в мокром и/или сухом состоянии. В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента и растворитель непроточного элемента могут быть смешаны в массовом соотношении Zn анодной смеси непроточного элемента к растворителю непроточного элемента приблизительно от 4:1 до приблизительно 10:1, альтернативно приблизительно от 5:1 до приблизительно 8:1 или альтернативно приблизительно от 6:1 до приблизительно 7:1.

В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента может быть факультативно профильтрована перед дальнейшей обработкой, чтобы удостовериться в том, что никакие крупные комки материала не присутствуют в смеси и что состав Zn анода непроточного элемента является однородным.

В варианте осуществления Zn анодная влажная смесь непроточного элемента имеет пастообразную консистенцию, благодаря этому формируется намазная Zn анод непроточного элемента. В варианте осуществления Zn анодная влажная смесь непроточного элемента может быть раскатана в виде листа Zn анодной смеси непроточного элемента с помощью любого подходящего метода, как, например, намазыванием влажной смеси на плоскую поверхность, заливкой влажной смеси в форму, прокаткой влажной смеси через валки, отливкой валиком, валковым нанесением, пленочным литьем, нанесением распылением, трафаретной печатью, штранг-прессованием, изостатическим прессованием, одноосным прессованием и т.д. В варианте осуществления лист Zn анодной смеси непроточного элемента может характеризоваться толщиной приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм, альтернативно приблизительно от 300 до приблизительно 700 мкм или альтернативно приблизительно от 400 до приблизительно 600 мкм.

В варианте осуществления лист Zn анодной смеси непроточного элемента может быть высушен (например, в печи) при температуре приблизительно от 40 до приблизительно 80°C, альтернативно приблизительно от 50 до приблизительно 70°C или альтернативно приблизительно от 55 до приблизительно 65°C с получением высушенного листа Zn анода непроточного элемента. В варианте осуществления лист Zn анодной смеси непроточного элемента может быть высушен в печи при температуре приблизительно 60°C. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что сушка листа Zn анодной смеси непроточного элемента удаляет из листа смеси по меньшей мере часть растворителя непроточного элемента.

В варианте осуществления лист Zn анодной смеси непроточного элемента может быть спрессован на токосъемнике с получением Zn анода непроточного элемента. В варианте осуществления высушенный лист Zn анода непроточного элемента может быть спрессован на токосъемнике под высоким давлением, таким как, например, давление приблизительно от 3000 до приблизительно 10000 фунтов на кв.дюйм, альтернативно приблизительно от 5000 до приблизительно 9000 фунтов на кв.дюйм или альтернативно приблизительно от 6000 до приблизительно 8000 фунтов на кв.дюйм. В варианте осуществления высушенный лист Zn анода непроточного элемента может быть спрессован на токосъемнике таким образом, что Zn анодная смесь непроточного элемента находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, например Zn анодная смесь непроточного элемента находится в электрическом контакте, по меньшей мере, с первой стороной токосъемника.

В качестве альтернативы в варианте осуществления Zn анодная влажная смесь непроточного элемента может быть раскатана в виде листа Zn анодной смеси непроточного элемента непосредственно на токосъемнике с последующей сушкой, как описано выше в данной заявке, с получением Zn анода непроточного элемента. В таком варианте осуществления раскатка листа Zn анодной смеси непроточного элемента на токосъемник может быть достигнута с помощью любого подходящего метода, такого как, например, штранг-прессование, изостатическое прессование, одноосное прессование и т.д.

В варианте осуществления Zn анод непроточного элемента может быть дополнительно обернут в мембрану сепаратора электродов, при этом мембрана сепаратора электродов может быть приварена термосваркой к Zn аноду непроточного элемента с образованием сваренного Zn анода непроточного элемента. В варианте осуществления мембрана сепаратора электродов выполнена в виде полимерной мембраны, такой как, например, спеченная полимерная пленочная мембрана, полиолефиновой мембраны, нетканой полиолефиновой мембраны, целлюлозной мембраны, целлофановой пленки, аккумуляторной целлофановой пленки, гидрофильно модифицированной полиолефиновой мембраны и т.п. или их комбинаций. В варианте осуществления мембрана сепаратора электродов используется для сварки Zn анода непроточного элемента, содержащего мембрану FS 2192 SG, которая является полиолефиновой нетканой мембраной, серийно выпускаемой компанией Freudenberg, Германия. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что мембрана сепаратора электродов позволяет электролиту или по меньшей мере его части и/или его компонентам пройти (например, поперек, сквозь и т.д.) через мембрану сепаратора электродов для баланса ионного потока и поддержания потока электронов в батарее.

В варианте осуществления Zn анод непроточного элемента может характеризоваться толщиной приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм, альтернативно приблизительно от 150 до приблизительно 600 мкм или альтернативно приблизительно от 300 до приблизительно 500 мкм. В варианте осуществления Zn анод непроточного элемента может характеризоваться толщиной приблизительно 400 мкм.

В варианте осуществления Zn анод непроточного элемента может быть пористым композиционным материалом. В варианте осуществления Zn анод непроточного элемента может характеризоваться пористостью приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.%, альтернативно приблизительно от 10 до приблизительно 85 об.%, альтернативно приблизительно от 20 до приблизительно 80 об.% в пересчете на общий объем Zn анодной смеси непроточного элемента Zn анода непроточного элемента. В общем случае пористость материала (например, Zn анодной смеси непроточного элемента Zn анода непроточного элемента, MnO_2 катодной смеси MnO_2 катода и т.д.) определяется как процентное отношение объема, занимаемого порами (т.е. пустотами, пустыми пространствами), в пересчете на общий объем материала. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что электрод (например, Zn анод непроточного элемента, MnO_2 катод и т.д.) является пористым, таким образом, раствор электролита (например, раствор электролита непроточного элемента, раствор электролита проточного элемента) может проникать по меньшей мере в часть объема пор в электроде (например, Zn анод непроточного элемента, MnO_2 катод и т.д.) и обеспечивать ионную связь с окружающим активным материалом (например, Zn, MnO_2 и т.д.).

В варианте осуществления, приведенном на фиг. 2, показан отдельный, самозакрепленный MnO_2 катод 100. MnO_2 катод 100 выполнен из катодной MnO_2 смеси 2, окружающей токосъемник 1. Токосъемник подключен к выводу 3 токосъемника. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что MnO_2 как часть MnO_2 катодной смеси 2 является электрохимически активным материалом, который может участвовать в реакции окисления-восстановления (согласно реакциям, приведенным на фиг. 1), тем

самым делая вклад в общее напряжение батареи. Токосъемник 1 предназначен для проведения тока, предоставляя возможность электронам протекать, и не вносит значительного вклада в общее напряжение батареи. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что токосъемник 1, описанный как часть Zn анода непроточного элемента, может быть также использован в качестве токосъемника для MnO_2 катода 100. Кроме того, с помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что Zn анод непроточного элемента и MnO_2 катод не делают один и тот же токосъемник, а для каждого электрода (например, Zn анода непроточного элемента, MnO_2 катода) используются отдельные/различные токосъемники.

В варианте осуществления MnO_2 катодная смесь 2 содержит MnO_2 , электропроводящий материал и связующее вещество. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что связующее вещество, описанное как часть Zn анодной смеси непроточного элемента, также может быть использовано в качестве связующего вещества для MnO_2 катодной смеси. В варианте осуществления связующее вещество, используемое в MnO_2 катодной смеси, выполнено из тефлона. В альтернативном варианте осуществления связующее вещество, используемое в MnO_2 катодной смеси, выполнено из тефлона, ПЭДОТ, ПСС, ПЭДОТ:ПСС и/или любой их комбинации.

В варианте осуществления связующее вещество может присутствовать в MnO_2 катодной смеси в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.%, альтернативно приблизительно от 3 до приблизительно 7 мас.% или альтернативно приблизительно от 4 до приблизительно 6 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси. В варианте осуществления связующее вещество может присутствовать в MnO_2 катодной смеси в количестве приблизительно 5 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси. В варианте осуществления связующее вещество выполнено из связующей эмульсии, при этом концентрация твердых частиц в эмульсии связующего вещества может составлять приблизительно от 1 до приблизительно 6 мас.%, альтернативно приблизительно от 2 до приблизительно 5 мас.%, альтернативно приблизительно от 3 до приблизительно 5 мас.% в пересчете на общую массу связующей эмульсии. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что использование эмульсии в качестве связующего вещества уменьшает количество связующего вещества, реально имеющегося в MnO_2 катодной смеси. Например, если связующее вещество присутствует в количестве приблизительно 5 мас.% в MnO_2 катодной смеси и связующее вещество используется в 50 мас.% связующей эмульсии, то количество связующего вещества фактически составляет 2,5 мас.% (в отличие от 5 мас.%).

В варианте осуществления MnO_2 выполнен из порошка электролитического диоксида марганца (ЭДМ). В варианте осуществления MnO_2 имеет распределение размера частиц порошка, равное или больше чем 99,5 мас.% частиц MnO_2 порошка, имеющих максимальный размер приблизительно 100 меш (на основе гранулометрической шкалы системы стандартных сит США, мокрая сортировка). В варианте осуществления MnO_2 имеет распределение размера частиц порошка приблизительно от 85 до приблизительно 95 мас.% частиц MnO_2 порошка, имеющих максимальный размер приблизительно 200 меш (на основе гранулометрической шкалы системы стандартных сит США, мокрая сортировка). В варианте осуществления MnO_2 имеет распределение размера частиц порошка, равное или больше чем 60 мас.% частиц MnO_2 порошка, имеющих максимальный размер около 325 меш (на основе гранулометрической шкалы системы стандартных сит США, мокрая сортировка).

В варианте осуществления MnO_2 может присутствовать в MnO_2 катодной смеси в количестве приблизительно от 45 до приблизительно 80 мас.%, альтернативно приблизительно от 55 до приблизительно 75 мас.% или альтернативно приблизительно от 60 до приблизительно 70 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси. В варианте осуществления MnO_2 может присутствовать в MnO_2 катодной смеси в количестве приблизительно 65 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси.

В варианте осуществления электропроводящий материал может присутствовать в MnO_2 катодной смеси в количестве приблизительно от 10 до приблизительно 45 мас.%, альтернативно приблизительно от 20 до приблизительно 40 мас.% или альтернативно приблизительно от 25 до приблизительно 35 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси. В варианте осуществления электропроводящий материал может присутствовать в MnO_2 катодной смеси в количестве приблизительно 30 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что MnO_2 имеет низкую электронную или электрическую проводимость, следовательно, электропроводящий материал, используемый в MnO_2 катодной смеси в качестве проводящего вещества, например для повышения общей электронной проводимости MnO_2 катодной смеси. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что электропроводящий материал, описанный как часть Zn анодной смеси непроточного элемента, также может быть использован в качестве электропроводящего материала для MnO_2 катодной смеси.

В варианте осуществления MnO_2 катодная смесь может дополнительно содержать добавки, такие как, например, металлы, Bi, Sr, Ca, Ba, их оксиды, их гидроксиды, их нитраты, их хлориды и т.п. или их комбинации.

В варианте осуществления MnO_2 катодная смесь может быть факультативно профильтрована перед дальнейшей обработкой, чтобы убедиться в том, что никакие крупные комки материала не присутствуют

в смеси и что состав MnO_2 катода является однородным.

В варианте осуществления MnO_2 катодная смесь может быть дополнительно смешана с растворителем непроточного элемента с получением MnO_2 катодной влажной смеси. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что растворитель непроточного элемента, описанный как часть процесса компоновки Zn анода непроточного элемента, также может быть использован как часть процесса компоновки MnO_2 катода. В варианте осуществления растворитель непроточного элемента, подходящий для смешения с MnO_2 катодной смесью, выполнен из изопропанола.

В варианте осуществления MnO_2 катодная смесь и анодный растворитель непроточного элемента могут быть смешаны с помощью любого подходящего метода, как, например, в смесительной установке, в смесительной машине, в смесительной машине для влажных смесей, в смесительной машине для сухих смесей, в шаровой мельнице, в атриторной мельнице, в мельнице фирмы Hockmeyer и т.д. В варианте осуществления Zn анодная смесь непроточного элемента и растворитель непроточного элемента могут быть смешаны во влажных и/или сухих условиях. В варианте осуществления MnO_2 катодная смесь и анодный растворитель непроточного элемента могут быть смешаны в массовом соотношении MnO_2 катодной смеси с анодным растворителем непроточного элемента приблизительно от 7:1 до приблизительно 3:1, альтернативно приблизительно от 5:1 до приблизительно 2:1 или альтернативно приблизительно от 5:1 до приблизительно 4:1.

В варианте осуществления MnO_2 катодная влажная смесь может проявлять псевдопластичное поведение, например MnO_2 катодная влажная смесь является тиксотропной (т.е. псевдопластичной) жидкостью, при этом кажущаяся вязкость жидкости уменьшается с увеличением напряжения/сдвига. В варианте осуществления MnO_2 катодная влажная смесь имеет пастообразную консистенцию, тем самым позволяя формирование намазного MnO_2 катода.

В варианте осуществления MnO_2 катодная влажная смесь может быть факультативно профильтрована перед дальнейшей обработкой, чтобы убедиться в том, что никакие крупные комки материала не присутствуют в смеси и что состав MnO_2 катода может быть однородным.

В варианте осуществления MnO_2 катодная влажная смесь может быть раскатана в виде листа MnO_2 катодной смеси с помощью любого подходящего метода, такого как, например, намазывание влажной смеси на плоскую поверхность, заливка влажной смеси в форму, прокатка влажной смеси через валки, отливка валиком, валковое нанесение, пленочное литье, нанесение распылением, трафаретная печать, штранг-прессование, изостатическое прессование, одноосное прессование и т.д. В варианте осуществления лист MnO_2 катодной смеси может характеризоваться толщиной приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм, альтернативно приблизительно от 150 до приблизительно 600 мкм или альтернативно приблизительно от 300 до приблизительно 500 мкм.

В варианте осуществления лист MnO_2 катодной смеси может быть высушен (например, в печи) при температуре приблизительно от 40 до приблизительно 80°C, альтернативно приблизительно от 50 до приблизительно 70°C или альтернативно приблизительно от 55 до приблизительно 65°C с получением катодного MnO_2 высушенного листа. В варианте осуществления лист Zn анодной смеси непроточного элемента может быть высушен в печи при температуре приблизительно 60°C. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что сушка листа MnO_2 катодной смеси удаляет из листа смеси по меньшей мере часть растворителя непроточного элемента.

В варианте осуществления MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на токосъемнике с получением MnO_2 катода. В варианте осуществления MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на токосъемнике под высоким давлением, таким как, например, давление приблизительно от 3000 до приблизительно 10000 фунтов на кв.дюйм, альтернативно приблизительно от 5000 до приблизительно 9000 фунтов на кв.дюйм или альтернативно приблизительно от 6000 до приблизительно 8000 фунтов на кв.дюйм. В варианте осуществления MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на токосъемнике таким образом, чтобы MnO_2 катодная смесь находилась в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, например MnO_2 катодная смесь находится в электрическом контакте, по меньшей мере, с первой стороной токосъемника.

В варианте осуществления первый MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на первой стороне токосъемника, а второй MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на второй стороне токосъемника с получением MnO_2 катода таким образом, что MnO_2 катодная смесь находится в электрическом контакте как с первой стороной, так и со второй стороной токосъемника. MnO_2 катодные высушенные листы (например, первый MnO_2 катодный высушенный лист, второй MnO_2 катодный высушенный лист) могут быть спрессованы одновременно на соответствующих сторонах токосъемника. В качестве альтернативы высушенные MnO_2 катодные листы (например, первый MnO_2 катодный высушенный лист, второй MnO_2 катодный высушенный лист) могут быть спрессованы на соответствующих сторонах токосъемника в разные моменты времени (например, последовательно).

В альтернативном варианте осуществления MnO_2 катодная влажная смесь может быть раскатана в виде листа MnO_2 катодной смеси непосредственно на токосъемнике с последующей сушкой, как ранее описано в данной заявке, с получением MnO_2 катода. В таком варианте осуществления раскатка листа

MnO₂ катодной смеси на токосъемнике может быть достигнута с помощью любого подходящего метода, такого как, например, штранг-прессование, изостатическое прессование, одноосное прессование и т.д.

В варианте осуществления MnO₂ катод может быть дополнительно обернут по меньшей мере в одну мембрану сепаратора электродов, альтернативно по меньшей мере в две мембраны сепаратора электродов, альтернативно по меньшей мере в три мембраны сепаратора электродов, альтернативно по меньшей мере в четыре мембраны сепаратора электродов или альтернативно по меньшей мере в пять мембран сепаратора электродов, чтобы получить герметичный MnO₂ катод. В варианте осуществления мембрана сепаратора электродов, используемая для герметизации MnO₂ катода, выполнена из целлофановой пленки. Кроме того, с помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что другое число и конфигурации мембран сепаратора электродов зависит от желаемой конструкции батареи.

В варианте осуществления MnO₂ катод может представлять собой пластину с плоскими поверхностями, при этом пластина может характеризоваться толщиной приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм, альтернативно приблизительно от 150 до приблизительно 600 мкм или альтернативно приблизительно от 300 до приблизительно 500 мкм. В варианте осуществления MnO₂ катод может характеризоваться толщиной приблизительно 400 мкм.

В варианте осуществления MnO₂ катод может быть выполнен из пористого композиционного материала. В варианте осуществления MnO₂ катод может характеризоваться пористостью приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.%, альтернативно приблизительно от 10 до приблизительно 85 об.% альтернативно приблизительно от 20 до приблизительно 80 об.% в пересчете на общий объем MnO₂ катодной смеси катода MnO₂.

В варианте осуществления раствор электролита непроточного элемента выполнен в виде транспорта ионов, таких как, например, водный аккумуляторный электролит или водный электролит. В варианте осуществления водный аккумуляторный электролит выполнен из любого подходящего водного электролита, имеющего ионную проводимость и со значением pH, равным приблизительно 14, альтернативно менее чем приблизительно 14, альтернативно менее чем приблизительно 13 или альтернативно менее чем приблизительно 12. В случае перезаряжаемых батарей (например, вторичных Zn-MnO₂ батарей, непроточных вторичных Zn-MnO₂ батарей, проточных вторичных Zn-MnO₂ батарей и т.д.) электролит имеет важное значение как для активного/разрядного цикла батареи (пока батарея поставляет ток) и для цикла подзаряда, когда Zn может быть электроосажден для пополнения анодного материала (например, Zn анода, Zn анода непроточного элемента).

В варианте осуществления раствор электролита непроточного элемента содержит гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития и т.п. или их комбинации в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.%, альтернативно приблизительно от 10 до приблизительно 40 мас.% или альтернативно приблизительно от 25 до приблизительно 35 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента. В варианте осуществления раствор электролита непроточного элемента содержит гидроксид калия в концентрации приблизительно 30 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента.

В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть собрана с использованием любого подходящего метода. В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может содержать по меньшей мере один Zn анод непроточного элемента и по меньшей мере один MnO₂ катод. В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может содержать более одного Zn анода непроточного элемента и более одного MnO₂ катода, при этом аноды и катоды собраны в чередующейся конфигурации, например аноды и катоды попеременно чередуются друг с другом. Например, если непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея состоит из двух катодов и трех анодов, электроды будут попеременно чередоваться друг с другом: анод, катод, анод, катод и анод. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что количество электродов непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи зависит от желаемых параметров для такой вторичной Zn-MnO₂ батареи. В варианте осуществления количество электродов (например, Zn анод непроточного элемента, MnO₂ катод) в непроточной вторичной Zn-MnO₂ батарее может быть выбрано в зависимости от размера и свойств электродов, таким образом, емкости анода и катода могут быть, по меньшей мере, приблизительно сбалансированы.

В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть собрана путем чередования требуемого количества герметичных Zn анодов непроточного элемента и требуемого количества герметичных MnO₂ катодов и крепления электродов вместе с раствором электролита непроточного элемента при сжатии в корпусе непроточной батареи.

В варианте осуществления способ получения энергии может включать следующие этапы: (I) обеспечение сборки непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, как описано в данной заявке, при этом непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть заряжена, когда собрана; (II) разряд непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения разряда для получения энергии, при этом по меньшей мере часть Zn из Zn анода непроточного элемента окисляется; (III) заряд вторичной проточной Zn-MnO₂ батареи до напряжения заряда, при этом по меньшей мере часть ZnO из Zn анодной смеси непроточного элемента вос-

становливается в Zn; и (IV) повторение разряда и заряда проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

В общем случае емкость данной батареи может быть измерена и выражена через удельную энергию, например через удельную энергию на единицу объема, которая представляет собой отношение энергии, получаемой из элемента или батареи, к ее объему. Удельная энергия на единицу объема обычно выражается в ватт-часах (энергия) на литр (объем), записывается как Вт·ч/л. Некоторые факторы, которые могут влиять на удельную энергию (например, удельную энергию на единицу объема) данного элемента или батареи, могут включать теоретическую энергию элемента или батареи, которая зависит от типа, размера и формы используемых электродов, а также от типа и концентрации раствора электролита; количества инертного материала (в отличие от электрохимически активного материала), включая сепараторы, связующие вещества, сосуды для аккумуляторов, воздушное пространство, обшивку и т.д.; и количества электрохимически активного материала, находящегося в элементе или батарее. В варианте осуществления непроточная вторичная батарея Zn-MnO₂ может характеризоваться удельной энергией на единицу объема, равной или большей чем приблизительно 120 Вт·ч/л, альтернативно равной или большей чем приблизительно 150 Вт·ч/л или альтернативно равной или большей чем приблизительно 200 Вт·ч/л.

В общем случае плотность тока электрода или системы электродов относится к величине тока, который протекает через такой электрод или систему электродов на единицу площади поверхности электрода(ов). Плотность тока обычно выражается в А/см². Аналогично факторам, которые влияют на удельную энергию, некоторые факторы, которые могут повлиять на плотность тока, включают в себя тип окислительно-восстановительных химических процессов, которые происходят на электродах; количество инертного материала (в отличие от электрохимически активного материала), включая сепараторы, связующие вещества, сосуды для аккумуляторов, воздушное пространство, обшивку и т.д.; количество электрохимически активного материала, находящегося в элементе или батарее; а также размер и форма используемых электродов, так как это связано с площадью поверхности. В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть охарактеризована плотностью тока приблизительно от 180 до приблизительно 300 А/см², альтернативно приблизительно от 190 до приблизительно 290 А/см² или альтернативно приблизительно от 200 до приблизительно 280 А/см².

Как правило, циклический ресурс относится к числу циклов разряда-заряда, которому элемент или батарея может быть подвергнута, прежде чем она перестанет удовлетворять конкретным эксплуатационным показателям. В варианте осуществления эксплуатационные показатели могут включать напряжение разряда или ток в течение определенного отрезка времени, который может или не может быть определен для заданного числа циклов разряда. В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть охарактеризована циклическим ресурсом, равным или большим чем приблизительно 5000 циклов, альтернативно равным или большим чем приблизительно 9000 циклов или альтернативно равным или большим чем приблизительно 10000 циклов.

В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть использована при температуре приблизительно от -10 до приблизительно 65°C, альтернативно приблизительно от -5 до приблизительно 65°C или альтернативно приблизительно от 0 до приблизительно 65°C.

Проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея

В варианте осуществления вторичная Zn-MnO₂ батарея выполнена в виде проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи. В этой конфигурации электролит выполнен с возможностью свободно протекать между Zn и MnO₂ электродами. В варианте осуществления принудительная проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит корпус проточной батареи, Zn анод проточного элемента, MnO₂ катод и раствор электролита проточного элемента, причем Zn анод проточного элемента, MnO₂ катода и раствор электролита проточного элемента могут быть расположены внутри корпуса проточной батареи.

Корпус проточной батареи выполнен с возможностью содержать проточные аноды, раствор электролита проточного элемента и обеспечивать путь прохождения для циркуляции раствора электролита проточного элемента. В варианте осуществления корпус проточной батареи выполнен в виде штампованной камеры или контейнера, который в общем случае нечувствителен по отношению к раствору электролита проточного элемента. В варианте осуществления корпус проточной батареи выполнен в виде полипропиленовой штампованной камеры, штампованной камеры из акрилового полимера или тому подобному.

С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что MnO₂ катод, описанный как часть непроточной Zn-MnO₂ вторичной батареи, также может быть использован в качестве MnO₂ катода для проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи. В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит отдельный, самозакрепленный MnO₂ катод. В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит MnO₂ катод, имеющий конфигурацию пластины, при этом катод может иметь плоские поверхности, тем самым обеспечивая возможность многоуровневой конструкции проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

В варианте осуществления раствор электролита проточного элемента выполнен в виде транспорта ионов, такого как, например, водный аккумуляторный электролит или водный электролит. В варианте осуществления водный аккумуляторный электролит выполнен в виде любого подходящего водного элек-

тролита с хорошей ионной проводимостью и со значением pH, равным приблизительно 14, альтернативно менее чем приблизительно 14, альтернативно менее чем приблизительно 13 или альтернативно менее чем приблизительно 12. В случае перезаряжаемых батарей (например, вторичных Zn-MnO₂ батарей, непроточных вторичных Zn-MnO₂ батарей, проточных вторичных Zn-MnO₂ батарей и т.д.) электролит имеет важное значение как для активного/разрядного цикла батареи (пока батарея поставляет ток), так и для цикла подзаряда, когда Zn может быть электроосажден для пополнения анодного материала (например, Zn анода, Zn анода проточного элемента).

В варианте осуществления раствор электролита проточного элемента содержит гидроксид (например, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития и т.п.) и оксид цинка (ZnO), причем гидроксид может присутствовать в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.%, альтернативно приблизительно от 10 до приблизительно 40 мас.% или альтернативно приблизительно 25 до приблизительно 35 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента; а ZnO может присутствовать в количестве приблизительно от 0 до приблизительно 200 г/л, альтернативно приблизительно от 30 до приблизительно 100 г/л или альтернативно приблизительно от 50 до приблизительно 80 г/л. В варианте осуществления раствор электролита проточного элемента содержит гидроксид калия в концентрации приблизительно 30 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента; а ZnO в количестве приблизительно 60 г/л. Количество ZnO в растворе электролита проточного элемента может изменяться в зависимости от состояния заряда-разряда батареи, так как ZnO образуется при разряде батареи и поглощается во время электроосаждения Zn во время цикла подзаряда батареи.

В варианте осуществления Zn анод проточного элемента содержит электроосажденный Zn и токо-съемник, при этом Zn может быть электроосажден на токосъемнике во время цикла подзарядки. Одновременно с тем, что настоящее изобретение будет подробно рассмотрено в контексте цинкового анода проточного элемента, следует понимать, что другие материалы, такие как, например, другие металлы, алюминий, никель, магний и т.д., могут быть использованы в качестве анодов проточного элемента или анодных материалов. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что Zn как часть Zn анодной смеси проточного элемента является электрохимически активным материалом и может участвовать в окислительно-восстановительной реакции (в соответствии с реакциями, приведенными на фиг. 1), тем самым внося вклад в общее напряжение батареи, в то время как токосъемник предназначен для проведения тока, обеспечения протекания электронов и не вносит вклад в общее напряжение батареи. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что токосъемник, описанный как часть непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи (например, часть Zn анода непроточного элемента, часть MnO₂ катода), также может быть использован в качестве токосъемника для Zn анода проточного элемента.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть собрана с использованием любого подходящего метода. В варианте осуществления проточная вторичная батарея Zn-MnO₂ может содержать по меньшей мере один Zn анод проточного элемента и по меньшей мере один MnO₂ катод. В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может содержать более одного Zn анода проточного элемента. С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что количество электродов в проточной вторичной Zn-MnO₂ батарее зависит от желаемых параметров для такой вторичной Zn-MnO₂ батареи. В варианте осуществления количество электродов (например, Zn анода проточного элемента, MnO₂ катода) в проточной вторичной Zn-MnO₂ батарее может быть выбрано в зависимости от размера и свойств электродов таким образом, чтобы емкости анода и катода были сбалансированы.

В варианте осуществления, приведенном на фиг. 3А, показан вид сверху проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи 200. Электроды заключены в корпусе 50 проточной батареи, которая содержит по меньшей мере два отверстия 30 для циркуляции раствора электролита проточного элемента. В некоторых вариантах осуществления корпус 50 проточной батареи может не содержать любые отверстия и внутреннее устройство циркуляции жидкости, например насос, может быть использовано для циркуляции жидкости в корпусе 50 проточной батареи. Два Zn анода проточного элемента расположены на внутренних поверхностях корпуса 50 проточной батареи, при этом Zn аноды проточного элемента обращены друг к другу (например, Zn аноды проточного элемента расположены на внутренних поверхностях корпуса 50 проточной батареи и обращены друг к другу или расположены диаметрально противоположно друг к другу). Zn аноды проточного элемента содержат токосъемник 40 и электроосажденный Zn 20. MnO₂ катод 10 расположен в середине корпуса 50 проточной батареи между двумя Zn анодами проточного элемента. В то же время как описанная конфигурация MnO₂ катода 10 между Zn анодами, так и другие конфигурации также могут быть возможными.

В варианте осуществления, приведенном на фиг. 3В, показано схематическое изображение вида сбоку проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи 200, приведенной на фиг. 3А. Zn аноды проточного элемента, содержащие токосъемник 40 и электроосажденный Zn 20, также показаны на фиг. 3В вместе с MnO₂ катодом 10. На схематическом изображении вида сбоку, приведенном на фиг. 3В, также показаны оба отверстия 30, которые позволяют раствору электролита проточного элемента циркулировать в соответствии со стрелками 31 потока электролита, причем первое отверстие (например, впускное отверстие)

находится в нижней области корпуса проточной батареи, а второе отверстие (например, выпускное отверстие) находится в верхней части корпуса проточной батареи. Эта конфигурация отверстий в корпусе проточной батареи может обеспечить вертикальный поток раствора электролита проточного элемента между соседними электродами (например, Zn анодом проточного элемента, MnO_2 катодом). В альтернативном варианте осуществления первое отверстие, расположенное в нижней части корпуса проточной батареи, может быть выпускным отверстием, а второе отверстие, расположенное в верхней области корпуса проточной батареи, может быть впускным отверстием.

В варианте осуществления средство для циркуляции раствора электролита проточного элемента выполнено в виде насоса, который прокачивает раствор электролита проточного элемента через корпус проточной батареи (например, через отверстия в корпусе проточной батареи). С помощью описания настоящего изобретения специалисту в данной области техники будет понятно, что альтернативные способы могут быть использованы для обеспечения циркуляции раствора электролита проточного элемента между положительным и отрицательным электродами (например, Zn анодом проточного элемента, MnO_2 катодом). Например, внутренний перемешиватель или смеситель может быть предусмотрен в корпусе проточной батареи, и внешний приводной вал может быть механически соединен с перемешивателем или смесителем для его вращения для того, чтобы раствор электролита проточного элемента циркулировал.

В варианте осуществления одна или несколько распорных деталей могут быть использованы для физического разделения электродов (например, Zn анода проточного элемента, MnO_2 катода) в проточной вторичной Zn- MnO_2 батарее. В варианте осуществления распорные детали могут быть выполнены из материалов, которые (I) являются химически стабильными в растворе электролита проточного элемента, который является едким веществом (например, имеет значение pH равно приблизительно 14) и (II) имеют высокое электрическое сопротивление. Неограничивающие примеры материалов, подходящих для использования в качестве распорных деталей, включают нейлон, сополимеры акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС), ПТФЭ, акриловые полимеры, полиолефины и тому подобное.

В варианте осуществления распорные детали содержат прокладочные шайбы, распорные стержни, стяжные шпильки и т.д. В варианте осуществления прокладочные шайбы могут быть прикреплены к одному электроду или как к положительному, так и к отрицательному электродам (например, Zn аноду проточного элемента, MnO_2 катоду) и соответствующие электроды могут быть выполнены со сквозными отверстиями, которые могут соответствовать сквозным отверстиям шайб. В варианте осуществления прокладочные шайбы могут иметь толщину, соответствующую желаемому расстоянию между соседними электродами (например, Zn анодом проточного элемента, MnO_2 катодом), и прокладочные шайбы могут быть прикреплены к поверхности электродов (например, Zn аноду проточного элемента, MnO_2 катоду) таким образом, что каждая пара смежных электродов может быть разнесена друг от друга на толщину одной прокладочной шайбы.

В варианте осуществления каждый электрод (например, Zn анод проточного элемента, MnO_2 катод) может иметь соответствие контура прокладочных шайб и сквозных отверстий таким образом, что, когда электроды (например, Zn анод проточного элемента, MnO_2 катод) укладываются в корпуса проточной батареи, прокладочные шайбы и сквозные отверстия всех электродов будут выровнены. В таком варианте осуществления стяжные шпильки могут быть вставлены через сквозные отверстия для того, чтобы собрать электродный пакет и удерживать электроды (например, Zn анода проточного элемента, MnO_2 катод) выровненными внутри корпуса проточной батареи. В варианте осуществления стяжные шпильки могут также быть сформированы/использованы для поддержки пакета электродов внутри корпуса проточной батареи. Например, внутренняя поверхность корпуса проточной батареи может быть выполнена с бортиком или выступом, в котором ряд стяжных шпилек может быть сидящим на бортике для поддержки всего электродного пакета внутри корпуса проточной батареи.

В альтернативном варианте осуществления распорные детали могут быть расположены в конфигурации "оконной рамы", при этом ряд продольных распорных стержней может быть зафиксирован в вертикальном параллельном соединении с одним электродом или как с положительным, так и с отрицательным электродами (например, Zn анодом проточного элемента, MnO_2 катодом). Распорные стержни могут быть разнесены в стороны друг от друга, чтобы образовать вертикальные параллельные проточные каналы между соседними электродами (например, Zn анодом проточного элемента, MnO_2 катодом).

В другом варианте осуществления распорные детали могут быть расположены в змеевидной конфигурации, при этом непрерывный змеевидный проточный канал может быть образован между соседними электродами (например, Zn анодом проточного элемента, MnO_2 катодом). В таком варианте осуществления вертикальные распорные стержни, имеющие длину короче, чем длина смежных с ними электродов, будет соединяться с горизонтальными распорными стержнями для блокирования концов проточных каналов, образованных вертикальными распорными стержнями. В результате может быть создан непрерывный змеевидный проточный путь, начинающийся от одного угла электрода (например, Zn анода проточного элемента, MnO_2 катода) и заканчивающийся на противоположном углу.

В еще одном варианте осуществления электроды (например, Zn анод проточного элемента, MnO_2 катод) содержат распорные детали в виде изолирующих выступов, при этом изолирующие выступы могут быть в изолирующих сферах, которые запрессованы, например, в отверстия, выполненные в электро-

де (например, Zn аноде проточного элемента, MnO_2 катоде). В таком варианте конструкция распорных деталей может определить характер движения потока и характеристики раствора электролита проточного элемента. Неограничивающие примеры характеров движения потока, которые могут быть созданы с помощью различных конструкций распорных деталей, включают змеевидный поток, линейный поток между электродами, последовательные/параллельные сочетания потока между электродами и т.д.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO₂ батареи дополнительно может содержать каталитическую пластину, расположенную в нижней части корпуса проточной батареи, при этом каталитическая пластина может собирать выделенный цинк, выпадающий из Zn анода проточного элемента. Каталитическая пластина может быть выполнена из чистого металла, покрытой никелем стали или стали, покрытой небольшими количествами катализаторов, предназначенными для поддержания выделения водорода. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, если выделенный цинк выпадает и остается на каталитической пластине, создается локальный коррозионный элемент с результирующим эффектом выделения водорода, происходящим на пластине, коррозии и растворения выделенного цинка. В варианте осуществления каталитическая пластина может удалить по меньшей мере часть металлического цинка, который отделился по какой-либо причине от Zn анода проточного элемента. В варианте осуществления каталитическая пластина может удалить весь металлический цинк, который отделился по какой-либо причине от Zn анода проточного элемента. В альтернативном варианте осуществления каталитическая пластина может быть электрически соединена с MnO_2 катодом, способствуя тем самым легкому растворению любых твердых частиц металлического цинка, попадающих на каталитическую пластину.

В варианте осуществления в течение цикла работы проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи ZnO раствор электролита проточного элемента может быть осажден в виде металлического Zn на токосъемнике Zn анодов проточного элемента во время заряда. Когда проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея разряжается при использовании, металлический цинк, осажденный на токосъемнике Zn анодов проточного элемента, может быть окислен с образованием оксида цинка, который затем растворяется обратно в растворе электролита проточного элемента.

В варианте осуществления раствор электролита проточного элемента может непрерывно циркулировать через корпус проточной батареи, как было описано в данной заявке ранее, тем самым поддерживая хорошее перемешивание раствора электролита проточного элемента и обеспечивая равномерное, однородное смешивание и температуру раствора электролита проточного элемента. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что концентрация соединений цинка (например, ZnO) в растворе электролита проточного элемента уменьшается во время заряда проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, а непрерывная циркуляция раствора электролита проточного элемента сохраняет концентрацию соединений цинка равномерной во всем объеме раствора, тем самым минимизируя образование дендритов Zn и обеспечивая равномерное осаждение Zn на Zn аноде проточного элемента.

В варианте осуществления непрерывная циркуляция раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи может обеспечить полное растворение всего Zn из Zn анода проточного элемента во время разряда. В таком варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть подвергнута циклу восстановления, при этом весь Zn может быть растворен/удален из Zn анода проточного элемента, тем самым обеспечивая возврат Zn анода проточного элемента в исходное состояние (например, состояние до использования проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи). В варианте осуществления цикл восстановления может выполняться периодически в течение срока службы проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи для улучшения производительности батареи и продления срока службы батареи. В варианте осуществления цикл восстановления может быть выполнен по меньшей мере каждые 20 циклов заряда/разряда, альтернативно по меньшей мере 25 циклов заряда/разряда или альтернативно по меньшей мере 30 циклов заряда/разряда.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может работать как замкнутая система, в которой любые газы, выделяющиеся из электродов (кислород из MnO_2 катода и водород из Zn анода проточного элемента), могут быть соединены с образованием воды, тем самым обеспечивая постоянный запас воды в проточной вторичной Zn-MnO₂ батарее в течение срока ее службы. В варианте осуществления небольшие кусочки катализатора могут быть помещены в свободное пространство электролита проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, тем самым снижая давление при работе по замкнутому циклу. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что снижение давления обусловлено соединением водорода и кислорода, образуемых во время работы проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

В варианте осуществления способ получения энергии может включать следующие этапы: (I) обеспечение сборки проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, как описано в данном документе; (II) заряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения заряда, при этом ZnO из раствора электролита проточного элемента осаждается в виде электроосажденного Zn на токосъемнике Zn анода проточного элемента; (III) разряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения разряда для получения энергии, при этом по меньшей мере часть электроосажденного Zn из Zn анода проточного элемента окисляется и возвращается в раствор электролита проточного элемента; (IV) факультативный дополнительный разряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до конечного напряжения ниже вышеуказанного напряжения разряда, причем электроосажденный Zn Zn анода проточного элемента полностью удаляется из Zn

анода проточного элемента; и (V) непрерывную циркуляцию раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи во время вышеуказанных этапов заряда, разряда и дополнительного разряда проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи до вышеупомянутого конечного напряжения, при этом электроосажденный Zn отделяется и повторно осаждается на токосъемнике Zn анода проточного элемента.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может характеризоваться удельной энергией на единицу объема, равной или большей чем приблизительно 60 Вт·ч/л, альтернативно равной или большей чем приблизительно 50 Вт·ч/л или альтернативно равной или большей чем приблизительно 40 Вт·ч/л.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может характеризоваться плотностью тока приблизительно от 0,01 до приблизительно 0,1 А/см², альтернативно приблизительно от 0,01 до приблизительно 0,03 А/см² или альтернативно приблизительно от 0,01 до приблизительно 0,02 А/см².

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может характеризоваться циклическим ресурсом, равным или большим чем приблизительно 200 циклов, альтернативно равным или большим чем приблизительно 250 циклов или альтернативно равным или большим чем приблизительно 300 циклов.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть использована при температурах в диапазоне приблизительно от 5 до приблизительно 65°C, альтернативно приблизительно от 10 до приблизительно 65°C или альтернативно приблизительно от 15 до приблизительно 65°C.

В варианте осуществления вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея) и способы их использования, описанные в данном документе, могут преимущественно отображать улучшенную стабильность, производительность и/или другие требуемые особенности или характеристики. В общем случае устройства, которые используются для хранения электрической энергии, должны быть безопасными, экологически чистыми, недорогими и надежными, не требующими технического обслуживания в течение многих лет. Вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, выражают новый подход к проектированию, производству и применению хорошо зарекомендовавшей себя электрохимической системы (например, Zn-MnO_2), ведущий к новой вторичной или перезаряжаемой батарее, которая может обладать высоким циклическим ресурсом; дешевой конструкцией; безопасностью, негорючим раствором электролита (например, раствором электролита непроточного элемента, раствором электролита проточного элемента); и не требующей технического обслуживания, обеспечивая высокую емкость и подачу высокой мощности электрической энергии. Не желая быть ограниченными теорией, можно считать, что вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, имеют большую допустимую мощность, обусловленную быстрой кинетикой электродов (например, Zn анода непроточного элемента, Zn анода проточного элемента, MnO_2 катода), и низкое сопротивление раствора электролита (например, раствора электролита непроточного элемента, раствора электролита проточного элемента).

В варианте осуществления вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, могут с успехом демонстрировать характеристики недорогой, перезаряжаемой батареи с улучшенным циклическим ресурсом и высокой удельной энергией на единицу объема, улучшенной производительностью при высоких плотностях тока; и использующей экологически чистые материалы в качестве электроактивных электродных материалов. Благодаря этим преимуществам вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея) имеют высокие возможности для замены свинцово-кислотных и никель-кадмиевых батарей при применении для высокой мощности, таком как автомобильные стартерные батареи (АСБ) и резервные системы бесперебойного питания (СБП). Например, в автомобилях, когда двигатель включен, на доли секунды требуется высокая мощность, как правило 300 А при 12 V, что может повторяться несколько раз. Кроме того, при применении СБП требуется высокая мощность, если первичный источник питания отказывает во время работы высокочастотных нестационарных нагрузок. В настоящее время используемые свинцово-кислотные батареи не только сделаны из опасных материалов, таких как свинец и кислотный электролит, но они также имеют низкую удельную энергию на единицу объема (например, 50-60 Вт·ч/л), ограниченный срок службы при глубоком разряде или повторном использовании в ситуациях больших потоков энергии (мощности). Тем не менее, при существующих технологиях батарей только свинцово-кислотные обладают как стандартной ценой, сопоставимой при таких типах применения, так и безопасны в эксплуатации (по сравнению с Li-ion или Na-S технологией).

В варианте осуществления вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данной заявке, преимущественно могут быть выполнены в намазной конфигурации, причем по меньшей мере один электрод выполнен в виде намазного электрода, такой как, например, намазной Zn анод непроточного элемента, намазной MnO_2 катод и т.д. В таком варианте осуществления намазная конфигурация вторичных Zn-MnO_2 батарей

(например, непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи) может оптимизировать батареи для применений при высоких мощностях, таких как, например, запуск транспортных средств и защита электропитания.

В варианте осуществления вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, могут успешно обеспечивать высокие токи при очень высоких плотностях тока. В таком варианте осуществления с учетом выигрышной низкой стоимости и высокой мощности вторичных Zn-MnO_2 батарей (например, непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи), описанных в данном документе, эти вторичные Zn-MnO_2 батареи могут быть использованы в качестве стартерных аккумуляторных батарей для автотранспорта или в СБП применениях как недорогая и экологически чистая непосредственная замена используемых в настоящее время свинцово-кислотных батарей. Непроточные вторичные Zn-MnO_2 батареи, описанные в данной заявке, могут быть с успехом использованы больше чем в 10000 циклах быстрой зарядки при высокой мощности циклической работы как батареи транспортных средств.

В варианте осуществления непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, описанная в данном документе, может быть успешно заряжена уже в собранном/изготовленном виде, таким образом, не требуется дополнительная обработка и сокращается время производства и необходимая площадь для ее изготовления.

В варианте осуществления проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, описанная в данном документе, может преимущественно содержать отдельные MnO_2 катоды, предоставляемые непрерывно циркулирующим раствором электролита проточного элемента, тем самым устраняя необходимость в каких-либо дополнительных опорных конструкциях или геометрии.

В варианте осуществления стоимость материала, необходимого для вторичных Zn-MnO_2 батарей (например, непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи), описанных в данном документе, преимущественно может быть менее половины стоимости материалов для свинцово-кислотной батареи. Низкая стоимость таких перезаряжаемых, высоко мощных, с длительным сроком службы вторичных Zn-MnO_2 батарей делает вторичные Zn-MnO_2 батареи, описанные в данном документе, весьма ценными и востребованными.

В варианте осуществления вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, преимущественно могут показывать хороший ионный перенос и высокую проводимость, которая требуется для применения при высокой мощности, чтобы уменьшить сопротивление поляризации, вследствие оптимизации состава и толщины электрода, а также концентрации электролита. В варианте осуществления малогабаритные вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея) преимущественно могут проявлять отличные эксплуатационные характеристики с точки зрения требования к минимальному напряжению для стартерных батарей в транспортных средствах при высоких разрядных токах (разрядных токах 3-4C). Как правило, разрядный ток является мерой скорости, с которой элемент или батарея разряжается по отношению к своей максимальной емкости. При описании батареи ток разряда часто выражается как ток, численно равный номинальной емкости, для того, чтобы нормализовать ток относительно емкости батареи, так как емкости батарей часто очень отличаются между собой. Например, разрядный ток 1C означает, что ток разряда может разрядить батарею полностью за 1 ч.

В варианте осуществления вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, предпочтительно могут демонстрировать многократный успешный пуск двигателя в транспортном средстве. Вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, преимущественно могут иметь запас энергии вдвое больше в сравнении со свинцово-кислотной батареей. Вторичные Zn-MnO_2 батареи (например, непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея, проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея), описанные в данном документе, могут также показывать отличные эксплуатационные характеристики при низких температурах (например, около 0°C) и поддерживать напряжение значительно выше 7,2 В, как требуется для токов холодного пуска в соответствии со стандартами САИ, при использовании в транспортных средствах. Дополнительные преимущества вторичных Zn-MnO_2 батарей (например, непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи) и способы их использования могут быть очевидными для специалиста в данной области техники, рассматривающего настоящее изобретение.

Примеры

Варианты осуществления описаны в целом, следующие примеры приведены в качестве конкретных вариантов осуществления изобретения для демонстрации практического применения и их преимуществ. Понятно, что эти примеры приведены в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничения каким-либо образом технического описания или формулы изобретения.

Пример 1.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, были исследованы поведение вязкости MnO_2 катодной смеси; влияние толщины MnO_2 катода

на разрядную емкость.

MnO₂ катодная смесь была получена путем смешивания в течение 2 мин 65 мас.% MnO₂, 35 мас.% графита и 5 мас.% эмульсии тефлона, при этом эмульсия тефлона содержит 60 мас.% тефлона, с последующим фильтрованием MnO₂ катодной смеси. Поведение вязкости MnO₂ катодной смеси было проанализировано с помощью реометра ARES в режиме контролируемого напряжения, а данные приведены на диаграмме фиг. 4А. MnO₂ катодная смесь четко проявляет сильно выраженное псевдопластичное поведение. Для напряжений ниже 50 Па упругое поведение доминирует над вязким поведением. Для напряжений выше приблизительно 50 Па главный член является обратным, как показано на фиг. 4В.

Пример 2.

MnO₂ катодная смесь, описанная в примере 1, была использована для изготовления MnO₂ катодов трех различных толщин: 1 мм (0,039 дюйма), 0,6 мм (0,024 дюйма), 0,4 мм (0,016 дюйма). В качестве анода во всех случаях был использован Zn анод непроточного элемента толщиной 0,4 мм (0,016 дюйма), содержащий 85 мас.% Zn, 10 мас.% ZnO и 5 мас.% эмульсии тефлона, причем эмульсия тефлона содержит 60 мас.% тефлона. В качестве раствора электролита непроточного элемента был использован 30 мас.% водный раствор гидроксида калия.

Непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи были изготовлены путем термосваривания Zn анода непроточного элемента с одним слоем мембраны FS 2192 SG в качестве мембраны сепаратора электродов для анода; обертыванием MnO₂ катода 3 слоями аккумуляторной целлофановой пленки в качестве мембраны сепаратора электродов для катода; чередования двух MnO₂ катодов и трех Zn анодов непроточного элемента с последующим закреплением этих электродов при сжатии в полисульфоновой штампованной камере. 30 мас.% раствор гидроксида калия (KOH) был использован в качестве раствора электролита непроточного элемента.

Непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи были испытаны при высоких разрядных токах (3С), а данные приведены на диаграмме на фиг. 5. Этот разрядный ток (3С) или плотность тока необходимы для стартерной батареи транспортного средства. Были заданы три сильноточных импульса длительностью 30 с каждый с 5 с паузами между импульсами. Как показано на фиг. 5, при уменьшении толщины MnO₂ катода увеличиваются допустимые разрядные токи. Для более тонких MnO₂ катодов достижимая емкость увеличивается. Из фиг. 5 видно, что уменьшение толщины MnO₂ катода ведет к лучшим характеристикам напряжения непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи. Это напряжение непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи выше минимальных требований по напряжению для работы генератора в транспортном средстве, если секции таких батарей соединены последовательно.

Пример 3.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, было исследовано влияние толщины мембраны сепаратора электродов MnO₂ катода на характеристики непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

Непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи были получены, как описано в примере 2, с той разницей, что количество слоев мембраны сепаратора электродов (например, аккумуляторной целлофановой пленки) MnO₂ катода изменялось для получения желаемых толщин мембраны сепаратор электродов. Показатель, используемый для измерения характеристики непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, является произведением прикладываемого тока и толщины мембраны сепаратора электродов при заданном напряжении, что представляет собой косвенный показатель сопротивления поперек мембраны сепаратора электродов, результаты приведены на фиг. 6. Как можно видеть из диаграммы на фиг. 6, если толщина мембраны сепаратора электродов MnO₂ катода уменьшается, то омическое падение напряжения поперек мембраны сепаратора электродов MnO₂ катода также уменьшается.

Пример 4.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, было исследовано влияние расположения вывода токосъемника, а также размера электрода в непроточной вторичной Zn-MnO₂ батарее.

Непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи были изготовлены, как описано в примере 2. Расположение вывода токосъемника (вывода ТС) изменялось в соответствии со схемой на фиг. 7. В одной конфигурации вывод токосъемника расположен в левом углу сетки токосъемника (сетки ТС) как часть электрода. В другой конфигурации вывод токосъемника расположен на левой стороне по всей длине сетки токосъемника (сетки ТС) как часть электрода.

Омическое падение напряжения было измерено в условиях падения напряжения при заданной плотности тока. Импульсное падение напряжения было измерено при заданной плотности тока в течение 10 с, данные приведены на фиг. 8. Два электрода, результаты испытаний которых приведены на фиг. 8А, имели одинаковый размер: 5 см×7,6 см, данные показывают, что для малых размеров электродов расположение вывода токосъемника не имеет значения, так как распределение тока является более равномерным. Тем не менее, влияние размера электрода и вывода токосъемника становится более существенным при больших разрядных токах. Два электрода, результаты испытаний которых приведены на фиг. 8В, имели одинаковый размер (8,9 см×11,4 см), но были больше, чем электроды, испытанные для данных,

приведенных на фиг. 8А. Данные на фиг. 8В показывают, что при увеличении размера электродов расположение вывода токосъемника играет существенную роль в распределении тока. Для больших электродов (например, 8,9 см×11,4 см), если вывод токосъемника размещен по всей длине сетки токосъемника, то омическое падение напряжения меньше, как показано на фиг. 8В.

Пример 5.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, было исследовано влияние концентрации гидроксида в растворе электролита непроточного элемента в непроточной вторичной Zn-MnO₂ батарее.

Непроточные вторичные Zn-MnO₂ батареи были изготовлены, как описано в примере 2, с той разницей, что концентрация гидроксида калия изменялась: 10, 30 и 37 мас.%. Влияние проводимости электролита было исследовано путем изменения концентрации гидроксида калия в растворе электролита непроточного элемента. Импульсное падение напряжения было измерено при заданной плотности тока в течение 10 с, а данные приведены на фиг. 9. На фиг. 9 показано влияние концентрации гидроксида калия в растворе электролита непроточного элемента при больших разрядных токах. При увеличении проводимости омическое падение измеряется в виде уменьшения импульсного падения напряжения.

Пример 6.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, было исследовано влияние связующего вещества MnO₂ катода в непроточной вторичной Zn-MnO₂ батарее.

MnO₂ катодная смесь приготовлена путем смешивания 67 мас.% MnO₂, 28 мас.% графита, 2 мас.% тефлона и 3 мас.% ПЭДОТ:ПСС в течение 2 мин с последующим фильтрованием MnO₂ катодной смеси и раскаткой ее в виде листа MnO₂ катодной смеси. Этот лист MnO₂ катодной смеси был сформирован на MnO₂ катоде с толщиной 0,6 мм (0,024 дюйма) путем прессования листа MnO₂ катодной смеси на Ni сетку токосъемника при давлении 10000 фунтов на кв.дюйм. Этот MnO₂ катод затем был использован для изготовления и испытания непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, как описано в примере 1. Результаты были построены совместно с данными, приведенными на фиг. 5, для сравнения, и все эти результаты приведены на фиг. 10. ПЭДОТ:ПСС был добавлен в MnO₂ катодную смесь в качестве проводящего связующего вещества. На фиг. 10 показано влияние добавления ПЭДОТ:ПСС на эксплуатационные характеристики при больших токах/разрядную емкость при больших токах непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи. При больших разрядных токах добавление связующего вещества (проводящего ПЭДОТ:ПСС) увеличивает допустимую емкость при дополнительной нагрузке MnO₂ (т.е. увеличенной толщине MnO₂ катода).

Пример 7.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, был исследован циклический ресурс непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

Непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея была изготовлена, как описано в примере 2. Было подано три импульса большого тока, а затем непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея была заряжена. Такой циклический заряд-разряд продолжался для изучения циклического ресурса непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи в типичных условиях пуска двигателя транспортного средства. Фиг. 11 четко показывает отличные циклические эксплуатационные характеристики при более 10000 попыток пуска без существенного ухудшения свойств активного материала в электродах.

Пример 8.

Были исследованы свойства непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, был исследован разряд при различных разрядных токах для непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи.

Непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея изготовлена, как описано в примере 2, испытания были проведены при температуре 0°C для оценки эксплуатационных характеристик непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи при низких температурах. В соответствии со стандартами САИ, низкотемпературные эксплуатационные характеристики батареи были протестированы при разных разрядных токах до падения напряжения батареи до 7,2 В через 30 с, а данные приведены на фиг. 12. Непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея явно демонстрирует хорошие эксплуатационные характеристики после 30 с разряда, поддерживая требуемое напряжение (7,2 В).

Пример 9.

Были исследованы свойства MnO₂ катода. Более конкретно, было исследовано строение MnO₂ катода.

MnO₂ катодная смесь была приготовлена путем смешивания 65 мас.% MnO₂, 30 мас.% графита и 5 мас. % тефлона в течение 2 мин с последующим фильтрованием MnO₂ катодной смеси и раскаткой ее в виде листа MnO₂ катодной смеси. Этот лист MnO₂ катодной смеси был сформирован в виде отдельного, самозакрепленного MnO₂ катода прессованием листа MnO₂ катодной смеси на Ni сетку токосъемника при давлении 10000 фунтов на кв.дюйм.

Снимок поперечного сечения отдельного, самозакрепленного MnO₂ катода, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведен на фиг. 13. Снимок, полученный с помощью скани-

рующего электронного микроскопа, показывает положение токосъемника 301 в пределах отдельного, самозакрепленного MnO_2 катода, а также MnO_2 катодную смесь 302, окружающую токосъемник 301.

Пример 10.

Были исследованы свойства проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи и/или ее компонентов. Более конкретно, были исследованы емкость и энергетический коэффициент полезного действия в проточной вторичной Zn-MnO_2 батарее.

MnO_2 катодная смесь приготовлена, как описано в примере 9. На Zn анод проточного элемента, содержащий покрытый Ni Cu токосъемник, предварительно осажден слой Zn . Размер Zn анода проточного элемента равен 2 дюйма×3 дюйма. Затем электроды (катодный узел и анодная пара) были помещены в акриловый корпус проточной батареи проточного элемента, как показано на фиг. 3А и В, с расстоянием 4 мм между MnO_2 катодом и Zn анодом проточного элемента для формирования проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи. Раствор электролита проточного элемента содержал 45 мас.% KOH и 60 мг/л ZnO , и раствор электролита проточного элемента омывал электроды (например, MnO_2 катод, Zn аноды проточного элемента).

Эксплуатационные характеристики проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи были измерены и результаты показаны на фиг. 14 и 15. На фиг. 14 показана емкость в зависимости от количества циклов, показывающая, что циклический ресурс проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи составляет по меньшей мере 200 циклов. На фиг. 15 показаны коэффициент использования тока и энергетический коэффициент полезного действия в зависимости от числа циклов для проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, подчеркивая, что циклический ресурс проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи составляет по меньшей мере приблизительно 200 циклов.

Дополнительное описание

Ниже приведены неограничивающие конкретные варианты в соответствии с настоящим изобретением.

В первом варианте осуществления вторичная Zn-MnO_2 батарея содержит корпус батареи, MnO_2 катод, Zn анод и раствор электролита. MnO_2 катод, Zn анод и раствор электролита расположены внутри корпуса батареи, а MnO_2 катод содержит MnO_2 катодную смесь и токосъемник. MnO_2 катодная смесь находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, а пористость MnO_2 катода составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO_2 катодной смеси MnO_2 катода.

Второй вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно первому варианту осуществления, отличающуюся тем, что емкости Zn анода и MnO_2 катода могут быть приблизительно сбалансированы.

Третий вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно первому или второму варианту осуществления, отличающуюся тем, что по меньшей мере один из Zn анода или MnO_2 катода может быть выполнен в намазной конфигурации.

Четвертый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого-третьего вариантов осуществления, отличающуюся тем, что по меньшей мере один из MnO_2 катода или Zn анода может иметь толщину приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм.

Пятый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого-третьего вариантов осуществления, отличающуюся тем, что по меньшей мере один из MnO_2 катода или Zn анода может иметь толщину приблизительно 400 мкм.

Шестой вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - пятого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что по меньшей мере один из MnO_2 катода или Zn анода может быть дополнительно обернут в мембрану сепаратора электродов.

Седьмой вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно шестому варианту осуществления, отличающуюся тем, что мембрана сепаратора электродов выполнена в виде полимерной мембраны, спеченной полимерной пленочной мембраны, полиолефиновой мембраны, полиолефиновой нетканой мембраны, целлюлозной мембраны, целлофановой пленки, аккумуляторной целлофановой пленки, спеченной полиолефиновой пленочной мембраны, гидрофильно модифицированной полиолефиновой мембраны или любых их комбинаций.

Восьмой вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - седьмого вариантов осуществления, в которой MnO_2 катодная смесь может содержать MnO_2 в количестве приблизительно от 45 до приблизительно 80 мас.%, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 10 до приблизительно 45 мас.% и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу MnO_2 катодной смеси.

Девятый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно восьмому варианту осуществления, отличающуюся тем, что MnO_2 может представлять собой электролитический диоксид марганца; в которой электропроводящий материал может представлять собой углерод, графит, графитовый порошок, порошок пластинчатого графита, порошок шаровидного графита, углеродную сажу, активированный уголь, проводящий углерод, аморфный углерод, стекловидный углерод или любую их комбинацию; и в которой связующее вещество может представлять собой полимер; фторполимер,

политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена и пропилена; поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер стирола и бутадиена, стирол-бутадиеновый каучук (СБК); проводящий полимер, полианилин, полипиррол, поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), сополимер 3,4-этилендиокситиофена с различными сомономерами (например, ПЭДОТ с различными допантами), сополимер 3,4-этилендиокситиофена и стиролсульфоната (ПЭДОТ:ПСС), поливиниловый спирт (ПВС), гидроксиметилцеллюлозу (ГМЦ), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и т.п. или их комбинации.

Десятый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - девятого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что MnO_2 катодная смесь дополнительно может содержать металл, Bi, Sr, Ca, Ba, их оксиды, их гидроксиды, их нитраты, их хлориды или любую их комбинацию.

Одиннадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно первому варианту осуществления, отличающуюся тем, что MnO_2 катод может быть выполнен в виде названного MnO_2 катода.

Двенадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - одиннадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что MnO_2 катод может содержать первый MnO_2 катодный высушенный лист, второй MnO_2 катодный высушенный лист и токосъемник, при этом первый MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на первой стороне токосъемника, при этом второй MnO_2 катодный высушенный лист может быть спрессован на второй стороне токосъемника, причем первый и второй MnO_2 катодные высушенные листы могут быть спрессованы на соответствующие стороны токосъемника при давлении приблизительно от 3000 до приблизительно 10000 фунтов на кв.дюйм и при этом MnO_2 катодная смесь может находиться в электрическом контакте как с первой стороной, так и со второй стороной токосъемника.

Тринадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - двенадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что токосъемник может быть выполнен в виде пористого металлического токосъемника, металлической проводящей сетки, металлической проводящей плетеной сетки, металлической проводящей просечно-вытяжной сетки, металлического проводящего экрана, металлической проводящей пластины, металлической проводящей фольги, металлической проводящей перфорированной пластины, металлической проводящей перфорированной фольги, металлического проводящего перфорированного листа, спеченного пористого металлического проводящего листа, спеченной металлической проводящей пены, просечно-вытяжного проводящего металла, перфорированного проводящего металла или любой их комбинации.

Четырнадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - двенадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что токосъемник содержит находящийся в углублении узел металлического токосъемника.

Пятнадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - четырнадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что токосъемник может содержать подложку токосъемника, содержащую графит, углерод, металл, сплав, сталь, медь, никель, серебро, платину, латунь или любую их комбинацию.

Шестнадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно пятнадцатому варианту осуществления, отличающуюся тем, что токосъемник может быть выполнен из металла, никеля, серебра, кадмия, олова, свинца, висмута или любой их комбинации, осажденных на подложке токосъемника.

Семнадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - шестнадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что токосъемник может содержать вывод токосъемника и при этом вывод токосъемника может находиться в электрическом контакте с наружной поверхностью MnO_2 катода.

Восемнадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - семнадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена в виде непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, в которой корпус батареи может быть выполнен в виде корпуса непроточной батареи, Zn анод может быть выполнен в виде Zn анода непроточного элемента, а раствор электролита может быть выполнен в виде раствора электролита непроточного элемента.

Девятнадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно восемнадцатому варианту осуществления, отличающуюся тем, что непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена в призматической конфигурации.

Двадцатый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно восемнадцатому или девятнадцатому варианту осуществления, отличающуюся тем, что Zn анод непроточного элемента может содержать Zn анодную смесь непроточного элемента и токосъемник, при этом Zn анодная смесь непроточного элемента может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника; при этом пористость Zn анода непроточного элемента может составлять приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем Zn анодной смеси непроточного элемента Zn анода непроточного элемента.

Двадцать первый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно двадцатому варианту осуществления, отличающуюся тем, что Zn анодная смесь непроточного элемента может содержать Zn в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас.%, ZnO в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.% и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента.

Двадцать второй вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из восемнадцатого - двадцать первого вариантов осуществления, в которой Zn анод непроточного элемента может быть выполнен в виде намазного Zn анода непроточного элемента.

Двадцать третий вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из восемнадцатого - двадцать второго вариантов осуществления, отличающуюся тем, что раствор электролита непроточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента.

Двадцать четвертый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из восемнадцатого - двадцать третьего вариантов осуществления, отличающуюся тем, что непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может характеризоваться циклическим ресурсом, равным или большим чем приблизительно 5000 циклов.

Двадцать пятый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из первого - шестнадцатого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена в виде проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи, при этом корпус батареи может быть выполнен в виде корпуса проточной батареи, Zn анод может быть выполнен в виде Zn анода проточного элемента, а раствор электролита может быть выполнен в виде раствора электролита проточного элемента.

Двадцать шестой вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно двадцать пятому варианту осуществления, отличающуюся тем, что проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может содержать MnO_2 катодную пластину, причем пластина имеет плоские поверхности.

Двадцать седьмой вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно двадцать пятому или двадцать шестому варианту осуществления, отличающуюся тем, что Zn анод проточного элемента может содержать электроосажденный Zn и токосъемник и при этом электроосажденный Zn может быть расположен на и находиться в электрическом контакте с токосъемником.

Двадцать восьмой вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из двадцать пятого - двадцать седьмого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что раствор электролита проточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или их комбинации в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента, при этом раствор электролита проточного элемента может содержать ZnO в количестве приблизительно от 0 до приблизительно 200 г/л.

Двадцать девятый вариант осуществления может включать вторичную Zn-MnO_2 батарею согласно любому из двадцать пятого - двадцать восьмого вариантов осуществления, отличающуюся тем, что проточная вторичная Zn-MnO_2 батарея может быть выполнена с возможностью непрерывной циркуляции раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи.

В тридцатом варианте осуществления способ получения энергии включает разряд непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи до напряжения разряда для получения энергии, заряд непроточной вторичной Zn-MnO_2 батареи до напряжения заряда и повторение разряда и заряда проточной вторичной Zn-MnO_2 батареи по меньшей мере один раз. Непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея содержит корпус непроточной батареи, MnO_2 катод, Zn анод непроточного элемента и раствор электролита непроточного элемента. MnO_2 катод, Zn анод непроточного элемента и раствор электролита непроточного элемента закреплены в корпусе непроточной батареи, и по меньшей мере часть Zn из Zn анода непроточного элемента окисляется во время разряда. По меньшей мере часть ZnO из Zn анодной смеси непроточного элемента восстанавливается до Zn во время заряда, а непроточная вторичная Zn-MnO_2 батарея характеризуется циклическим ресурсом, равным или большим чем приблизительно 5000 циклов.

Тридцать первый вариант осуществления может включать способ согласно тридцатому варианту осуществления, отличающийся тем, что MnO_2 катод может содержать MnO_2 катодную смесь и токосъемник, причем MnO_2 катодная смесь может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника, а пористость MnO_2 катода может составлять приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO_2 катодной смеси MnO_2 катода.

Тридцать второй вариант может включать в себя метод согласно тридцатому или тридцать первому варианту осуществления, отличающийся тем, что Zn анод непроточного элемента может содержать Zn анодную смесь непроточного элемента и токосъемник, при этом Zn анодная смесь непроточного элемента может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника; и при этом пористость Zn анода непроточного элемента может составлять приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем Zn анодной смеси непроточного элемента Zn

анода непроточного элемента.

Тридцать третий вариант осуществления может включать способ согласно любому из тридцатого - тридцать второго вариантов осуществления, отличающийся тем, что Zn анодная смесь непроточного элемента может содержать Zn в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас.%, ZnO в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.% и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас. % в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента.

Тридцать четвертый вариант осуществления может включать способ согласно любому из тридцатого - тридцать третьего вариантов осуществления, отличающийся тем, что раствор электролита непроточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента.

Тридцать пятый вариант осуществления может включать способ согласно любому из тридцатого - тридцать четвертого вариантов осуществления, отличающийся тем, что непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея может быть заряжена в собранном состоянии.

В тридцать шестом варианте осуществления способ получения энергии, включающий заряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения заряда, разряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения разряда для получения энергии и непрерывную циркуляцию раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи во время заряда и разряда. Проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит корпус проточной батареи, MnO₂ катод, Zn анод проточного элемента, содержащий токосъемник, и раствор электролита проточного элемента. MnO₂ катод, Zn анод проточного элемента и раствор электролита проточного элемента закреплены в корпусе проточной батареи, а ZnO из раствора электролита проточного элемента осаждается как электроосажденный Zn на токосъемник Zn анода проточного элемента во время заряда. По меньшей мере часть электроосажденного Zn из Zn анода проточного элемента окисляется и переносится обратно в раствор электролита проточного элемента во время разряда.

Тридцать седьмой вариант осуществления может включать способ согласно тридцать шестому варианту осуществления, дополнительно включающий разряд проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до конечного напряжения ниже напряжения разряда, при этом электроосажденный Zn из Zn анода проточного элемента полностью удаляется из токосъемника и при этом непрерывная циркуляция раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи происходит во время разряда проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи до конечного напряжения ниже напряжения разряда.

Тридцать восьмой вариант осуществления может включать способ согласно тридцать шестому или тридцать седьмому варианту осуществления, отличающийся тем, что MnO₂ катод может содержать MnO₂ катодную смесь и второй токосъемник; при этом MnO₂ катодная смесь может находиться в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности второго токосъемника; при этом пористость MnO₂ катода может составлять приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO₂ катодной смеси MnO₂ катода.

Тридцать девятый вариант осуществления может включать способ согласно любому из тридцать шестого - тридцать восьмого вариантов осуществления, отличающийся тем, что раствор электролита проточного элемента может содержать гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента.

Сороковой вариант осуществления может включать способ согласно любому из тридцать шестого - тридцать девятого вариантов осуществления, отличающийся тем, что раствор электролита проточного элемента может содержать ZnO в количестве приблизительно от 0 до приблизительно 200 г/л.

Принимая во внимание, что варианты осуществления изобретения были показаны и описаны, специалистом в данной области техники могут быть сделаны их модификации без отступления от сущности и принципов изобретения. Описанные в данном документе варианты осуществления являются только примерами и не предназначены для ограничения. Многие вариации и модификации изобретения, описанные в данном документе, являются возможными и находятся в пределах объема настоящего изобретения. Если диапазоны или ограничения указаны определенно, то должно быть понятно, что такие определенные диапазоны или ограничения включают повторяющиеся диапазоны или ограничения как величины, попадающие в определенно указанные диапазоны или ограничения (например, приблизительно от 1 до приблизительно 10 включает 2, 3, 4 и т.д.; более чем 0,10 включает 0,11, 0,12, 0,13 и т.д.). Например, всякий раз, когда численный диапазон с нижним пределом Rl и верхним пределом Ru описан, то любое число, попадающее в интервал, конкретно описано. В частности, следующие числа в диапазоне описаны в частности: $R=Rl+k*(Ru-Rl)$, где k представляет собой переменную, в диапазоне от 1 до 100% с приращением 1%, т.е. k равняется 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 50%..., 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% или 100%. Кроме того, любой численный диапазон, определенный двумя числами R, как определено выше, также конкретно описан. Использование термина "факультативно" в отношении любого элемента фор-

мулы изобретения означает, что оговоренный элемент является необходимым или, альтернативно, не является необходимым. Оба варианта предполагают нахождение в пределах объема формулы изобретения. Должно быть понятно, что более широкие термины, такие как "содержит", "включает", "имеющий" и т.д., используются для обеспечения поддержки более узких терминов, таких как "состоящий из", "состоящий в основном из", "состоит, по существу, из" и т.д.

Соответственно объем охраны не ограничивается описанием, изложенным выше, а ограничивается только нижеследующей формулой изобретения, которая охватывает в том числе все эквиваленты предмета изобретения. Каждый пункт формулы изобретения включен в описание в качестве варианта осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения представляет собой дальнейшее описание и является дополнением к вариантам осуществления настоящего изобретения. Обсуждение ссылки в подробном описании вариантов осуществления не является признанием того, что она является предшествующим уровнем техники по отношению к настоящему изобретению, особенно любой ссылки, которая может иметь дату публикации после даты приоритета этой заявки. Описания всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитируемых в данной заявке, включены путем ссылки в той степени, чтобы они обеспечивали иллюстративные, процедурные или другие особенности, дополнительные к тем, которые изложены в данном документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Вторичная Zn-MnO₂ батарея, содержащая корпус батареи;
MnO₂ катод;
Zn анод, содержащий Zn, где по меньшей мере один из MnO₂ катода или Zn анода имеет толщину приблизительно от 100 до приблизительно 1000 мкм;
мембрану сепаратора электродов, расположенную между MnO₂ катодом и Zn анодом, и раствор электролита,
при этом MnO₂ катод, Zn анод и раствор электролита расположены внутри корпуса батареи,
при этом MnO₂ катод содержит MnO₂ катодную смесь и токосъемник, при этом MnO₂ катодная смесь содержит MnO₂,
при этом MnO₂ катодная смесь содержит MnO₂ в количестве приблизительно от 45 до приблизительно 80 мас.% и электропроводящий материал в количестве приблизительно от 10 до приблизительно 45 мас.%;
при этом токосъемник содержит вывод токосъемника, при этом вывод токосъемника находится в электрическом контакте с внешней поверхностью MnO₂ катода;
при этом MnO₂ катодная смесь находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника,
при этом пористость MnO₂ катода составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO₂ катодной смеси MnO₂ катода,
при этом MnO₂ катодная смесь содержит связующее и
при этом количество инертного материала в MnO₂ катоде и Zn аноде, связующее в MnO₂ катоде и Zn аноде, расположение вывода токосъемника на токосъемнике для MnO₂ катода и размер и форма MnO₂ катода и Zn анода выполнены с обеспечением плотности тока во время разряда более 180 А/см².
2. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что емкости Zn анода и MnO₂ катода сбалансированы.
3. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из Zn анода или MnO₂ катода выполнен в намазной конфигурации.
4. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из MnO₂ катода или Zn анода имеет толщину приблизительно 400 мкм.
5. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из MnO₂ катода или Zn анода дополнительно обернут в мембрану сепаратора электродов.
6. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.5, отличающаяся тем, что мембрана сепаратора электродов выполнена в виде полимерной мембраны, спеченной полимерной пленочной мембраны, полиолефиновой мембраны, полиолефиновой нетканой мембраны, целлюлозной мембраны, целлофановой пленки, аккумуляторной целлофановой пленки, спеченной полиолефиновой пленочной мембраны, гидрофильно модифицированной полиолефиновой мембраны или любых их комбинаций.
7. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что MnO₂ катодная смесь содержит связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу MnO₂ катодной смеси.
8. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.7, отличающаяся тем, что MnO₂ представляет собой электролитический диоксид марганца; при этом электропроводящий материал представляет собой углерод, графит, графитовый порошок, порошок пластинчатого графита, порошок шаровидного графита, углеродную сажу, активированный уголь, проводящий углерод, аморфный углерод, стекловидный углерод или любую

их комбинацию; при этом связующее вещество представляет собой полимер; фторполимер, политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена и пропилена; поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер стирола и бутадиена, бутадиен-стирольный каучук (БСК); проводящий полимер, полианилин, полипиррол, поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), сополимеры 3,4-этилендиокситиофена с различными сомономерами (например, ПЭДОТ с различными допирующими веществами), сополимер 3,4-этилендиокситиофена и стиролсульфоната (ПЭДОТ:ПСС), поливиниловый спирт (ПВС), гидроксиметилцеллюлозу (ГМЦ), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) или любую их комбинацию.

9. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что MnO₂ катодная смесь дополнительно содержит металл, Bi, Sr, Ca, Ba, их оксиды, их гидроксиды, их нитраты, их хлориды или любую их комбинацию.

10. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что MnO₂ катод выполнен в виде намазанного MnO₂ катода.

11. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что MnO₂ катод содержит первый MnO₂ катодный высушенный лист, второй MnO₂ катодный высушенный лист и токосъемник, при этом первый MnO₂ катодный высушенный лист прессуют на первую сторону токосъемника, при этом второй MnO₂ катодный высушенный лист прессуют на вторую сторону токосъемника, причем первый и второй MnO₂ катодные высушенные листы прессуют на соответствующих сторонах токосъемника при давлении приблизительно от 3000 до приблизительно 10000 фунтов на кв.дюйм, а MnO₂ катодная смесь находится в электрическом контакте как с первой стороной, так и со второй стороной токосъемника.

12. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что токосъемник выполнен в виде пористого металлического токосъемника, металлической проводящей сетки, металлической проводящей плетеной сетки, металлической проводящей просечно-вытяжной сетки, металлического проводящего экрана, металлической проводящей пластины, металлической проводящей фольги, металлической проводящей перфорированной пластины, металлической проводящей перфорированной фольги, металлического проводящего перфорированного листа, спеченного пористого металлического проводящего листа, спеченной металлической проводящей пены, просечно-вытяжного проводящего металла, перфорированного проводящего металла или любой их комбинации.

13. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что токосъемник содержит находящийся в углублении узел металлического токосъемника.

14. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что токосъемник содержит подложку токосъемника, содержащую графит, углерод, металл, сплав, сталь, медь, никель, серебро, платину, латунь или любую их комбинацию.

15. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.14, отличающаяся тем, что токосъемник содержит металл, никель, серебро, кадмий, олово, свинец, висмут или любую их комбинацию, осажденные на подложке токосъемника.

16. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что вторичная Zn-MnO₂ батарея выполнена в виде непроточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, при этом корпус батареи выполнен в виде корпуса непроточной батареи, при этом Zn анод выполнен в виде Zn анода непроточного элемента и при этом раствор электролита выполнен в виде раствора электролита непроточного элемента.

17. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.16, отличающаяся тем, что непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея выполнена в призматической конфигурации.

18. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.16, отличающаяся тем, что Zn анод непроточного элемента содержит Zn анодную смесь непроточного элемента и токосъемник, при этом Zn анодная смесь непроточного элемента находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника; и при этом пористость Zn анода непроточного элемента составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем Zn анодной смеси непроточного элемента Zn анода непроточного элемента.

19. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.18, отличающаяся тем, что Zn анодная смесь непроточного элемента содержит Zn в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас.%, ZnO в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, электропроводящий материал в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.% и связующее вещество в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас.% в пересчете на общую массу Zn анодной смеси непроточного элемента.

20. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.16, отличающаяся тем, что Zn анод непроточного элемента выполнен в виде намазанного Zn анода непроточного элемента.

21. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.16, отличающаяся тем, что раствор электролита непроточного элемента содержит гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента.

22. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.16, отличающаяся тем, что непроточная вторичная Zn-MnO₂ батарея характеризуется циклическим ресурсом, равным или большим чем приблизительно 5000 циклов.

23. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.1, отличающаяся тем, что вторичная Zn-MnO₂ батарея выполнена в виде проточной вторичной Zn-MnO₂ батареи, при этом корпус батареи выполнен в виде корпуса

проточной батареи, при этом Zn анод выполнен в виде Zn анода проточного элемента и при этом раствор электролита выполнен в виде раствора электролита проточного элемента.

24. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.23, отличающаяся тем, что проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея содержит MnO₂ катодную пластину и при этом пластина имеет плоские поверхности.

25. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.23, отличающаяся тем, что Zn анод проточного элемента содержит электроосажденный Zn и токосъемник и при этом электроосажденный Zn расположен на токосъемнике и находится в электрическом контакте с ним.

26. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.23, отличающаяся тем, что раствор электролита проточного элемента содержит гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или их комбинации в концентрации приблизительно от 1 до примерно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита непроточного элемента и при этом раствор электролита проточного элемента содержит ZnO в количестве приблизительно от 0 до приблизительно 200 г/л.

27. Вторичная Zn-MnO₂ батарея по п.23, отличающаяся тем, что проточная вторичная Zn-MnO₂ батарея выполнена с возможностью непрерывной циркуляции раствора электролита проточного элемента через корпус проточной батареи.

28. Способ применения вторичной Zn-MnO₂ батареи по п.1, включающий разряд вторичной Zn-MnO₂ батареи при плотности тока более 180 А/см² до напряжения разряда для получения энергии, при этом по меньшей мере часть Zn из Zn анода окисляют во время разряда;

заряд вторичной Zn-MnO₂ батареи до напряжения заряда, при этом по меньшей мере часть ZnO из Zn анодной смеси восстанавливают до Zn во время зарядки; и

повтор разряда и заряда вторичной Zn-MnO₂ батареи по меньшей мере один раз.

29. Способ по п.28, отличающийся тем, что MnO₂ катод содержит MnO₂ катодную смесь и токосъемник, при этом MnO₂ катодная смесь находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника и при этом пористость MnO₂ катода составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем MnO₂ катодной смеси MnO₂ катода.

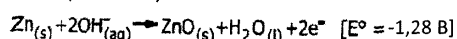
30. Способ по п.28, отличающийся тем, что Zn анод содержит Zn анодную смесь и токосъемник, при этом Zn анодная смесь находится в электрическом контакте по меньшей мере с частью наружной поверхности токосъемника и при этом пористость Zn анода составляет приблизительно от 5 до приблизительно 90 об.% в пересчете на общий объем Zn анодной смеси Zn анода.

31. Способ по п.28, отличающийся тем, что Zn анодная смесь содержит Zn в количестве приблизительно от 50 до приблизительно 90 мас.%, ZnO - в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.%, электропроводящий материал - в количестве приблизительно от 5 до приблизительно 20 мас.% и связующее вещество - в количестве приблизительно от 2 до приблизительно 10 мас. % в пересчете на общую массу Zn анодной смеси.

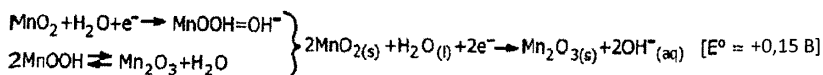
32. Способ по п.28, отличающийся тем, что раствор электролита содержит гидроксид, гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития или любую их комбинацию в концентрации приблизительно от 1 до приблизительно 50 мас.% в пересчете на общую массу раствора электролита.

33. Способ по п.28, отличающийся тем, что вторичную Zn-MnO₂ батарею заряжают в собранном состоянии.

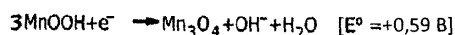
Реакции в полуэлементе:



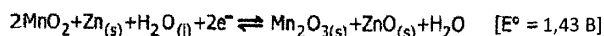
Первая электродная реакция на катоде:



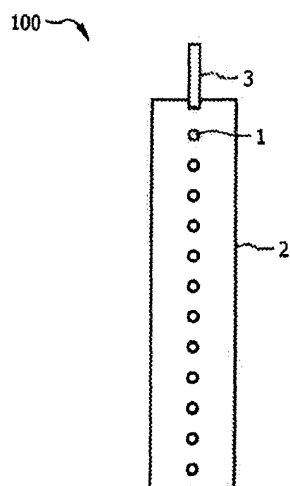
Вторая электродная реакция на катоде:



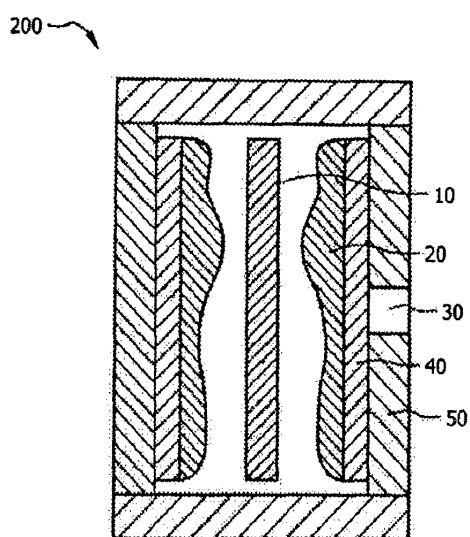
Общая реакция:



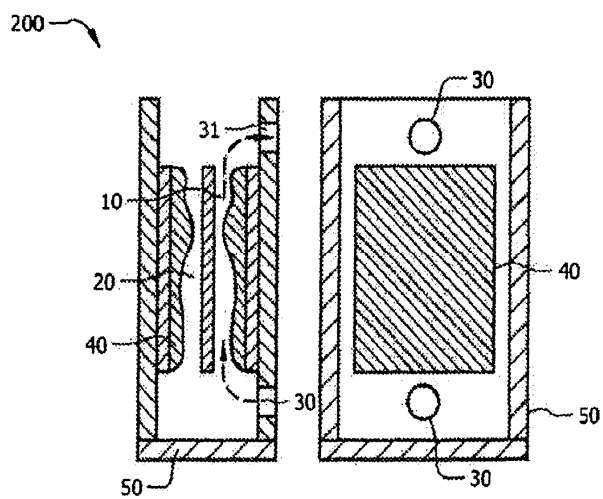
Фиг. 1



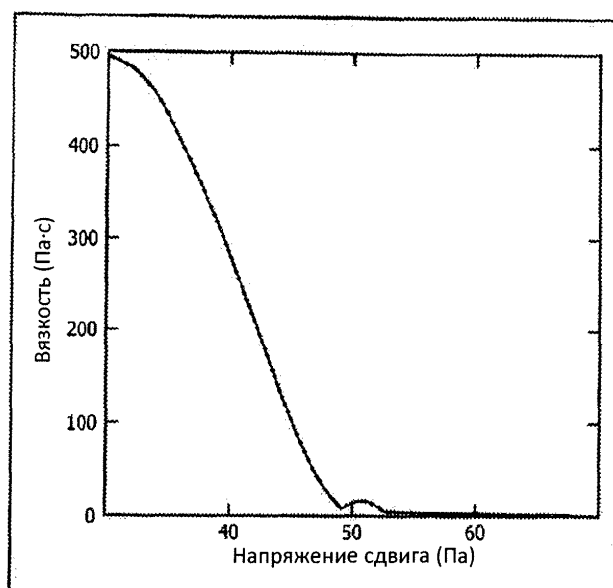
Фиг. 2



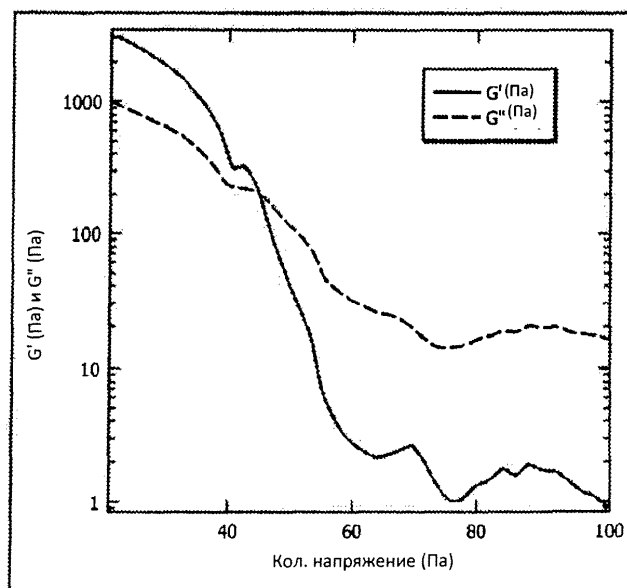
Фиг. 3А



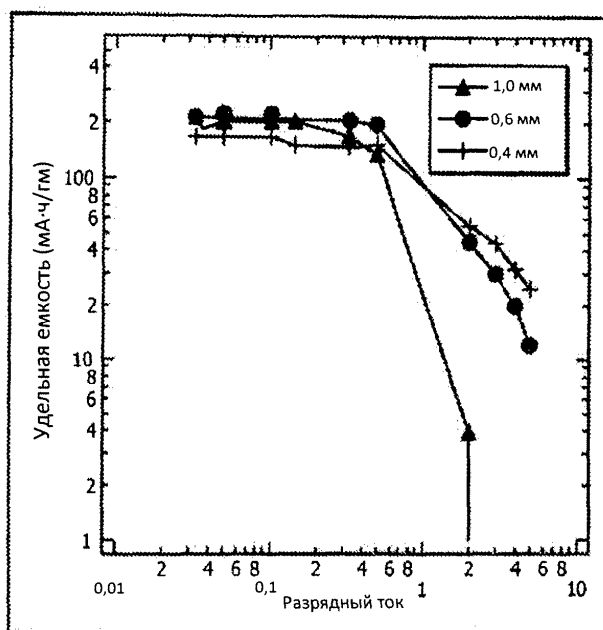
Фиг. 3В



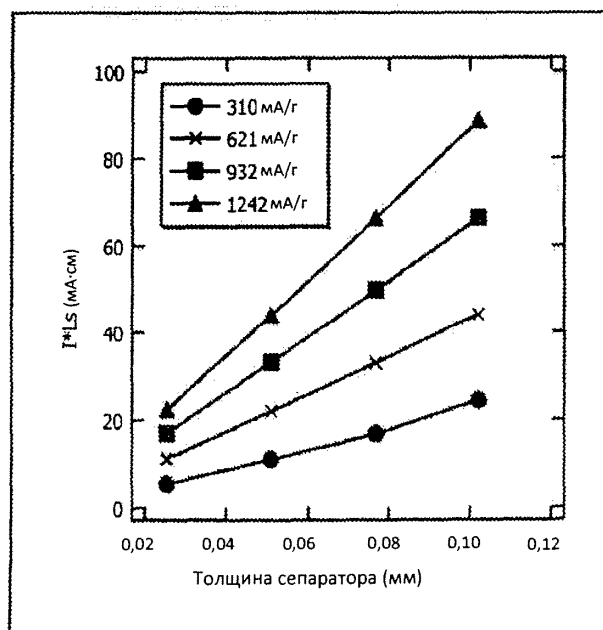
Фиг. 4А



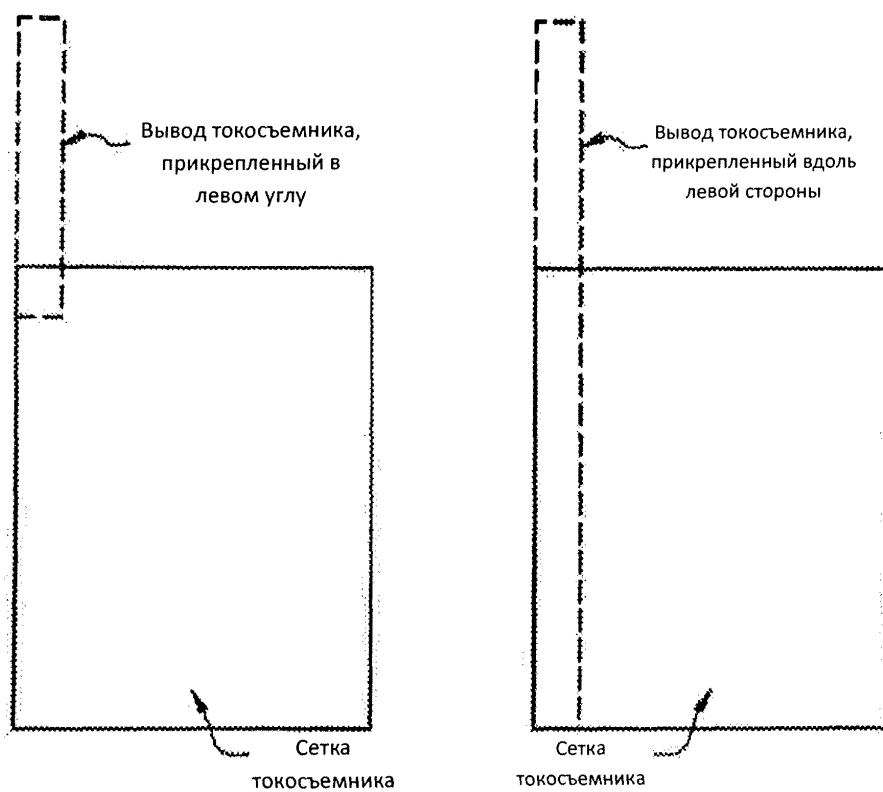
Фиг. 4В



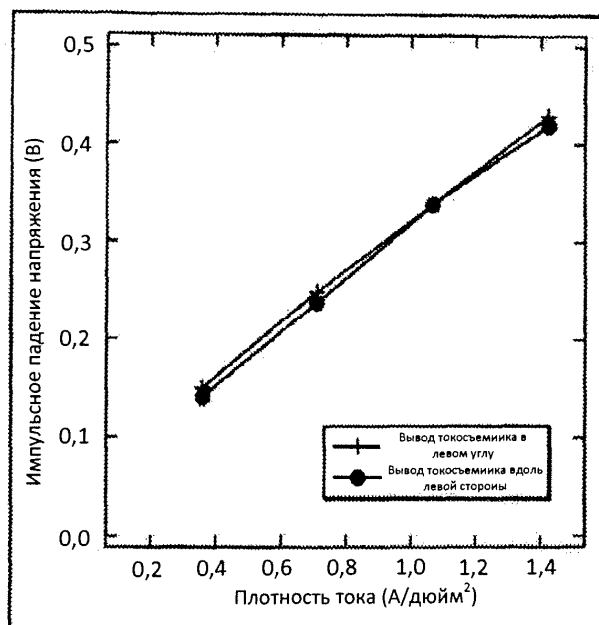
Фиг. 5



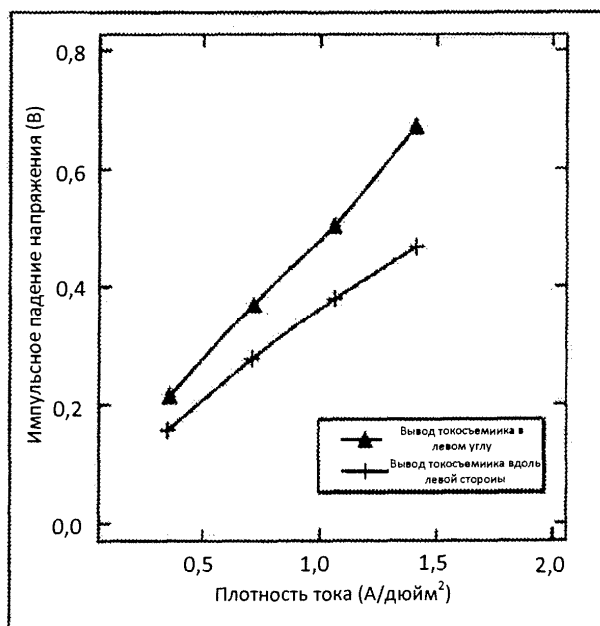
Фиг. 6



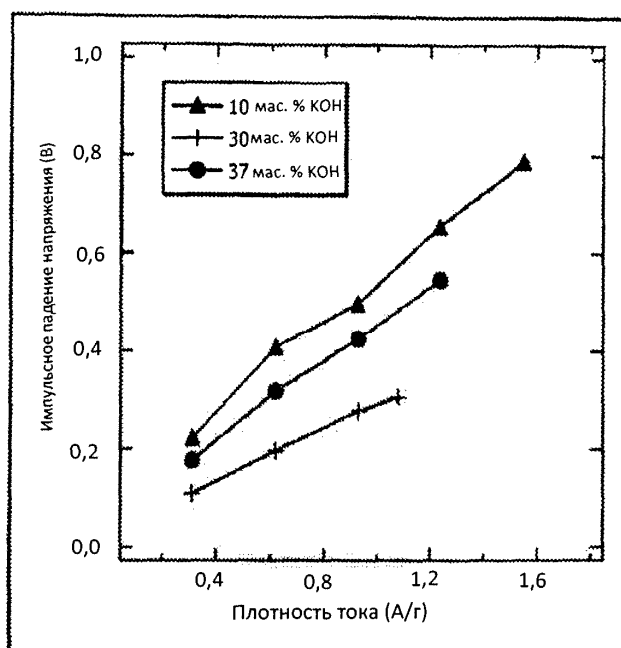
Фиг. 7



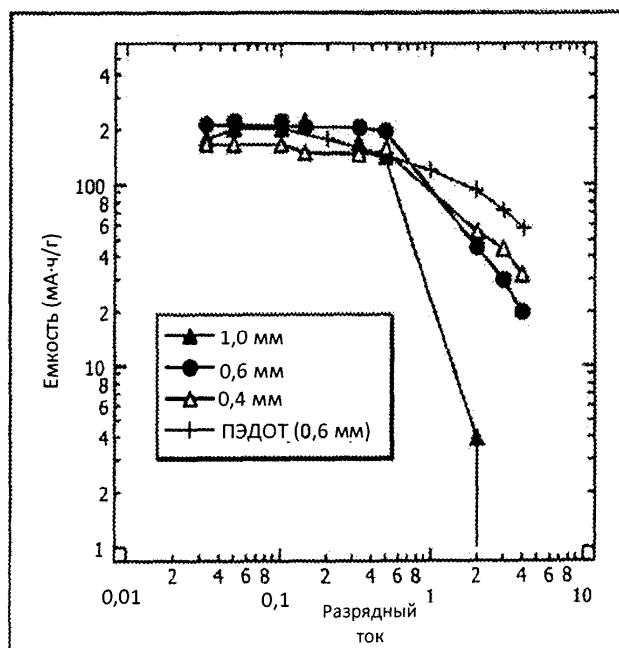
Фиг. 8А



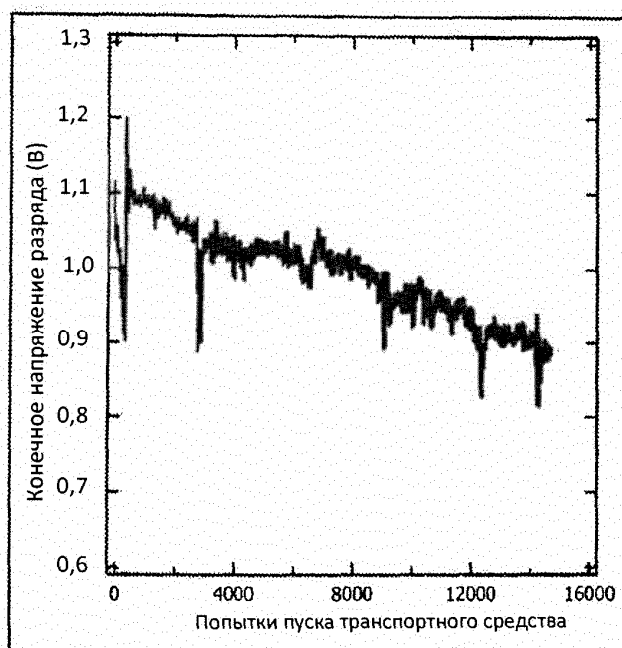
Фиг. 8В



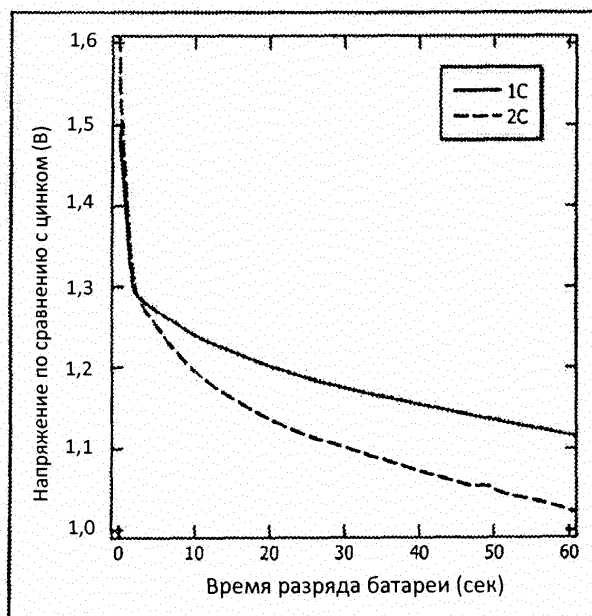
Фиг. 9



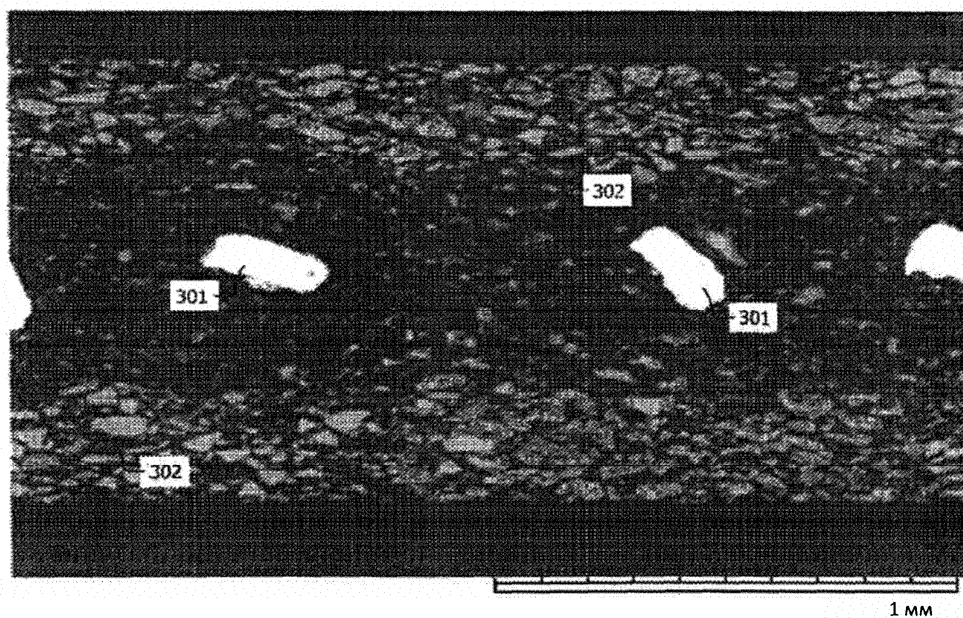
Фиг. 10



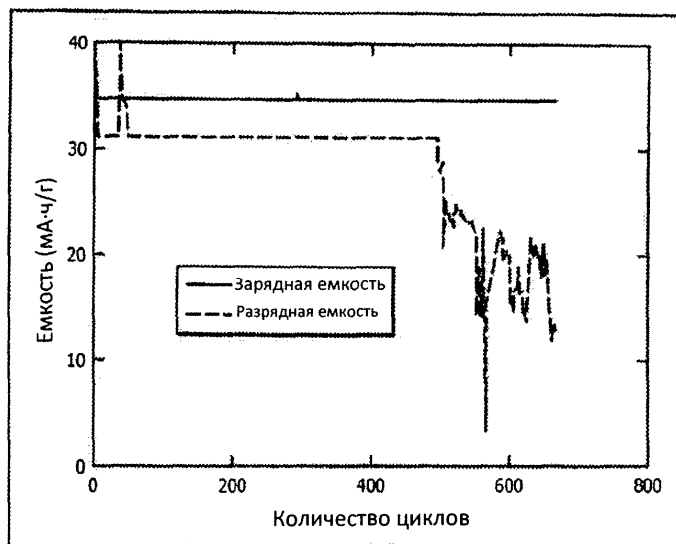
Фиг. 11



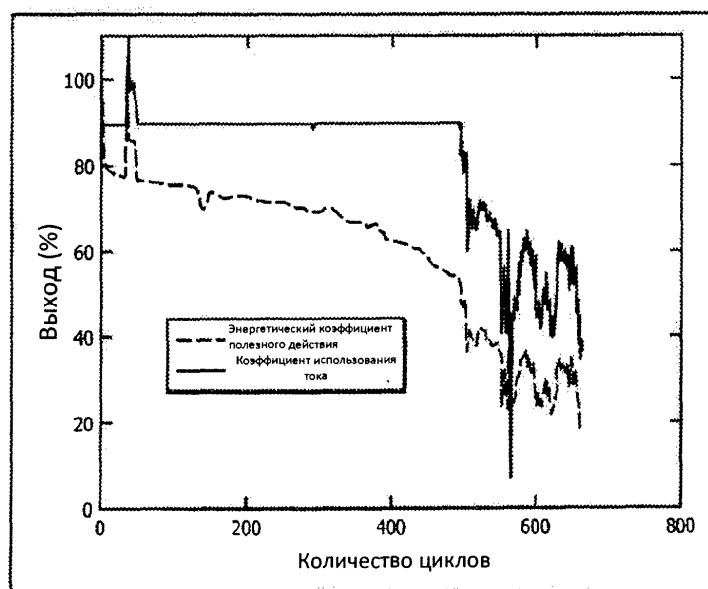
Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15

