

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



Т3

1 Número de publicación: 2 532 830

51 Int. CI.:	
C01G 45/02	(2006.01)
C25B 1/21	(2006.01)
H01M 4/50	(2010.01)

(12)	TRADUCCIÓN DE P	ATENTE EU	ROPEA	
96 Fecha de presentación y nú	mero de la solicitud europea:	20.12.1999	E 99966482 (4)	
(97) Fecha y número de publicad	ión de la concesión europea:	04.03.2015	EP 1144729	

⁽⁵⁴⁾ Título: Dióxido de manganeso electrolítico de capacidad de descarga elevada y métodos para producir el mismo

30 Prioridad:	73 Titular/es:
 21.12.1998 US 217168 ⁽⁴⁵⁾ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 	TRONOX LLC (100.0%) P.O. Box 268859 Oklahoma City OK 73126-8859, US 72 Inventor/es:
01.04.2015	ANDERSEN, TERRELL NEILS; BURKHARDT, SAMUEL FAUST; HOWARD, WILMONT FREDERICK, JR.; WOHLETZ, RICHARD F.; KAZEROONI, VAHID; MOUMENZADEH, MOHAMMAD REZA y UNSELL, AMY WREN ⁽⁷⁴⁾ Agente/Representante: UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dióxido de manganeso electrolítico de capacidad de descarga elevada y métodos para producir el mismo

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención.

La presente invención se refiere a dióxido de manganeso electrolítico para uso como el cátodo en baterías y 10 métodos para producir el dióxido de manganeso electrolítico. Más particularmente, la presente invención proporciona dióxido de manganeso electrolítico que, cuando se usa en baterías, transmite capacidad de descarga más elevada a tasas de descarga elevadas del mismo.

2. Descripción de la técnica anterior.

15

El dióxido de manganeso electrolítico, denominado EMD en la industria, se usa ampliamente como el material de cátodo en baterías. El EMD se usó primero en celdas de cinc-carbono (celdas de Leclanché), y más tarde en celdas alcalinas.

- El EMD se usa en baterías alcalinas para conseguir voltajes elevados, baja polarización y capacidades de descarga elevadas. Luna capacidad de descarga de las baterías alcalinas depende de la calidad del EMD usado. La mezcla que forma el cátodo en baterías alcalinas es de aproximadamente un 82 % de EMD y por lo general se forma en un cátodo anular mediante extrusión por impacto en el recipiente o mediante el moldeo por compresión de gránulos que se vuelven a compactar contra el recipiente. En ambos de estos procesos, las propiedades del EMD deben ser muy
- 25 coherentes para permitir que el fabricante de la batería produzca de forma coherente baterías de alta calidad. Las baterías alcalinas tienen una capacidad más elevada por unidad de volumen que otras baterías de cinc-dióxido de manganeso, y son especialmente capaces de capacidad de descarga elevada, es decir, larga duración, a tasas de descarga elevadas.
- 30 Para conseguir la pureza del EMD necesaria en su producción usando el método de electrólisis bien conocido, se debe proporcionar una solución de sulfato de manganeso altamente purificado a la celda electrolítica. Además, la celda electrolítica debe funcionar dentro de un estrecho intervalo de condiciones de proceso.
- Hacia el final de la década de 1980, se desarrolló el EMD teniendo lo que se cree que es una capacidad de descarga satisfactoria a las tasas máximas de descarga exigidas en aquel momento por los dispositivos portátiles, es decir, aproximadamente 0,5 vatios. Sin embargo, durante los últimos años, el desarrollo de ordenadores portátiles, cámaras de video, teléfonos móviles y similares ha dado lugar a una demanda de capacidad de descarga elevada a tasas de descarga más elevadas, es decir, de 1 a 2 vatios. Aunque se han realizado algunas mejoras en el rendimiento de la batería a tasas de descarga elevadas, el EMD no ha cambiado significativamente en luna capacidad de descarga o en las condiciones del proceso usadas en su producción durante muchos años. Por lo
- 40 capacidad de descarga o en las condiciones del proceso usadas en su producción durante muchos años. Por lo tanto, existe una necesidad continua de EMD de mayor calidad, mediante el cual las baterías alcalinas y otras baterías que usan el EMD tengan capacidades de descarga más elevadas a las tasas de descarga más elevadas requeridas en la actualidad.

45 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para producir EMD mejorado de alta calidad para uso como material de cátodo en baterías de capacidad de descarga elevada a tasas de descarga elevadas y, de forma específica, métodos para producir tal EMD mediante electro-deposición en una celda electrolítica. La celda electrolítica incluye

- 50 electrodos catódico y anódico colocados en la misma a través de los que pasa una corriente eléctrica. De acuerdo con los métodos de la presente invención, una solución electrolítica acuoso calentada, que comprende ácido sulfúrico y sulfato de manganeso, se mantiene en la celda electrolítica. La solución es de pureza elevada e incluye sulfato de manganeso en la misma en una cantidad a través de la cual el manganeso está presente en la tasa de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 gramos de manganeso por litro de solución. Una corriente eléctrica se
- 55 aplica a los electrodos catódico y anódico y la solución electrolítica a través de la cual la densidad de corriente del electrodo anódico está en el intervalo de aproximadamente 26,9 a aproximadamente 64,5 amperios por metro cuadrado, y el EMD de capacidad de descarga elevada producida se deposita en el ánodo.
- La temperatura de la solución electrolítica en la celda electrolítica se mantiene cuidadosamente en el intervalo de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 98 °C. Además, la concentración de ácido sulfúrico en la solución electrolítica se mantiene en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución.
- El cátodo usado en la celda electrolítica comprende preferentemente cobre, grafito o acero, según lo determine el coste. El ánodo comprende preferentemente titanio para proporcionar un peso y volumen mínimos, resistencia máxima, pérdida mínima de peso, y resistencia a la corrosión adecuada.

Por lo tanto, es un objetivo general de la presente invención proporcionar dióxido de manganeso electrolítico mejorado que tenga una capacidad de descarga más elevada a tasas de descarga elevadas y métodos para producir el mismo.

5 Otros objetivos, características y ventajas y otros adicionales de la presente invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia después de una lectura de la descripción de realizaciones preferentes que sigue a continuación.

Breve descripción de las figuras

10

La FIGURA 1 es una representación de energía de descarga relativa en baterías AA en función de la densidad de corriente de deposición del EMD a 95 °C, 30 g/l de H_2SO_4 y 30 g/l de Mn^{2+} tal como se obtiene a partir de regresión múltiple de los resultados experimentales (Tabla II) en el intervalo de densidad de corriente de 26,9-64,5 A/m².

La FIGURA 2 es una representación topográfica de la energía relativa en baterías AA en función de las concentraciones de H₂SO₄ y Mn²⁺ tal como se obtiene a partir de regresión múltiple de los resultados experimentales (Tabla II) dentro del intervalo de densidad de corriente de 26,9-64,5 A/m². La FIGURA 3 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en

baterías AA en función de las áreas superficiales de BET de todas las muestras de EMD en la Tabla II. El círculo
 abierto representa la Muestra de referencia Nº 41 en esta figura y en las siguientes.
 La FIGURA 4 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en baterías AA en función de las densidades comprimidas de las muestras de EMD.

La FIGURA 5 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en baterías AA en función de de las tensiones del circuito abierto iniciales de las muestras de EMD.

La FIGURA 6 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en baterías AA en función de las capacidades de descarga intrínsecas de las muestras de EMD. La FIGURA 7 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en baterías AA en función de la relación de Q de las muestras de EMD.

La FIGURA 8 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en 30 baterías AA en función del contenido de agua estructural de las muestras de EMD.

La FIGURA 9 es una representación de dispersión de las energías de descarga relativas experimentales en baterías AA en función del contenido de MnO₂ de las muestras de EMD.

La FIGURA 10 es una exploración de DRX de la Muestra Nº 16, depositada en las condiciones de la invención, es decir, 34 A/m², 96 °C, 29 g/l de H₂SO₄ y 9 g/l de Mn²⁺.

La FIGURA 11 es una exploración de DRX de la Muestra Nº 4, depositada a 34 A/m², 96 °C, 12 g/l de H₂SO₄ y 9 g/l de Mn²⁺.

Descripción de realizaciones preferentes

40 El dióxido de manganeso electrolítico (EMD) se produce sometiendo una solución electrolítica acuosa, que comprende ácido sulfúrico y sulfato de manganeso, a electrólisis en una celda electrolítica que tiene electrodos catódicos y anódicos colocados en la misma. El proceso de electrólisis provoca la oxidación del sulfato de manganeso en el electrodo anódico y la deposición de un revestimiento del producto de dióxido de manganeso deseado en el ánodo. Cuando el revestimiento se ha desarrollado hasta un espesor deseado, el ánodo se retira de la desarrollado hasta un espesor deseado, el ánodo se retira de la misma.

Tal como se ha mencionado anteriormente, es fundamental que el sulfato de manganeso proporcionado a la celda electrolítica sea de pureza elevada. Además, es fundamental que el cátodo y el ánodo de la celda electrolítica resistan la corrosión. Como resultado, hasta el momento se han desarrollado diversos métodos para producir

- 50 soluciones de sulfato de manganeso de mayor pureza. Por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Nº 4.483.828 presentada el 20 de noviembre de 1984 por Laughlin *et al.*, Nº 4.485.073 presentada el 27 de noviembre de 1984 por Robertson *et al.* y Nº 4.489.043 presentada el 18 de diciembre de 1984 por Bowerman *et al.* Todas se dirigen a métodos para producir soluciones de sulfato de manganeso de pureza elevada y todas se ceden a Kerr-McGee Chemical Corporation. La patente de Estados Unidos Nº 4.606.804 presentada el 18 de diciembre de 1984 por
- 55 Schulke y Spore, y la Patente de Estados Unidos Nº 4.477.320 presentada el 16 de octubre de 1984 por Riggs, Jr. y cedida a Kerr-McGee Chemical Corporation divulgan un ánodo mejorado que comprende titanio y un cátodo mejorado que comprende cobre, respectivamente.
- La Patente de Estados Unidos Nº 3.885.088 describe un proceso para retirar grupos que comprenden sulfatos de 60 metal alcalinotérreo de un material de cátodo, tales como grupos que se depositan durante la electrólisis de una solución acuosa de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso que contiene las sales de metal alcalinotérreo en la producción de dióxido de manganeso electrolítico. "Batteries", (ed. Kordesch K, Macel Dekker, New York, 1974) describe la electroquímica del dióxido de manganeso electrolítico. Williams *et al.*, Prog. Batt. Batt. Mat., 13, 1994, describe cómo, a temperaturas elevadas, la estructura del dióxido de manganeso electrolítico es un intercrecimiento 65 entre las modificaciones gamma y épsilon del dióxido de manganeso. El documento de patente LP 09-078275
- 65 entre las modificaciones gamma y épsilon del dióxido de manganeso. El documento de patente JP 09-078275 describe un método para producir dióxido de manganeso electrolítico que comprende el cambio de la corriente entre

105 y 300 A/m² y de 20 a 100 A/m² durante el periodo electrolítico. El documento de patente JP 07-166386 describe una técnica para someter una solución salina acuosa de manganeso a electrólisis de DC repetida a diferentes intensidades de corriente arbitrarias.

5 Para producir EMD de pureza elevada que tenga una capacidad de descarga elevada adecuada para uso en baterías alcalinas, la celda electrolítica debe funcionar dentro de un intervalo bastante estrecho de condiciones. Las condiciones habituales para la celda electrolítica usadas en la industria para producir EMD de calidad para baterías alcalinas se proporcionan en E. Preisler en J. Applied Electrochemistry, Vol. 19 (1989) páginas 559-565. Testas condiciones son una temperatura de 90-95 °C, una densidad de corriente of 65-93 A/m², una concentración de ácido sulfúrico de 9,8-39 g/l y una concentración de iones manganeso de 27-55 g/l. Se usaron a nodos de titanio. Otras publicaciones presentan condiciones que son equivalentes o casi equivalentes a éstas.

Muy recientemente, Takehara *et al.* (Patente de Estados Unidos Nº 5.746.902 presentada el 5 de mayo de 1998 y cedida a Japan Metals and Chemicals Company Ltd.) establecen condiciones para preparar EMD para baterías alcalinas de manganeso para hacer las excelentes tanto en el rendimiento inicial como en luna capacidad de

- 15 alcalinas de manganeso para hacer las excelentes tanto en el rendimiento inicial como en luna capacidad de almacenamiento. Estas codicias consisten en una densidad de corriente de 0,4 a 0,9 A/dm² (de 3,7 a 8,4 A/ft²), una temperatura de la solución electrolítica de 94 °C a 103 °C, una concentración de ácido sulfúrico en la solución electrolítica de 0,30 a 0,45 mol/litros (de 29,4 a 44,1 g/l) y una concentración de sulfato de manganeso de 0,5 a 1,0 mol/litro (de 27,5 a 55 g/l de iones manganeso). Sus temperaturas y densidades de corriente se correlacionaron
- 20 de forma inversa; es decir, los inventores enseñan el uso de la temperatura más elevada con la densidad de corriente más baja y viceversa. Estas concentraciones de ácido sulfúrico e iones manganeso son habituales de la técnica anterior, pero el extremo inferior del intervalo de densidad de corriente disminuye en cierta medida y la temperatura más elevada aumenta en cierta medida.
- 25 Estos investigadores también proporcionaron un conjunto de condiciones para preparar EMD en una denominada suspensión o celda de suspensión, en la que se suspenden partículas diminutas de óxido de manganeso en la solución electrolítica. Sin embargo, esta última modificación de deposición de EMD no pertenece a la presente invención.
- 30 La presente invención se basa en el descubrimiento de que se puede producir EMD mejorado para uso como material de cátodo en baterías que tienen una capacidad elevada inesperada a tasas de descarga elevadas, es decir, tasas de 1 a 3 vatios en baterías AA, cuando se usa una densidad de corriente anódica baja en combinación con una concentración baja de sulfato de manganeso en la solución electrolítica.
- 35 De forma más específica, los métodos de la presente invención para producir EMD de capacidad de descarga muy elevada por electrólisis en una celda electrolítica comprenden básicamente las etapas de mantenimiento de una solución electrolítica acuosa calentada que comprende ácido sulfúrico y sulfato de manganeso en la celda electrolítica, teniendo la solución sulfato de manganeso en la misma en una cantidad a través la cual el manganeso está presente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 gramos de manganeso por litro de solución y la aplicación de una corriente eléctrica a los electrodos a través de los cuales la depeidad de corriente del
- 40 solución, y la aplicación de una corriente eléctrica a los electrodos a través de los cuales la densidad de corriente del electrodo anódico está en el intervalo de aproximadamente 26,9 a aproximadamente 64,5 amperios por metro cuadrado y el EMD de capacidad de descarga elevada producido se deposita en el electrodo anódico.
- La solución electrolítica acuosa se mantiene en la celda electrolítica a una temperatura en el intervalo de 45 aproximadamente 95 °C a aproximadamente 98 °C. Además, la concentración de ácido sulfúrico en la solución electrolítica acuosa se mantiene en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución.
- Con el fin de asegurar que las condiciones que se han descrito anteriormente se mantienen de forma coherente, el electrodo anódico usado en el proceso de electrólisis comprende preferentemente titanio tal como se ha descrito en la Patente de Estados Unidos Nº 4.606.804 mencionada anteriormente, y el electrodo catódico comprende preferentemente cobre tal como se describe en la patente de Estados Unidos Nº 4.477.320 que se ha mencionado anteriormente.
- 55 Las condiciones de electrólisis más preferentes para realizar los métodos de la presente invención incluyen el mantenimiento del sulfato de manganeso en la solución electrolítica acuosa en una cantidad a través de la cual el manganeso está presente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 gramos de manganeso por litro de solución, aplicación de corriente eléctrica a los electrodos a través de los cuales la densidad de corriente del electrodo anódico está en el intervalo de aproximadamente 26,9 aproximadamente 37,7 amperios por metro
- 60 cuadrado, mantenimiento de la solución electrolítica a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 98 °C y mantenimiento de la concentración de ácido sulfúrico en la solución electrolítica en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 40 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución. Además, la concentración del ácido sulfúrico en la solución electrolítica se mantiene a un nivel superior o igual a dos veces la concentración del manganeso en la misma.

Algunas de las propiedades medias inesperadas del EMD mejorado que tiene capacidad de descarga elevada a tasas de descarga elevadas producido con los métodos de la presente invención se exponen en la Tabla I que sigue a continuación. Con fines de comparación, las mismas propiedades del mejor EMD de capacidad de descarga elevada producido usando las condiciones de electrólisis de la técnica anterior también se exponen en la Tabla I. A continuación se proporcionan descripciones detalladas y propiedades de los métodos de ensayo así como resultados individuales de la muestra. Las desviaciones estándar (σ) asociadas con cada propiedad se enumeran de modo que se puede discernir la significancia estadística de las diferencias entre los dos productos.

	TABLA I	
Propiedades del EMD	EMD de la Presente Invención (12 muestras)	EMD de la Técnica Anterior (18 muestras)
Capacidad de Descarga de la Pila AA a una Tasa de Descarga de 1 Vatio (mAh/g)	$68,2 \sigma = 4.4$	63,4 <i>σ</i> = 7,0
Energía de Descarga de la Pila AA a una Tasa de Descarga de 1 Vatio (mWh)	755 σ = 19	637 <i>σ</i> = 6,9
Capacidad de Descarga Intrínseca (mAh/g)	254,6 σ = 2,0	248,8 σ = 3,6
Voltaje Inicial del Circuito (V frente a Zn)	1,639 σ = 0,006	1,623 <i>σ</i> = 0,012
Densidad Comprimida (g/cm ³)	3,162 σ = 0,035	3,080 <i>σ</i> = 0,021

10

5

A partir de la Tabla I se puede observar que las propiedades del EMD de capacidad de descarga elevada producido de acuerdo con los métodos de la presente invención son considerablemente mejores que las propiedades del EMD de capacidad de descarga elevada producido usando métodos de la técnica anterior. Por ejemplo, luna capacidad de descarga a 1 vatio y la energía más elevadas se traducen en tiempos de ejecución más largos en aplicaciones de

tasa elevada, mientras que luna capacidad de descarga intrínseca más elevada asegura una mayor 15 capacidad/tiempo de ejecución a aplicaciones a tasas más bajas. El voltaje del circuito abierto inicial más elevado tiene valor para los fabricantes de baterías (y es parte de la razón de las capacidades más elevadas). La densidad comprimida del EMD es más elevada, lo que es muy importante desde el punto de vista de su uso en baterías, es decir, se puede colocar más EMD en cada celda.

20

25

45

Un método preferente la presente invención para producir EMD que tenga una capacidad de descarga elevada a tasas de descarga elevadas por electrólisis en una celda electrolítica que tiene electrodos catódicos y anódicos colocados en la misma comprende las etapas de mantenimiento de una solución electrolítica acuosa calentada que comprende ácido sulfúrico y sulfato de manganeso en dicha celda electrolítica, solución que tiene sulfato de manganeso en la misma en una cantidad mediante la cual el iones manganeso está presente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 gramos de iones manganeso por litro de solución; y la aplicación de

corriente eléctrica a los electrodos a través de los cuales la densidad de corriente del electrodo anódico está en el intervalo de aproximadamente 26,9 a aproximadamente 64,5 amperios por metro cuadrado y el dióxido de manganeso electrolítico de capacidad de descarga elevada producido se deposita en el electrodo anódico. 30

Un método más preferente de la presente invención comprende las etapas de mantenimiento de una solución acuosa formada por ácido sulfúrico y sulfato de manganeso en la celda electrolítica a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 98 °C, solución que tiene ácido sulfúrico en la misma en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 gramos de ácido sulfúrico por litro de

35 solución y que tiene sulfato de manganeso en la misma en una cantidad mediante la cual el iones manganeso está presente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 gramos de jones manganeso por litro de solución; y la aplicación de corriente eléctrica a los electrodos a través de los cuales la densidad de corriente del electrodo anódico está en el intervalo de aproximadamente 26,9 a aproximadamente 48,4 amperios por metro cuadrado y el dióxido de manganeso electrolítico de capacidad de descarga elevada producido se deposita en el electrodo anódico.

40

El método más preferente de la presente invención para producir EMD que tenga una capacidad de descarga elevada a tasas de descarga elevadas por electrólisis en una celda electrolítica que contiene electrodos catódicos y anódicos comprende las etapas de mantenimiento de una solución acuosa formada por ácido sulfúrico y sulfato de manganeso en la celda electrolítica a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 95 ºC a aproximadamente 98 °C, solución electrolítica que tiene ácido sulfúrico en la misma en una cantidad en el intervalo

- de aproximadamente 25 aproximadamente 40 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución, que tiene sulfato de manganeso en la misma en una cantidad mediante la cual el iones manganeso está presente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 gramos de iones manganeso por litro de solución, siendo la cantidad de 50 ácido sulfúrico en la solución electrolítica superior o igual a dos veces la cantidad de iones manganeso en la misma;
- y la aplicación de corriente eléctrica a los electrodos a través de los cuales la densidad de corriente del electrodo

anódico está en el intervalo de aproximadamente 26,9 aproximadamente 37,7 amperios por metro cuadrado y el EMD de capacidad de descarga elevada producido se deposita en el electrodo anódico.

El EMD preparado de acuerdo con los métodos de la presente invención tiene una capacidad de descarga en una celda AA a una tasa de descarga de 1 vatio de aproximadamente 68,2 mAh/g-EMD y una energía de descarga a una tasa de descarga de 1 vatio de aproximadamente 755 mWh.

Procedimientos Experimentales

Preparación de la Muestra: Se depositó EMD en celdas de referencia que contenían un ánodo de titanio, dos cátodos de cobre, y un electrolito acuoso de sulfato de manganeso (MnSO₄) de pureza elevada y ácido sulfúrico (H₂SO₄). La celda consistía en un tarro de batería de 4 litros, que contenían los electrodos suspendidos verticalmente. El ánodo era una lámina corrugada de titanio de 25 cm x 9,2 cm, y cada uno de los dos cátodos opuestos consistían en dos placas de cobre, de 25 cm x 2 cm. La preposición para cada ensayo se realizó de forma continua durante varias semanas, siendo las reacciones de los electrodos

15

5

$$Mn^{2*} + 2H2O \rightarrow MnO_2 (EMD) + 4H^* + 2e$$
 (ánodo)

 $2H^{^{+}}+2e \rightarrow H_2 \hspace{1cm} (c\acute{a}todo)$

- 20 Con el fin de mantener constante la composición del electrolito en la celda durante cada uno de los ensayos, se hizo circular de forma continua una solución concentrada de MnSO₄ ligeramente ácido en la celda y el electrolito se retiró por medio de un exceso de flujo. La concentración del electrolito se controló diariamente, y permaneció dentro de 1 g/l del Mn²⁺ diana y concentraciones ácidas. La temperatura de la celda se mantuvo por medio de un calentador de inmersión acoplado con un termorregulador. Una fina capa de parafina se mantuvo en la parte superior del electrolito para evitar la evaporación. La corriente se proporcionó a los electrodos por medio de una fuente de alimentación de
- corriente constante. Por lo general, los ciclos de deposición eran de tres semanas. Sin embargo, para muchos de los ensayos de densidad de corriente más elevada, el periodo de tiempo fue de dos semanas o inferior; además, para varios ensayos de densidad de corriente muy baja, el tiempo de deposición fue superior a tres semanas. No existe indicación de que la calidad del producto variara con el tiempo de deposición entre 2 y 3 semanas. Por lo tanto, se supone que las propiedades del producto dependen solamente de los parámetros de deposición acoplados con imprecisión aleatoria.

Al final del tiempo de deposición, cada ánodo se empapó en agua caliente para retirar la parafina, y a continuación el depósito se retiró del anotó de titanio, se trituró, se molió, se identificó sistemáticamente, se mezcló y se neutralizó con una solución de NaOH a pH 7. El producto final presentaba la siguiente distribución de tamaño de partícula: 9 % de malla -100/+200, 25 % de malla -200/+325 y 66 % de malla -325.

Se depositaron más de 50 muestras de EMD en el laboratorio en un amplio intervalo de parámetros de deposición, es decir, densidad de corriente (i), temperatura (T), concentración de ácido sulfúrico ([H₂SO₄]) y concentración de ión

- 40 Mn²⁺ ([Mn²⁺]). Después de hacerse evidente la tendencia del rendimiento de la batería frente a los parámetros de deposición, se construyeron varias celdas piloto de altura comercial pero con ancho y espesor reducidos a escala, y el producto se depositó con parámetros de deposición favorables de acuerdo con la presente invención. Se tuvo cuidado para controlar la deposición de modo que las condiciones no variaran durante el ciclo de revestimiento. A continuación, los ánodos de EMD se recogieron y se acabaron tal como había sido en el caso de las celdas de
- 45 laboratorio. Adicionalmente, se seleccionaron varias muestras de EMD de la instalación de producción de Kerr-McGee Chemical Corporation para el estudio, para confirmar que los parámetros de deposición en las celdas del laboratorio se modificaban a escala comercial. <u>Ensayos de Celda AA</u>: Todas las muestras anteriores se evaluaron en celdas cilíndricas de tamaño AA, que se

ensamblaron en el laboratorio a partir de hardware comercial. En primer lugar, el EMD se mezcló con grafito KS-44
 de Lonza y solución de KOH 9 M para formar una mezcla de cátodo, siendo las proporciones en peso EMD/grafito/KOH 9 M = 85,8/7,3/6,9. Estas mezclas se formaron a continuación en cátodos para su prensado en las celdas de acero. Las partes interiores de las paredes de la celda de acero se revistieron previamente con níquel y se revistieron previamente con una suspensión de carbono antes de que los cátodos se pensaran en la celda. Esto se

- realizó para mejorar el contacto eléctrico de cátodo-celda. En cada caso, el cátodo era de un espesor constante y altura constante (y por lo tanto de volumen constante). Los contactos con los extremos de la batería se realizaron con medios convencionales. Cada celda también contenía un ánodo formado por un gel de cinc y un separador. Por último, las celdas se cerraron de una forma análoga a la usada en las celdas AA alcalinas comerciales.
- Se permitió que las celdas AA recién construidas reposaran (se equilibraran) de dos a tres días, y a continuación se conectaron a un sistema de ensayo de batería de Maccor asistido por ordenador y se descargó a una tasa de 1 vatio. Las capacidades de descarga y energías se determinaron a un voltaje de punto de corte de 0,90 V. Las celdas se prepararon y se descargaron en lotes semanalmente, con cinco celdas por muestra de EMD y cinco muestras de EMD a la semana. Dado que se necesitaban muchas semanas para someter a ensayo todos los EMD, se usó una muestra como un patrón interno y se sometió a ensayo semanalmente junto con las muestras ensayo para esa semana. La energía de descarga media (así como la capacidad de la descarga muy relacionada) para el patrón
- 65 semana. La energía de descarga media (así como la capacidad de la descarga muy relacionada) para el patrón fluctúo en cierto modo de semana en semana, pero tuvo como promedio 0,675 Wh. El resultado medio para todas

las celdas de cada muestra de ensayo se dividió por el resultado medio para el patrón que se descargó en el mismo lote. Esto produjo una energía de descarga relativa de 1 vatio para cada muestra de ensayo.

Ensayos de Semicelda: Algunas de las muestras se descargaron en semiceldas inundadas. En "ensayos de semicelda" el EMD se descarga y su potencial se mide con respecto a un electrodo de referencia fijo. Por lo tanto, todo el cambio potencial se asocia con la descarga de EMD, en oposición a los ensayos de celda completa (es decir, celda AA), en los que el cambio de voltaje se comparte tanto por el cátodo de EMD como por el ánodo de cinc. Los

- celda AA), en los que el cambio de voltaje se comparte tanto por el cátodo de EMD como por el ánodo de cinc. Los ensayos de semicelda inundada no se ven influidos por el equilibrio entre ánodo, cátodo y electrolito. En consecuencia, estos ensayos se realizaron para complementar los ensayos de celda AA. El cátodo de ensayo consistía en un tamiz de níquel, en el que se tensó una mezcla combinada de EMD, grafito, polvo de Teflón (como
- 10 aglutinante), y KOH 9 M en la relación de EMD/grafito/Teflón/electrolito = 8,0/1,5/0,5/1,0. El cátodo, que tiene un diámetro de 1,4 cm, contenía un peso constante de EMD en cada caso, es decir, 0,727 g, y tenía un espesor de aproximadamente 1,9 mm. Este electrodo se suspendió en una celda de laboratorio inundada con KOH 9 M y se descargó frente a un ánodo mientras que su potencial se media frente a un electrodo de referencia de cinc. La corriente de descarga era de 100 mA/g-EMD y fue proporcionada por una unidad de ensayo de batería asistida por ordenador.
- <u>Caracterización Analítica de Muestras de EMD:</u> Se determinaron las siguientes propiedades físicas, químicas y electroquímicas de cada muestra de EMD: área superficial de BET, volumen del poro, distribución del tamaño del poro, densidad comprimida, voltaje de circuito abierto en solución de KOH 9 M, y capacidad de descarga intrínseca. Adicionalmente, muchas de las muestras se sometieron a rayos X usando el método de difractómetro de polvo, y
- 20 algunas también se analizaron para el porcentaje de Mn, MnO₂ y agua a + 110 °C (agua estructural). A continuación se proporcionan descripciones y/o referencias del método.

Área Superficial, Volumen del Poro y Distribución del Tamaño del Poro: Las muestras se desgasificaron a 150 °C durante 7 h al vacío, y a continuación se realizaron las medidas de sorción con un instrumento Autosorb 6 de Quantachrome usando el software Autosorb de Quantachrome para Windows, Versión 1.1. El volumen del poro total (cm³/kg) se determinó a partir del nitrógeno adsorbido como la presión aumentada desde el vacío hasta un 99,6 % de presión atmosférica, que correspondía a un diámetro máximo del poro de -4500 Å. También se calcularon los volúmenes del poro para tres intervalos de diámetro de poro, es decir, 12-30 Å, 30-42 Å y 42-400 Å.

30 <u>Densidad Comprimida:</u> Una mezcla de cátodo que consistía en un 83 % de EMD seco, un 11 % de grafito KS-44 (Lonza) y un 6 % de KOH 7,2 M se compactó en un gránulo cilíndrico entre golpes en un troquel de aproximadamente 3 centímetros de diámetro. Después de compactación con 44 Newtons, el espesor del centro del gránulo se midió con un micrómetro y se calculó la densidad del gránulo. El ensayo se realizó por triplicado en cada muestra, y se hizo un promedio de los resultados.

35

5

Voltaje Inicial del Circuito Abierto y Capacidad de Descarga Intrínseca: Se ensambló una celda de laboratorio cilíndrica a partir de un cátodo de un 22 % de EMD, un 65 % de grafito (KS-44 de Lonza) y un 13 % de KOH 9 M, y un ánodo de alambre de cinc con un separador entre medias. La mezcla de cátodo que contenía 1,000 g de EMD (con un 1,6 % de humedad) se prensó dando una forma cilíndrica en la base de acero de la celda, que también

- 40 actuaba como colector de corriente. La celda se inundó con KOH 9 M, y se añadió el ánodo de cinc, siendo la cantidad de cinc mucho mayor estequiométricamente que el EMD. Después de estabilizar el voltaje del circuito abierto (al voltaje del circuito abierto inicial, IOCV), la celda se descargó a una corriente constante de 20 mA por gramo de EMD. La capacidad de descarga intrínseca (en mAh/g-EMD) se determinó como la capacidad hasta un voltaje de punto de corte de 1,000 V. Se ensamblaron tres celdas a partir de cada muestra así como a partir de una
- 45 muestra de EMD usada como un patrón interno con cada bloque de celdas. Por lo tanto, todos los IOCV y capacidades intrínsecas son medias de los ensayos por triplicado y se toman como referencia para el patrón interno sometido a ensayo al mismo tiempo. El método se detalla en la siguiente referencia: S.F. Burkhardt, en Handbook of Manganese Dioxides, Battery Grade, ed. by D. Glover, B. Schumm, Jr., y A. Kozawa, IBA, Inc., Cleveland, Ohio, 1989, páginas 217-236.
- 50

60

65

<u>Difracción de rayos X (relación de Q)</u>: Se realizó una exploración por DRX de cada muestra usando un difractómetro de rayos X D-500 de Siemens con radiación CuK α_1 y técnicas de alta resolución. Las tasas de exploración variaban de 0,1 a 0,6 grados 20 por minuto. Las alturas de los picos, corregidas para fondo, se determinaron a 2θ ~22° y 37°, que son los picos predominantes para *y*-MnO₂ y *ε*-MnO₂, respectivamente. La relación de estas alturas de los picos (22°/37°) se determinó como la relación de Q. Se encontró que los resultados serán independientes de la tasa de

55 (22º/37º) se determinó como la relación de Q. Se encontró que los resultados serán independientes de la tasa exploración.

Porcentaje de Agua Estructural o Agua a +110 °C: Las muestras se secaron primero durante la noche a 110 °C. A continuación, el agua dirigida desde la muestra a 750 °C se determinó por medio de un valorador de Karl Fischer. Cada muestra se analizó por triplicado, realizándose las determinaciones individuales en diferentes días.

<u>Porcentaje de MnO₂ y Mn</u>: El MnO₂ se determinó de forma trimétrica usando FeSO₄. En primer lugar, una muestra de EMD se disuelve en un exceso de solución patrón de FeSO₄ ácido para formar iones Mn^{2+} . A continuación, el exceso de iones Fe²⁺ se vuelve a valorar con solución patrón de permanganato (KMnO₄). Este método supone que todo el poder oxidante del EMD se debe al Mn (IV) o MnO₂. El Mn total se determinó disolviendo primero EMD con una solución de iones Fe²⁺ y a continuación valorando los iones Mn²⁺ resultantes en una solución neutra de

pirofosfato con solución patrón de permanganato. En esta valoración, los iones Mn²⁺ se valoran exactamente con iones Mn³⁺. Cada muestra se analizó por triplicado, realizándose las determinaciones individuales en días diferentes. Referencia: Handbook of Manganese Dioxides, Battery Grade, ed. de D. Glover, B. Schumm, Jr., y A. Kozawa, IBA, Inc., Cleveland, Ohio. 1989, páginas 28-38.

Resultados del Ensayo

La Tabla II que sigue a continuación enumera las muestras de EMD (primera columna) junto con los parámetros de deposición (2ª a 5ª columnas), energías relativas de descarga de 1 vatio de celda AA (6ª columna), y las propiedades físicas, electroquímicas y químicas de cada una (las columnas restantes). La tabla se coloca en orden de área superficial de BET creciente del EMD (de la parte superior a la inferior). La muestra usada como el patrón de comparación en los ensayos de la celda AA fue la Nº 41.

Se depositaron dos muestras, N^{os} 2 y 7, en una celda denominada de suspensión, en la que se suspendieron partículas de óxido de manganeso en el baño de deposición. En tal tipo de deposición, la superficie del EMD es más irregular de lo normal, haciendo la densidad de corriente real mucho menor que la densidad de corriente geométrica o aparente. La razón para la inclusión de las muestras 2 y 7 en la tabla era proporcionar una base de datos amplia para las muestras con densidad comprimida muy elevada. Esto se hará evidente en alguno de los ejemplos que siguen a continuación.

20

	Volumen	de Poro de 42 a 400 Ang. (cc/kg)	9'8	9'6	6'3	8,5	9'8	6,3	6,2	7,2	8'3	6,3	13,4	6,3	6,0	8,4	8'8	5,6	5,0	7,9	6'3	8,9	6,0
	Volumen	de Poro de 30 a 42 Ang. (cc/kg)	4,6	6'C	6,6	7,6	6,6	10,1	8'8	7,7	6,4	10,5	6'2	6,4	6,1	2,4	6,3	9'9	9'2	10,4	10,4	7,1	6,6
	Volumen	de Poro de 12 a 30 Ang. (cc/kg)	8'0	9'0	1,4	1,9	3,1	5	m	4	4,0	4,7	3,8	5,7	5,3	5'5	5,1	5,3	5,8	5'5	4,6	4,6	4,1
	Volumen de Poro	(cc/kg)	0,024	0,024	0,025	0,023	0,028	0,022	0,024	0,026	0,028	0,024	0,034	0,028	0,024	0,037	0,025	0,024	0,024	0,029	0,029	0,029	0,027
to to	MnO ₂	ŝ)	94,7	93,4	91,9			91,7	92,7			92,1					91 _. 8	92,0					
dimier	₩8	ŝ	61,4		60'8	•	•	60,2		•		60,7	•	•	•	•	60,4	60,1	•	•	•	•	'
icas de Ren	H ₂ 0 Ectnictural	(%)	2,00	2,72	2,75			3,25	3,37			2,76	ı			1	3,22	3,32		ı			
racterísti	Rela- ción de	Ø	1,290	0,629	0,855	0,548		0'130	0,949		0'200	0,395				0'200	0,659	0,626			0,967		0,547
sición y Cai	Capacidad de	Descarga Intrínseca	201,6	222,9	234,2	234,2	232,0	253,1	252,4	239,0	244,2	256,3	227,6	250,3	257,4	257,7	255,8	253,3	256,1	248,4	253,2	253,8	253,8
Depo	200	<u></u>	1,557	1,585	1,577	1,598	1,632	1,610	1,599	1,605	1,644	1,583	1,632	1,546	1,542	1,542	1,626	1,641	1,613	1,608	1,608	1,641	
ondiciones de	Densidad	Comprimida (V frente a (g/cm ³)	3,24	3,29	3,22	3,22	3,22	3,19	3,14	3,23	3,19	3,20	3,15	3,18	3,14	3,18	3,11	3,16	3,22	3,16	3,12	3,13	
Muestras, Co	Area Sunerficial	(m ² /g)	8,2	9,7	13,9	16,7	16,7	17,0	19,5	19,6	20,5	208	21,2	21,7	22,1	22,1	22,4	22,4	23,0	23,3	23,3	23,8	24,1
kesumen de l	Energía de	Descargade BETa1Vatio (% de base)	65,3	74,9	73,7	100,1	115,7	108,9	89,3	105,2	103,0	91,6	109,6	114,4	110,7	109,8	115,9	115,2	98'0	95,6	102,0	111,3	108,9
	Ē	(gi) Mh	8	30*	30	0	10	29	33*	15	5	28	10	0	0	10	5	0	8	32	32	10	10
	posició	Conc Ácido (g/)	8	30*	30	12	30	ñ	30*	19	19	14	26	8	29	ñ	25	29	37	8	8	30	30
	ciones de De	Temp de Deposición (°C)	95	95*	95	97	97	95	95*	97	97	96	96	67	96	95	96	96	96	95	95	95	96
	Condi	Densidad de Corriente (A/m ²)	5	120*	10	34	34	30	^{90*}	34	34	40	34	34	34	30	250	34	34	30	30	30	30
	N° de Muectra	de EMD	-	2	e	4	5	g	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21

TABLAII

	Volumen	de Porode 42 a 400 Ang. (cc/kg)	7,8	6,8	5,9	6,5	7,9	9'0	8,2	8,9	6,4	7,5	7,2	10,5	8,4	7,5	5,4	10,5	7,5	10,0	10,5	10,8	8,6
	Volumen	de Poro de 30 a 42 Ang. (cc/kg)	8,4	5,9	6,4	0'0	0'8	0'8	8'8	8,2	16,1	12,4	14,1	11,6	11,8	11,7	6,8	14,3	12,1	13,5	13,6	13,9	10,2
	Volumen	de Poro de 12 a 30 Ang. (cc/kg)	4,2	4,7	6,0	6,1	5,2	6,7	7,0	7,8	5,4	7,1	6,5	9	6,0	-	0	7,1	8,4	7,3	7,6	7,3	0'0
	Volumen de Poro	(cc/Kg)	0:030	0,027	0,027	0,029	0,031	0,032	0,032	0,034	0,032	,	0,45	0,046	0,033	0,034	0'030	0,048	0,038	0,049	0,047	0,048	0,038
to to	MnO2 (%)	(or)			91 _, 9								91,4	91,3	91,1							90,7	
dimien	ч¥				59,9								8'09	60,1	61,7							60,6	
iicas de Ren	H ₂ 0 Estructural	(%)			3,30			,				,	3,53	3,21	3,26							3,37	
Iracteríst	Rela- ción de	ð	-	0,555					8'0		0,6		0,531	0,866	0,673						0,538	0,602	
sición y Ca	Capacidad de	Descarga Intrínseca	0,547	250,8	254,6	254,6	248,1	253,2	254,3	252,6	248,2	248,6	253,9	253,4	250,6	250,6	255,0	252,5	252,4	251,7	251,4	250,4	250,3
e Depo	20C	Ĵ	1,525	625	1,643	1,639	1,634	1,636	1,634	1,636	1,603	1,624	1,619	1,619	1,617	1,612	1,643	1,619	1,629	1,619	1,819	1,617	1,634
ondiciones d	Densidad	Comprimida (V frente a (g/cm ³)	3,15	3,16	3,17	3,13	3,12	3,13	3,05	3,07	3,09	3,06	3,10	3,06	3,12	3,12	3,12	3,10	3,06	3,08	3,08	3,07	3,10
Muestras, C	Area Sunerficial	(m ² /g)	24,4	24,9	25,4	26,0	26,5	27,0	27,8	28,9	29,0	29,1	29,6	30'0	30'0	30,1	30,4	31,8	31,8	32,1	33,5	33,6	33,9
Resumen de	Energía de	Lescarga de BET a 1 Vatio (% de base)	107,5	111,0	111,0	101,0	103,4	108,0	98,3	99'3	95,9/102,0	96,4	97,2/105,2	101,9	96,5	107,9	104,0	98'8	100,0	103,0	98,2	100,0	94,2
	c	Conc Mn (g/)	24	10	10	÷	10	21	19	40	3	70	ы М	71	44	20	3	41	3	3	20	3	27
	eposició	Conc Ácido (g/l)	30	9	35	29	20	56	90	36	37	70	37	69	40	41	37	41	37	37	6	37	44
	iciones de De	Temp de Deposición (°C)	95	96	97	96	95	97	95	96	96	95	96	95	97	95	96	95	96	96	95	95	95
	Cond	Densidad de Corriente (Atm ²)	40	340	30	42	50	34	50	60	58	30	58	30	35	30	58	50	58	58	30	58	58
	N° de Muestra	de EMD	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42

(continuación)

		Volumen	de Poro de 42 a 400 Ang. (cc/kg)	10,2	10,8	7,9	6,8		Volumen	de Poro de 42 a 400 Ang. (cc/kg)	9,4	8,0	8,0	11,69,8	12,9	8,5	8,6	8,7	8,0	14,2	15,8	16,1
		Volumen	de Poro de 30 a 42 Ang. (cc/kg)	8,4	9'2	с'8	12,2		Volumen	de Poro de 30 a 42 Ang. (cc/kg)	11,5	6'0	17,3	10,8	4.7	15,4	19,6	12,0	12,8	21,2	21,4	22,7
		Volumen	de Poro de 12 a 30 Ang. (cc/kg)	8,3	8'9	8,6	9,3		Volumen	de Poro de 12 a 30 Ang. (cc/kg)	9,7	8'8	8,0	10,1	7,9	9,4	8,5	10,5	12,5	9,3	8,2	8,5
		Volumen de Poro	(cc/Kg)	0,039	0,035	0,035	0,036		Volumen de Poro	(6x) (6x) (0x)	0,040	0,035	0,043	0,042	0,043	0,042	0,044	0,040	0,042	0,052	0,061	0,476
	9	MnO ₂	(m.)				,		MnO ₂	ê,	,	,	,	-			,	91,1		,	90,2	
	dimien	Ч М И	ê,				,		ц W W W W	ŝ	'		'					59,9			60,4	
	ticas de Ren	H ₂ 0 Ectrictural	(%)				,		H ₂ 0 Ectrictival	(%)		,	1				1	3,60/3,72		,	3,53	
	ıracteríst	Rela- ción de	ð	0,430					Rela- ción de	B O	·	0,585	0,559			ı	0,488	0,408	0,537	0,425	0,447	0,451
ición)	isición y Ca	Capacidad	Descarga Intrínseca	250,2	250,2	249,2	250,4		Capacidad	Descarga Intrínseca (mAh/g)	248,1	249,2	243,3	249,6	242,6	245,7	243,4	248,6	245,7	241,4	243,7	243,7
ontinus	le Depo	10CV	71 IZ	1,631	1,633	1,643	1,826		200	frente aZn)	1,627	1,633	1,611	1,634	1,606	1,609	1,605	1,645	1,628	1,600	1,608	1,608
9	ondiciones c	Densidad	Comprimida (V frente a (g/cm ³)	3,07	3,11	3,11	3,08		Densidad	comprimida (g/cm ³)	3,09	3,11	2,98	3,09	2,94	3,05	2,94	3,05	3,04	3,01	2,95	2,95
	Muestras, C	Area Qunorficial	(m ² /g)	34,1	34,1	34,9	35,8		Area Sunerficial	de BET (m ² /g)	35,9	36,1	36,3	37,2	37,5	40,6	41,2	43,7	45,3	45,5	45,7	46,9
	Resumen de	Energía de	Uescarga de BET a 1 Vatio (% de base)	94,5	91,8	103,4	94,9		Energía de	Descargade BETa1Vatio (% de base)	67,7	101,2	94,9	94,1	91,1	101,6	96,0	94,9	86,3	6'11	84,4	87,6
		Ę	Conc Mn (g/)	13	24	10	32		Ę	Conc Mn (g/)	30	24	31	26	71	91	71	7	71	52	7,5	2'2
		eposició	Conc Ácido (g/l)	20	49	41	36		eposició	Conc Ácido (g/)	37	49	18	48	19	30	20	39	52	22	92,6	92,6
		iciones de D	Temp de Deposición (°C)	95	95	97	97	ón.	iciones de D	Temp de Deposición (°C)	95	95	95	95	95	95	95	67	95	95	93	93
		Cond	Densidad de Corriente (A/m ²)	60	58	50	58	en suspensi	Cond	Densidad de Corriente (A/m ²)	58	58	75	58	75	60	75	58	60	90	75	75
		N° de Muectra	de EMD	43	44	45	46	* Celdas (N° de Muectra	de EMD	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58

	nen				
	Volun Volun	42a 42a An <u>o</u> (cc/k	13,	37,	34,
	Volumen	de 7 0 a de 30 a 42 Ang. (cc/kg)	13,6	40,1	35,0
	Volumen de Deve	de Foro de 12 a 30 Ang. (cc/kg)	13,8	17.7	21,0
	Volumen de Poro	(cc/Kg)	0,067	0'0 0	
	MnO ₂ (%)	È.			
	(%) UM	È		ı	
	H ₂ 0 Estructural	(%)		ı	
	Rela- ción de	a	•		•
ción)	Capacidad de	Descarga Intrínseca (mAh/g)	236,3	216,2	214,2
continua	N V	frente aZn)	1,600	1,577	1,576
0	Densidad	cumpiinua (g/cm ³)		2,56	2,58
	Area Sunerficial	de BET (m ² /g)	52,0	86,4	97,2
	Energía de	Descarga de BET a 1 Vatio (% de base)	96,0	60,0	51,6
	in	Conc Mh (g/l)	70	7,5	7,5
	eposició	Conc Ácido (g/l)	69	84	83
	liciones de D	Temp de Deposición (°C)	97	84	83
	Cond	Densidad de Corriente (A/m ²)	58	75	75
	N° de Muestra	de EMD	59	60	61

Con el fin de ilustrar adicionalmente el EMD producido con los métodos de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos. En los ejemplos, i = densidad de corriente, T = temperatura, $[H_2SO_4]$ = concentración de ácido sulfúrico y $[Mn^{2^+}]$ = concentración de iones Mn^{2^+} .

5 Ejemplo 1

Los materiales que se describen en los ejemplos de la invención eran tan buenos o mejores que cualquier otro material sometido a ensayo. En particular, los mejores materiales se depositaron en las siguientes condiciones: i = 26,9-37,7 A/m², [H₂SO₄] \approx 30 g/l y [Mn²⁺] \approx 10 g/l. A partir de inspección visual, la Tabla II indica que a i < 26,9

- A/m² (las entradas en la parte superior de la tabla), y a i > 64,5 A/m² y/o T < 95 °C, el EMD producto produce una energía de descarga básicamente menor que en la i y T de la deposición óptima. Para las muestras depositadas a densidad es de corriente de 26,9 a 64,5 A/m², para las que existen numerosas muestras y dispersión significativa en los resultados, se realizó una regresión múltiple de las energías de la celda AA frente a los cuatro parámetros de deposición y el error aleatorio en las energías de</p>
- 15 descarga. En esta regresión, los resultados para la muestra "patrón", Nº 41, proporcionaron un peso de 20 porque esta muestra se descargó en más de 20 ocasiones (cada semana), mientras que las otras muestras se descargaron por lo general solamente en una ocasión. Los resultados de esta regresión se proporcionan mediante la siguiente expresión.

Energía de descarga relativa a la tasa de 1 vatio =

 $-2,327-1,686i+0,770T+3,685[H_2SO_4]-0,0906[H_2SO_4]^2$ +0,00067[H_2SO_4]^3-0,345[Mn²⁺]+0,00274[Mn²⁺]² (Ec. 1)

20

Esta expresión proporcionó un coeficiente de correlación, R, de 0,794, que indica un buen ajuste nominal de los datos. Otras varias expresiones con respecto a las variables independientes proporcionaron coeficientes de correlación aproximadamente igual de buenos, pero no mejores, que los de la expresión anterior. Estas expresiones por lo general mostraban los mismos efectos de los parámetros. Por lo tanto, parece que las limitaciones en el ajuste de los datos son mayores debido a las limitaciones en la precisión de los datos que los del desajuste entre la regresión y las energías experimentales.

- La significancia estadística del ajuste de los diversos coeficientes en la Ec. (1) es muy elevada (> 98 %) excepto en el caso de la temperatura. Aquí la significancia del ajuste del coeficiente solamente es de un 73 %. Los efectos significativos de los parámetros de deposición se indican con los coeficientes, tal como sigue a continuación. El efecto de la temperatura es para aumentar la energía de descargar en un 0,77 % por grado C. El efecto de la densidad de corriente es disminuir la energía de descargar en un 1,69 % por cada A/m². Esto se muestra en la FIG. 1 en condiciones de electrolito elegidas de T = 95 °C, [H₂SO₄] = 30 g/l, y [Mn²⁺] = 30 g/l. se puede observar que
- 35 la disminución de i de 64,5 A/m² a 26,9 A/m² aumenta la de energía descarga en casi un 6 %. La FIG. 1 no muestra valores de i inferiores a 26,9 A/m². Dado que la energía de descarga cae rápidamente entre 26,9 y 10 A/m² (Tabla II), este área no se investigó en detalle.
- La FIG. 2 muestra los resultados de la Ec. 1 en forma topográfica para valores fijos de i y T, y [H₂SO₄] y [Mn²⁺] variables. Las líneas se dibujan para intervalos de energía iguales de un 3 % entre un 91 y un 112 %. Las mejores energías se observan cerca de 30 g/l de H₂SO₄ y 5 g/l de Mn²⁺. La energía disminuye a continuación a medida que aumenta [H₂SO₄] o [Mn²⁺]. La energía aumenta a continuación ligeramente de nuevo a [H₂SO₄] > 60-65 g/l. Estas concentraciones de H₂SO₄ y otras más elevadas no se desean, porque fomentan la pasivación de los ánodos de titanio desnudos, que aumenta el voltaje de la celda durante la deposición y puede causar el rechazo de la celda. Un 45
- 45 hallazgo significativo es que la energía de descarga se define no solamente con las concentraciones de ácido y Mn²⁺ sino también con la relación [H₂SO₄]/[Mn²⁺], tal como se pone en evidencia a partir de las formas de las líneas de contorno.

A partir de la Ec. (1) y las FIG. 1 y 2 se podrían definir los parámetros de deposición que producen producto 50 excelente (elegidos arbitrariamente como > 108 % de la energía para el patrón interno) y bueno (elegidos arbitrariamente como un 100-108 % de la energía para el patrón interno). Estas condiciones son aproximadamente:

Condiciones de Deposición Excelentes:

55 i = 26,9-37,7 A/m²; T = 95-98 °C;
$$[H_2SO_4]$$
 = 25-40 g/l; $[Mn^{2+}]$ = 5-20 g/l.

Condiciones de Deposición Buenas:

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 muestra que EMD el producido con los métodos de la invención tiene un rendimiento de batería de alto drenaje superior y también propiedades diferentes a los del EMD depositado en las condiciones de la técnica anterior. Se tomaron "los EMD de la Técnica anterior" como todos los de la Tabla II para los que la densidad de corriente de deposición era 58 o 64,5 A/m² (18 en número). Para la presente invención, los inventores usan las muestras de la Tabla II que se depositaron en las condiciones más preferentes tal como se define en el Ejemplo 1, es decir, 26,9-37,7 A/m², 95-98 °C, 25-40 g/l de H₂SO₄ y 5-20 g/l de Mn²⁺. Esto incluye las Muestras 5, 11-16, 20, 21, 23, 24 y 35 (12 en número). Se hizo un promedio de los rendimientos y las propiedades de todas las muestras dentro de cada grupo para representar el grupo. La comparación de los EMD producidos con los métodos de la invención y los EMD de la técnica anterior se muestran en la Tabla III que sigue a continuación en términos de las características o propiedades de rendimiento medio y las desviaciones estándar para los valores individuales sobre las medias. Varias entradas en la Tabla III son las que se muestran en la Tabla I.

- 15 Los EMD producidos con los métodos de la invención son estadísticamente diferentes de los EMD de la técnica anterior en la mayoría de los aspectos. En varios casos, la diferencia en la propiedad se refiere directamente a una superioridad de aplicación evidente, es decir, la capacidad de descarga de 1 vatio y la energía más elevadas se traducen en tiempo de ejecución más largo en aplicaciones a alta tasa; la capacidad de descarga intrínseca más elevada asegura una capacidad más elevada en aplicaciones de tasa más baja; el voltaje del circuito abierto inicial
- 20 más elevado se valora con marcadores de batería (y es parte de la razón de las capacidades mayores); y mayor densidad comprimida se traduce en que se está colocando más material en cada celda. Las otras diferencias se verifican en gran medida y definen diferencias en la estructura, y proporcionan las medias por las cuales difieren en las tasas de descarga de EMD. Los poros, definidos por el área superficial de BET, el volumen del poro y la distribución del volumen del poro, son los distanciamientos y los espacios intersticiales entre cristalitos sólidos y
- 25 agregados de cristalitos. El EMD de la técnica anterior tiene más espacio que el del EMD producido con los métodos de la invención a todos los niveles (tamaños) de intersticios. Este exceso de espacio interfiere con el movimiento de los protones a través del EMD durante la descarga, siendo el último movimiento del protón necesario para mantener la reacción de descarga electroquímica, que se proporciona mediante la Ec. (2).

35

$$MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$$
(2)

Las diferencias estequiométricas, tal como se representa con el % de MnO₂, Mn y agua estructural, son más pequeñas que las diferencias de porosidad. Sin embargo, estas pequeñas diferencias pueden contribuir a las diferencias del voltaje del circuito abierto inicial y de descarga, es decir, el índice de oxidación de Mn (siendo proporcional a % de MnO₂/% de Mn) favorece al EMD producido con los métodos de la invención ligeramente, ya que el % de MnO₂ es ligeramente superior para el material producido de este modo.

	I ABLA III	
	EMD de la Presente Invención (12 muestras)	EMD de la Técnica Anterior (18 muestras)
Condiciones de Deposición	26,9-37,7 A/m² 95-97 °C 15-40 g/l de H₂SO₄ 5-20 g/l de Mn ²⁺	58-64,5 A/m ² 95-97 °C 20-69 g/l de H ₂ SO ₄ 11-91 g/l de Mn ²⁺
Propiedades del EMD		
Capacidad de Descarga de la Celda AA a una Tasa de Descarga de 1 Vatio (mAh/g)	$68,2 \sigma = 4,4$	63,4 <i>σ</i> = 7,0
Energía de Descarga de la Celda AA a una Tasa de Descarga de 1 Vatio (mWh)	755 σ = 19	637 <i>σ</i> = 6,9
Capacidad de Descarga Intrínseca (mAh/g)	254,6 <i>σ</i> =2,0	248,8 σ = 3,6
Voltaje del Circuito Inicial Abierto (V frente a Zn)	1,639 <i>σ</i> =0,006	1,623 σ = 0,012
Densidad Comprimida (g/cm ³)	3,162 <i>σ</i> =0,035	3,080 σ = 0,021
% de MnO ₂	91,9 <i>σ</i> = 0,1	91,1 σ = 0,3
% de Mn	60,1 <i>σ</i> = 0,3	60,4 σ = 0,4
% de H ₂ O Estructural	3,28 σ = 0,05	3,52 σ = 0,15
Área Superficial de BET (m²/g)	23,5 σ = 3,2	34,8 σ = 4,6
Volumen Total del Poro (cm ³ /kg)	27 σ = 4	41 σ = 5

TABLA III

	EMD de la Presente Invención (12 muestras)	EMD de la Técnica Anterior (18 muestras)
Volumen del Poro a 12-30 Å (cm ³ /kg)	5,4 σ = 0,07	8,9 <i>σ</i> = 2,0
Volumen del Poro a 30-42 Å	6,1 <i>σ</i> = 1,2	12,5 <i>σ</i> = 2,1
Volumen del Poro a 42-400 Å	6,4 <i>σ</i> = 1,3	9,3 <i>σ</i> = 1,7
Relación de Q por DRX	$0,58 \sigma = 0,06$	$0,54 \sigma = 0,09$

Ejemplo 3

- La FIG. 3 muestra las energías de descarga de la celda AA experimental frente a las áreas superficiales de BET para todas las muestras de la Tabla I. Se dibujan líneas verticales para definir un intervalo diario superficial dentro de que permanecen prácticamente todos los EMD excelentes (definiéndose los EMD excelentes de forma arbitraria tal como se ha hecho anteriormente, es decir, los que proporcionan energías de la celda AA iguales o superiores a un 108 % de la Muestra 41). Todos estos EMD se depositaron de acuerdo con el método preferente de la invención. Se observa que el intervalo de excelencia no descarta todos los materiales subexcelentes. En su lugar, se pretende que
- 10 este intervalo indique si un material tiene o no una probabilidad elevada de ser subexcelente, en virtud de su área superficial que permanece fuera del intervalo de excelencia. El intervalo de excelencia es de aproximadamente 21-29 m²/g. Este intervalo excluye una muestra en la FIG. 3 con 1 a superficial de 17 m²/g y una energía de descarga > 108 %. Sin embargo, otras muchas muestras con áreas superficiales en el intervalo de 17-21 m²/g proporcionan energías de descargar <u>inferiores</u> a un 108 %. Las áreas superficiales superiores al intervalo de excelencia están
- 15 dominadas por los EMD depositados en la técnica anterior de densidades de corriente más elevadas que las preferentes (es decir, i > 50 A/m²) y temperaturas menores que las preferentes (es decir, T < 95 °C). Las áreas superficiales inferiores al intervalo de excelencia contienen los EMD depositados a densidades de corriente inferiores a las del método de la invención (es decir, < 20 A/m²), EMD depositados a partir del electrolito con concentraciones no preferentes de ácido y/o manganeso, o EMD depositados a partir de una celda de suspensión.

20

Ejemplo 4

La FIG. 4 muestra las energías de descarga de la celda AA experimentales como una función de la densidad comprimida para todas las muestras de la Tabla I. El intervalo de excelencia, definido como en el Ejemplo 3, incluye densidades comprimidas entre aproximadamente 3,09 y 3,21 g/cm³. Las densidades comprimidas por debajo del intervalo de excelencia están dominadas por los mismos EMD que poseen áreas superficiales que son demasiado elevadas (FIG. 3); éstos se depositaron mediante la técnica anterior de densidades de corriente más elevadas y/o temperaturas más bajas que las preferentes. Las densidades comprimidas mayores que el intervalo de excelencia contienen los mismos EMD que estaban fuera del intervalo de excelencia en el lado inferior del área superficial, tal como se detalla en el Ejemplo 3.

Ejemplo 5

Las FIGS. 5 y 6 muestran las energías de descarga de la celda AA experimentales como funciones de los voltajes
 iniciales del circuito abierto (IOCV) y capacidades de descarga intrínsecas, respectivamente, para todas las muestras de la Tabla I. En estos casos, el intervalo de excelencia comienza a aproximadamente 1,62 V (IOCV) o 250 mAh/g (capacidad intrínseca) y está sin unir en el extremo elevado. Los resultados indican que las muestras tienen poca posibilidad de excelencia a alto drenaje si su IOCV o capacidad de descarga intrínseca es inferior a la de la Muestra 41 (círculo abierto).

Ejemplo 6

El espectro de difracción de rayos X (DRX) para un EMD bueno, habitual se muestra en la FIG. 10. Todos los picos de este espectro son característicos de los EMD y se ha hecho un índice como que representan las series cristalográficas continuas entre las fases de γ-MnO₂ y ε-MnO₂. Todos los miembros de esta serie a menudo se denominan de forma colectiva γ-ε-MnO₂. La cristalográfia de tales EMD se puede definir adicionalmente en términos del carácter γ-MnO₂/ε-MnO₂ del EMD, definido como las alturas de los picos relativas de los picos a 22° y 37° (después de corrección para fondo). Esta relación de alturas de picos, 22°/37°, denominada la "relación de Q" se muestra en la FIG. 7 frente a las energías de descarga de 1 vatio de la celda AA experimentales para un número

- 50 representativo de las muestras. Las relaciones de Q permanecen entre aproximadamente 0,47 y 0,76 para los EMD excelentes. Este intervalo también pasa a incluir algunos EMD de la técnica anterior, incluyendo la Muestra 41. Los EMD con una relación de Q demasiado elevada se depositaron a densidad es de corriente muy bajas o a partir de un baño de suspensión. Además de las relaciones apropiadas de Q, los EMD excelentes y buenos debe mostrar patrones limpios de *γ*-ε-MnO₂ tal como se muestra en la FIG. 10, y no mostrar fases perjudiciales. La FIG. 11, para la
- 55 Muestra N° 4, presenta un pico importante para β -MnO₂ a aproximadamente 28,8°, a pesar de que su relación de Q es de 0,55, lo que entra dentro del intervalo de excelencia. β -MnO₂ es una fase inactiva de la batería en descarga alcalina rápida. Otros EMD depositados a partir de baños con poco ácido (es decir, < 15 g/l de H₂SO₄) también

presentaban el pico de β -MnO₂.

95 °C), o a concentraciones no preferentes de ácido y manganeso.

potenciales del ánodo, y representan peso constante de EMD en cada caso.

Ejemplo 7

- 5 Las FIGS. 8 y 9 muestran energías de descarga de la celda AA experimentales como una función de la composición química para 17 de los 61 EMD de ensayo, siendo definida la composición química por el porcentaje de agua estructural (FIG. 8) y MnO₂ (FIG. 9). El intervalo de excelencia es de aproximadamente un 3,17-3,38 % de H₂O estructural y un 91,5-92,1 % de MnO₂. Las muestras que están fuera de estos intervalos de excelencia debido a un contenido de agua estructural bajo o un contenido de MnO₂ elevados se depositaron a densidad de corriente muy baja o en una celda de suspensión. Las muestras con contenidos de agua estructural superiores a las del intervalo de excelencia o contenidos de MnO₂ inferiores a los del intervalo de excelencia por lo general se depositaron mediante métodos de la técnica anterior a densidad es de corriente elevadas (≥ 58 A/m²), temperaturas bajas (<</p>
- 15 Ejemplo 8

La Tabla IV que sigue a continuación muestra las capacidades de descarga media relativas de semicelda inundada para 19 de los EMD que se describen en la Tabla II. Cada capacidad es la media de tres o más capacidades individuales de celda. Al igual que con las energías de la celda AA, las capacidades de la semicelda de la Tabla IV se comparan con la capacidad media para la Muestra 41, que se descargó más de 30 veces de varias mezclas de cétodos diferentes. La capacidad absoluta para la Muestra 41 era de 227 mAb/q. En la Tabla IV también se

- 20 se comparan con la capacidad media para la Muestra 41, que se descargó más de 30 veces de varias mezclas de cátodos diferentes. La capacidad absoluta para la Muestra 41 era de 227 mAh/g. En la Tabla IV también se proporcionan las áreas superficiales de EMD y las clasificaciones relativas de las condiciones de preposición en base al Ejemplo 1.
- Se observa una correspondencia excelente entre las capacidades relativas y las clasificaciones de las condiciones de deposición. Es decir, las condiciones de deposición más preferentes (26,9-37,7 A/m², 25-40 g/l de H₂SO₄ y 5-20 g/l de Mn²⁺) proporcionaban claramente las capacidades más elevadas, que eran de un 101-105 %; las denominadas condiciones "buenas" (36-64,5 A/m², 41-50 g/l de H₂SO₄ y 21-50 g/l de Mn²⁺) proporcionaron las siguientes mejores capacidades de un 96,0-100,0 %; y las condiciones peores, es decir, las que están fuera de los intervalos tanto excelente como bueno, proporcionaron las capacidades peores, que estaban entre un 86 y un 94 %. Las capacidades de la semicelda se encontraban en paralelo de este modo con las energías de la celda AA con respecto a las condiciones de rendimiento relativo frente a deposición y propiedades de EMD. Estos resultados también complementan los resultados de la celda AA, dado que los resultados de la semicelda no implican

		Resultados de la Semicelda	
Muestra de EMD	Área Superficial de BET (m²/g)	Capacidad de Descarga de la Semicelda a 0,9 V (% de base)	Intervalo de Condiciones de Deposición (para el Ejemplo 1)
1	8,2	86,8	menos que bueno
4	16,7	88,5	menos que bueno
8	19,6	93,8	menos que bueno
9	20,5	99,6	bueno
10	20,8	91,5	menos que bueno
13	22,1	104,4	excelente
15	22,4	103,9	excelente
16	22,4	105*	excelente
23	24,9	101,4	excelente
25	26,0	98,2	bueno
28	27,8	97,4	bueno
30	29,0	96,9	bueno
33	30,0	86,4	menos que bueno
34	30,1	98,2	bueno
36	30,9	96,9	bueno
39	32,1	96,0	bueno

Muestra de EMD	Área Superficial de BET (m²/g)	Capacidad de Descarga de la Semicelda a 0,9 V (% de base)	Intervalo de Condiciones de Deposición (para el Ejemplo 1)
41	33,6	100,0	bueno
54	43,7	99,6	bueno
58	46,9	85,9	menos que bueno

Por lo tanto, la presente invención está bien adaptada para realizar los objetivos y conseguir los finales y ventajas mencionados así como los que son inherentes en la misma. Aunque los expertos en la materia pueden realizar numerosos cambios, tales cambios se incluyen dentro del alcance de la presente invención tal como se define con las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir dióxido de manganeso electrolítico (EMD) que tiene una capacidad de descarga elevada a tasas de descarga elevadas por electrólisis en una celda electrolítica que tiene electrodos catódicos y anódicos en la miema que a comprende las descarga de

5 colocados en la misma que comprende las etapas de:

mantener una solución electrolítica acuosa que comprende ácido sulfúrico a una concentración de 20 a 60 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución, y sulfato de manganeso en la celda electrolítica a una temperatura de 95 °C a 98 °C, solución que tiene sulfato de manganeso en la misma en una cantidad suficiente para proporcionar iones manganeso en una cantidad de 5 a 50 gramos de iones manganeso por litro de solución;

mantener la cantidad de ácido sulfúrico e iones manganeso en la solución electrolítica a una relación de ácido sulfúrico a iones manganeso superior o igual a 2; y aplicar corriente eléctrica a los electrodos para proporcionar una densidad de corriente del electrodo anódico de 26,9 a 64,5 amperios/m² (de 2,5 a 6 amp/ft²) y el EMD de capacidad de descarga elevada producido se deposita

15 en el electrodo anódico.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el electrodo catódico está formado por cobre.

3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el electrodo anódico está formado por 20 titanio.

4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde la corriente eléctrica aplicada a los electrodos es tal que la densidad de corriente del electrodo anódico es de 26,9 a 48,4 amperios/m² (de 2,5 a 4,5 amp/ft²) y el EMD de capacidad de descarga elevada producido se deposita en el electrodo anódico.

25

10

5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la solución comprende ácido sulfúrico en una cantidad de 25 a 40 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución, y comprende sulfato de manganeso en una cantidad tal que los iones manganeso están presentes en una cantidad de 5 a 15 gramos de iones manganeso por litro de solución;

30 manteniendo las cantidades de ácido sulfúrico a iones manganeso en la solución a una relación de ácido sulfúrico a iones manganeso superior o igual a 2:1 pero inferior a 4:1; y aplicando corriente eléctrica a los electrodos para proporcionar una densidad de corriente de electrodo anódico de 26,9 a 37,7 amperios/m² (de 2,5 a 3,5 amp/ft²) y el EMD de capacidad de descarga elevada producido se deposita en el electrodo anódico.

35

6. Un método para preparar una batería, método que comprende:

• preparar dióxido de manganeso electrolítico (EMD) mediante un proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes; y

40 • preparar una batería que contiene el EMD obtenido de este modo como material de cátodo.



ES 2 532 830 T3







Fig. 4.



















ES 2 532 830 T3



