

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 630**

51 Int. Cl.:

C01G 45/02 (2006.01)

C01G 45/12 (2006.01)

C25B 1/21 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2012 PCT/JP2012/053699**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12111766**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12747635 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2677066**

54 Título: **Dióxido de manganeso electrolítico y método para producirlo, y método para producir óxido complejo de litio y manganeso**

30 Prioridad:

18.02.2011 JP 2011033249

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.11.2018

73 Titular/es:

**TOSOH CORPORATION (100.0%)
4560, Kaisei-cho
Syunan-shi, Yamaguchi 746-8501, JP**

72 Inventor/es:

**SUETSUGU KAZUMASA y
MIURA HIROSHI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 691 630 T3

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 y método para producirlo, y método para producir óxido complejo de litio y manganeso

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a dióxido de manganeso electrolítico para ser utilizado como material de partida para un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio, y un método para producirlo, y también a un método para producir un óxido complejo de litio-manganeso para ser utilizado en el material activo del electrodo positivo.

10

Técnica antecedente

Los óxidos complejos de litio-manganeso, incluido el manganato de litio compuesto principalmente de manganeso y que tiene una estructura de espinela, están siendo estudiados como materiales activos de electrodo positivo para baterías secundarias de iones de litio (en lo sucesivo denominadas "LIB") (véase la Bibliografía diferente de Patente 1, por ejemplo).

15

Los óxidos complejos de litio-manganeso no solo tienen una alta capacidad de velocidad y alta seguridad, sino que también son económicos. Por lo tanto, los óxidos complejos de litio-manganeso se están estudiando para su aplicación no solo en dispositivos electrónicos portátiles sino también para vehículos tales como vehículos híbridos (HV) y vehículos eléctricos (EV). Sin embargo, las LIB que emplean un óxido complejo de litio-manganeso como material activo de electrodo positivo tiene baja capacidad de descarga por volumen, lo que se denomina densidad de energía, que las LIB que tienen cobaltato de litio como material activo de electrodo positivo. Por lo tanto, se desea mejorar la densidad de energía de los óxidos complejos de litio-manganeso.

20

25

La mejora de la densidad de energía de un óxido complejo de litio-manganeso requiere un aumento en su propiedad de empaquetamiento. La propiedad de empaquetamiento de un óxido complejo de litio-manganeso se ve significativamente afectada por la propiedad de empaquetamiento del material de partida del compuesto de manganeso. Con el fin de obtener un óxido complejo de litio-manganeso con una alta propiedad de empaquetamiento, se puede usar un compuesto de manganeso con una alta propiedad de empaquetamiento como material de manganeso de partida.

30

Los compuestos de manganeso con altas propiedades de empaquetamiento incluyen dióxido de manganeso electrolítico y sus productos tratados térmicamente, y estos son por lo tanto más ampliamente utilizados como materiales de partida de manganeso para óxidos complejos de litio-manganeso (véase la Bibliografía de Patentes 1, por ejemplo).

35

Para mejorar aún más la propiedad de empaquetamiento del dióxido de manganeso electrolítico, se ha propuesto usar dióxido de manganeso electrolítico de tipo γ que tiene una superficie específica BET de no más de 35 m²/g, sintetizado electrolíticamente en una solución de sulfato de manganeso que contiene óxido de manganeso suspendido, como material de manganeso de partida (Bibliografía de Patentes 2).

40

Para la producción industrial de dicho dióxido de manganeso electrolítico, la electrólisis se lleva a cabo usando una solución de electrolito obtenida a partir de un material de partida tal como mineral de manganeso o agua industrial. Para producir dióxido de manganeso electrolítico que tiene una excelente reactividad con compuestos de litio y similares, es necesario inhibir la incorporación de impurezas derivadas de estos materiales de partida en el dióxido de manganeso electrolítico. Se ha informado de métodos industriales para evitar la inclusión de impurezas derivadas de materiales de partida, que incluyen un método en donde el material de partida es un compuesto de manganeso obtenido por extracción de las impurezas del mineral de manganeso (Bibliografía de Patente 3) y un método de uso de una solución electrolítica en donde el magnesio se ha eliminado añadiendo un fluoruro durante la etapa de tratamiento de la solución de electrolito (Bibliografía de Patente 4).

50

El documento EP0751241 (A1) describe un dióxido de manganeso utilizado adecuadamente para baterías alcalinas de manganeso y baterías de manganeso para hacer que sean excelentes tanto en el rendimiento inicial como en la capacidad de almacenamiento, y un método para fabricar dicho dióxido de manganeso. El dióxido de manganeso electrolítico tiene una superficie específica BET de menos de 30 m²/g y una suspensión de menos de 50 mg/litro. Un método de fabricación de dióxido de manganeso electrolítico puede ser un método de suspensión, en donde el óxido de manganeso se suspende a una velocidad de 0.01 a 0.2 g/litro en un baño electrolítico que contiene ácido sulfúrico a una concentración de 0.4 a 0.55 mol/litro y se electroliza para producir electrolítico dióxido de manganeso con una densidad de corriente anódica de 0.4 a 3.0 A/dm² y una temperatura electrolítica de 93 a 103°C. Alternativamente, un método de fabricación de dióxido de manganeso electrolítico puede ser un método de clarificación, en donde el dióxido de manganeso se electroliza en un baño electrolítico que contiene ácido sulfúrico a una concentración de 0.3 a 0.45 moles/litro sin suspenderse para producir dióxido de manganeso electrolítico con una corriente anódica densidad de 0.4 a 0.9A/dm² y una temperatura electrolítica de 94 a 103°C.

60

65

El documento JP2000260430 (A) menciona una batería secundaria de electrolito orgánico que utiliza un material de carbono capaz de ocluir y descargar litio, aleación de litio o un ion de litio como material activo de electrodo negativo y un líquido mixto de un disolvente orgánico y un electrolito de sal de litio como electrolito, representado el manganato de litio por la fórmula: $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (en la fórmula, x es $1.00 \leq x \leq 1.20$) que se usa como material de electrodo positivo. Este manganato de litio se fabrica mezclando un trióxido de manganeso obtenido aplicando un tratamiento térmico a un óxido de manganeso a una temperatura de 550-750°C y carbonato de litio, y luego aplicando el tratamiento térmico de primer paso a una temperatura de 480-520°C, el segundo paso de tratamiento térmico a una temperatura de 550-590°C, y luego el tratamiento térmico final a una temperatura de 600-850°C a la mezcla, y luego pasándolo a través de un proceso para enfriarlo a una temperatura de no más de 300°C a una velocidad de no más de 10°C/minuto después de lo anterior.

El documento US2001031239 (A1) describe un material de cátodo que comprende dióxido de manganeso electrolítico que tiene una alta capacidad de descarga a altas velocidades de descarga y métodos para producir dicho dióxido de manganeso electrolítico por electrólisis en una celda electrolítica. Los métodos consisten básicamente en mantener una solución electrolítica acuosa de alta pureza calentada que comprende cantidades específicas de ácido sulfúrico y sulfato de manganeso en la celda electrolítica y mantener las cantidades de ácido sulfúrico e ion manganeso en la solución en una relación de ácido sulfúrico a ion manganeso mayor que 2. Se aplica una corriente eléctrica a los electrodos de la celda electrolítica por lo que la densidad de corriente del electrodo anódico está en el rango de aproximadamente 2.5 a aproximadamente 6 amperios por $\sim 0.09290304 \text{ m}^2$ (por pie cuadrado) y la alta capacidad de descarga EMD producida se deposita en el electrodo anódico.

El documento US4818354 (A) menciona un método para la preparación de dióxido de manganeso electrolítico en donde se dispersan núcleos floculantes de un hidrato de óxido de manganeso en el electrolito.

Preisler E.: "Problems involved in the technical preparation of top quality electrolytic manganese dioxide", Progress in batteries & solar cells, Jec Press Inc. Cleveland, Estados Unidos, Vol. 10, 1 de enero de 1991 (1991-01-01), páginas 1-22, XP000329769, describe la producción y varias características del dióxido de manganeso electrolítico.

El documento JP2005520290 (A) describe MnO_2 en partículas, que tiene simultáneamente un área superficial de microporos superior a $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$, deseablemente entre aproximadamente 8.0 y $13 \text{ m}^2/\text{g}$ y un área superficial BET de entre aproximadamente 20 y $31 \text{ m}^2/\text{g}$ en el contexto de un MnO_2 que tiene una porosidad intrapartícula total de entre aproximadamente $0.035 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ produce un rendimiento mejorado cuando se emplea como material activo de cátodo en una celda electroquímica, particularmente una celda alcalina. El radio medio de poro de los poros meso y macro dentro del MnO_2 (radio de poro meso-macro) es deseablemente mayor que 32 Angstrom.

El documento JPH03158484 (A) describe MnO_2 como un material de electrodo positivo activo para una celda de álcali-manganeso que se produce por electrólisis, se añade Mn_2O_3 a una solución electrolítica que tiene 30-80 g/l de concentración de H_2SO_4 y 20-50 g/l de concentración de Mn por 0.1-20 g/l. Esta solución electrolítica se calienta a 90-1000°C y se electroliza con Ti como ánodo y carbono como cátodo a una densidad de corriente de 50-100 A/m^2 y se usa MnO_2 electrodepositado en el ánodo como material de electrodo positivo activo. Se puede producir una celda de álcali-manganeso que tiene características superiores de descarga eléctrica baja cuando se usa en una cámara, un grabador de cinta, etc.

El documento JPH11126607 (A) menciona un compuesto de litio-manganeso que es un óxido compuesto representado por una fórmula química de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($1.00 \leq x \leq 1.15$). En la fabricación de este óxido compuesto, se prepara un electrolito, en donde se suspende óxido de manganeso en una solución de sulfato de manganeso en una relación de 0.01-1.0 g/l, y luego se electroliza para producir dióxido de manganeso electrolizado de tipo γ con área superficial específica BET de $35 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, y este dióxido de manganeso electrolizado se usa deseablemente como material de manganeso. Luego, se mezcla un compuesto de Li con el dióxido de manganeso electrolizado obtenido de esta manera. Como compuesto Li, están disponibles el carbonato de litio y similares. En cuanto a una relación de mezcla de estos compuestos, el compuesto de Li se mezcla con el compuesto de Mn en una proporción de 1.00-1.15:2. Posteriormente, la mezcla se calcina a una temperatura de calcinación de 550-850°C durante 5-24 horas. La JPH07166386 (A) describe un método de fabricación de dióxido de manganeso electrolítico en una suspensión con 70 mg/l de óxido de manganeso y 30 g/l de ácido sulfúrico.

Lista de citaciones

Literatura de patentes

[Literatura de Patente 1] Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no Examinada HEI No. 06-150914

[Literatura de Patente 2] Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no Examinada HEI No. 11-126607

[Literatura de patente 3] Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no Examinada HEI No. 04-074720

[Literatura de Patente 4] Publicación de Solicitud de Patente Japonesa Examinada SHO No. 51-003319

Literatura diferente de patente

[Literatura no de Patente 1] M. M. Thackeray et al., J. Electrochem. Soc., 139, 363 (1992)

5 Resumen de la invención

Problema técnico

10 El dióxido de manganeso electrolítico tiene una mayor propiedad de empaque que el dióxido de manganeso sintetizado químicamente. Sin embargo, los materiales de partida de manganeso para óxidos complejos de litio-manganeso necesitan una mejora adicional en la densidad de empaquetamiento.

15 Por ejemplo, el dióxido de manganeso electrolítico descrito en la Bibliografía de Patentes 2 tiene una propiedad de empaquetamiento mejorada debido a un área superficial específica BET inferior. Sin embargo, en el método divulgado en la Bibliografía de Patentes 2, la reactividad entre el dióxido de manganeso electrolítico obtenido y los compuestos de litio es menor a medida que disminuye el área superficial específica BET. Además, el dióxido de manganeso electrolítico de la Literatura de Patente 2 también ha presentado el problema de que la superficie específica BET reducida da como resultado una reacción no uniforme entre el dióxido de manganeso electrolítico y los compuestos de litio.

20 Es un objeto de la presente invención proporcionar dióxido de manganeso electrolítico adecuado para la producción de un óxido complejo de litio-manganeso con alta densidad de energía, o en otras palabras, dióxido de manganeso electrolítico que no solo tiene una alta propiedad de empaquetamiento sino que también tiene excelente reactividad con compuestos de litio. Es otro objeto de la invención proporcionar un método para producir un óxido complejo de litio-manganeso que lo emplea. Es otro objeto más de la invención proporcionar un método para producir dióxido de manganeso electrolítico que pueda inhibir la inclusión de impurezas tales como metales alcalinotérreos sin llevar a cabo un paso de tratamiento de impurezas adicional en una etapa anterior a la etapa de electrolisis o el uso de compuestos altamente tóxicos tales como fluoruros, y que es adecuado para ser llevado a cabo a escala industrial.

30 Solución al problema

Específicamente, la esencia de la invención radica en el dióxido de manganeso electrolítico como se define en la reivindicación 1 y el método como se define en la reivindicación 7.

35 Se describen realizaciones beneficiosas adicionales en las reivindicaciones dependientes 2 a 6 y 8 a 11.

Efectos ventajosos de la invención

40 El dióxido de manganeso electrolítico de la invención no solo tiene una alta propiedad de empaquetamiento sino que también tiene una excelente reactividad con compuestos de litio. Utilizándolo como material de manganeso de partida para un óxido complejo de litio-manganeso, es posible obtener un óxido complejo de litio-manganeso que tiene una alta propiedad de empaquetamiento y rendimiento en celda, particularmente con alta densidad de energía.

45 Además, el método para producir dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención puede proporcionar dióxido de manganeso electrolítico que no solo tiene una alta propiedad de empaquetamiento sino que también tiene una excelente reactividad con compuestos de litio. Además, dado que el dióxido de manganeso electrolítico se electrodeposita de forma estable durante la electrólisis, la eficacia en corriente es excelente.

50 Además, incluso si el método para producir dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención emplea una solución de electrolito con impurezas elevadas, y especialmente una solución de electrolito con un alto contenido de metal alcalinotérreo, es posible inhibir la incorporación de metales alcalinotérreos en el dióxido de manganeso electrolítico obtenido. Esto no solo eliminará la necesidad de eliminación adicional de impurezas en una etapa temprana de la electrólisis, sino que también permitirá el uso de soluciones de electrolitos de baja pureza, que no se han podido utilizar en la técnica anterior.

55 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra los conceptos de densidad aparente de partícula y densidad aparente para dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención.

60 La figura 2 es un gráfico XRD para el óxido de manganeso utilizado en el Ejemplo 1.

La figura 3 es un gráfico que muestra la distribución del tamaño de poro para el Ejemplo 1.

65 La figura 4 es un gráfico que muestra la distribución del tamaño de partícula para el óxido de manganeso utilizado en el Ejemplo 3.

La figura 5 es un gráfico que muestra la distribución del tamaño de poro para el Ejemplo Comparativo 1.

Descripción de las realizaciones

5 Las realizaciones preferidas del dióxido de manganeso electrolítico de la invención se describirán ahora en detalle.

10 El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización tiene un área superficial específica BET de entre 20 m²/g y 60 m²/g. Si el área superficial específica BET es inferior a 20 m²/g, la superficie que realmente contribuye a la reacción será demasiado pequeña. Esto dará como resultado, por ejemplo, una falta de uniformidad parcial de la reacción entre las partículas de dióxido de manganeso electrolítico y las partículas de compuesto de litio, y una relación de composición no homogénea en las partículas. El rendimiento de la celda, y especialmente la densidad de energía, del óxido complejo de litio-manganeso obtenido de este modo, se reducirá. Si el área superficial específica BET es superior a 60 m²/g, el estado de electrodeposición durante la síntesis electrolítica del dióxido de manganeso electrolítico será inferior. Por lo tanto, si el área superficial específica de BET es superior a 60 m²/g, será difícil obtener de forma estable dióxido de manganeso electrolítico. El área superficial específica BET está entre 20 m²/g y 60 m²/g, preferiblemente entre 25 m²/g y 55 m²/g, y más preferiblemente entre 36 m²/g y 50 m²/g.

20 El dióxido de manganeso electrolítico tiene un volumen de al menos 0.023 cm³/g, preferiblemente al menos 0.025 cm³/g, más preferiblemente al menos 0.03 cm³/g, incluso más preferiblemente al menos 0.035 cm³/g y aún más preferiblemente al menos 0.04 cm³/g, para poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 200 nm (en lo sucesivo denominados "poros secundarios").

25 Se considera que los poros secundarios contribuyen a la reacción entre el dióxido de manganeso electrolítico y el compuesto de litio durante la síntesis de óxido complejo de litio-manganeso. Si el volumen de los poros secundarios está dentro del rango mencionado anteriormente, el dióxido de manganeso electrolítico tendrá alta reactividad con los compuestos de litio.

30 El dióxido de manganeso electrolítico que tiene un volumen de poro secundario de menos de 0.023 cm³/g tiene una reactividad reducida con compuestos de litio o produce una reacción no uniforme con compuestos de litio. Como resultado, la densidad de energía del óxido complejo de litio-manganeso obtenido es menor.

35 La reactividad con compuestos de litio se mejora con el aumento del volumen de poro secundario. Sin embargo, su presencia no necesita ser mayor de lo necesario. Por lo tanto, el volumen de poro secundario es de 0.1 cm³/g como máximo, y preferiblemente de 0.05 cm³/g como máximo.

Entre los poros secundarios, el volumen de poros con diámetros de poro entre 2 nm y 50 nm (a continuación, "mesoporos") es al menos 0.004 cm³/g, preferiblemente al menos 0.005 cm³/g, más preferiblemente al menos 0.01 cm³/g y aún más preferiblemente al menos 0.015 cm³/g.

40 Los poros en el material de manganeso de partida afectan la reacción entre el material de manganeso de partida y los compuestos de litio. Dado que el dióxido de manganeso electrolítico de esta realización tiene mesoporos dentro del intervalo de volumen anteriormente mencionado, tiende a tener una reactividad incluso mayor con los compuestos de litio. El límite superior para el volumen de mesoporos no está particularmente restringido siempre que el volumen de mesoporos esté dentro del rango especificado anteriormente. El límite superior para el volumen de mesoporos es de 0.03 cm³/g.

50 Si aumenta el volumen de poros grandes con diámetros de poros superiores a 200 nm, la propiedad de empaquetamiento del dióxido de manganeso electrolítico tenderá a reducirse. El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización promueve la reacción con compuestos de litio por los poros secundarios finos, mientras que preferiblemente tiene un bajo volumen de poros grandes con diámetros de poro superiores a 200 nm. El volumen de poros con diámetros de poro superiores a 200 nm en el dióxido de manganeso electrolítico de esta realización preferiblemente no es mayor que 0.35 cm³/g. El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización tenderá a tener una propiedad de empaquetamiento aún mayor.

55 La densidad aparente de partícula del dióxido de manganeso electrolítico es al menos 3.4 g/cm³, preferiblemente al menos 3.7 g/cm³, más preferiblemente al menos 3.8 g/cm³ e incluso más preferiblemente al menos 3.9 g/cm³. Si la densidad aparente de partículas del dióxido de manganeso electrolítico es al menos de 3.4 g/cm³, la propiedad de empaquetamiento del óxido complejo de litio-manganeso obtenido como material de partida tenderá a ser más alta. Adicionalmente, el dióxido de manganeso electrolítico de esta realización tenderá a tener una alta reactividad con compuestos de litio. Como resultado, el óxido complejo de litio-manganeso obtenido puede aumentar la densidad de energía cuando se usa como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de iones de litio.

60 El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización tiene una densidad aparente de preferiblemente al menos 1.5 g/cm³, más preferiblemente al menos 1.7 g/cm³ e incluso más preferiblemente al menos 1.8 g/cm³. Una alta densidad aparente resulta en una alta propiedad de empaque, pero no necesita ser más alta de lo necesario. Por lo

tanto, el límite superior para la densidad aparente del dióxido de manganeso electrolítico de esta realización puede ser, por ejemplo, 3.0 g/cm^3 o incluso 2.5 g/cm^3 .

La densidad aparente de partícula es la densidad calculada con base en el volumen real de las partículas de dióxido de manganeso electrolítico. Tal volumen a menudo incluirá grietas muy finas que no se pueden llenar con mercurio, incluso si se usa una alta presión de mercurio en la porosimetría de mercurio. Sin embargo, como tales grietas son extremadamente finas, esencialmente no tienen ningún efecto sobre el tamaño del volumen. La densidad aparente de partículas calculada de esta manera está altamente correlacionada con la reactividad entre el dióxido de manganeso electrolítico y los compuestos de litio, y puede servir como un índice de la reactividad.

La densidad aparente, por otro lado, es la densidad determinada dividiendo el peso del empaque por el volumen del empaque, y se calcula a partir del volumen virtual que se supone que incluye las grietas o grietas de relleno de dióxido de manganeso electrolítico formadas en las partículas, además del volumen real de partículas electrolíticas de dióxido de manganeso. La densidad aparente es un valor de densidad que sirve como un índice de la propiedad de empaquetamiento del dióxido de manganeso electrolítico. Sin embargo, debido a que la densidad aparente tiene baja correlación con la reactividad entre el dióxido de manganeso electrolítico y los compuestos de litio, no es un índice muy bueno para la reactividad. Es decir, incluso con una alta densidad aparente, una baja densidad de partícula aparente tiende a disminuir la reactividad del dióxido de manganeso electrolítico con compuestos de litio. En otras palabras, una baja densidad de partícula aparente del dióxido de manganeso electrolítico puede dar como resultado problemas tales como una composición no uniforme del óxido complejo de litio-manganeso que se obtiene como resultado. Esto tenderá a disminuir el rendimiento en celda del óxido complejo de litio-manganeso obtenido usando el dióxido de manganeso electrolítico como material de partida.

La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra los conceptos de densidad aparente de partícula y densidad aparente para dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con esta realización. La figura 1(a) es un diagrama que muestra el dióxido de manganeso en partículas, utilizado como base para calcular la densidad aparente. Específicamente, la densidad aparente se calcula con base en el volumen virtual, suponiendo que el dióxido de manganeso electrolítico llena las partículas 1 de dióxido de manganeso electrolítico así como todos los poros 2, 3. La figura 1(b) es un diagrama que muestra el volumen virtual de partículas dióxido de manganeso electrolítico, utilizado como base para calcular la densidad aparente de partículas. Específicamente, la densidad aparente de partícula se calcula con base en el volumen de las partículas 1 electrolíticas de dióxido de manganeso. Las partículas 1 pueden contener poros extremadamente finos, no mostrados en el dibujo. Por lo tanto, ambos valores difieren del volumen utilizado para calcular la densidad.

El volumen de poro secundario, el volumen de mesoporos, la densidad aparente de partícula y la densidad a granel pueden medirse por porosimetría de mercurio, por ejemplo. En la porosimetría de mercurio, a veces es imposible medir los poros extremadamente finos entre los poros 3 en la figura 1 que tienen diámetros de poro de menos de 200 nm, tales como poros con diámetros de poro de menos de 2 nm.

Para el dióxido de manganeso electrolítico de esta realización en un patrón de análisis de difracción de rayos X (XRD) ordinario usando rayos $\text{CuK}\alpha$ como fuente de luz, el ancho completo a la mitad del perfil de difracción en el plano (110) donde 2θ está cerca de $22\pm 1^\circ$ (el ancho completo a la mitad del máximo de este perfil de difracción se denominará simplemente "FWHM") está preferiblemente entre 2.1° y 3.7° , y más preferiblemente entre 2.4° y 3.5° . Si FWHM es al menos 2.1° , el dióxido de manganeso electrolítico tendrá una cristalinidad que facilita la reacción con compuestos de litio. Si FWHM no es mayor de 3.7° , no solo será alta la reactividad sino también la propiedad de empaque del dióxido de manganeso electrolítico. Un óxido complejo de litio-manganeso sintetizado a partir de este tipo de dióxido de manganeso electrolítico puede servir fácilmente como un material activo de electrodo positivo con alta densidad de energía.

La relación de intensidad máxima entre el plano (110) y el plano (021) (a continuación, denominada "(110)/(021)") en el patrón de análisis de XRD del dióxido de manganeso electrolítico de esta realización está preferiblemente entre 0.5 y 0.90, y más preferiblemente entre 0.55 y 0.65.

El pico del plano (110) y el pico del plano (021) aparecen cerca de $22\pm 1^\circ$ y $37\pm 1^\circ$, respectivamente, en la difracción de rayos X para el dióxido de manganeso electrolítico. Estos picos son los principales picos de difracción de rayos X para cristales de dióxido de manganeso.

La estructura cristalina del dióxido de manganeso electrolítico de esta realización no está particularmente restringida siempre que satisfaga el área superficial específica BET y la estructura de poro (volumen de poro secundario) para esta realización. La estructura cristalina del dióxido de manganeso electrolítico de esta realización puede ser cualquier tipo de estructura cristalina seleccionada del grupo que consiste en tipos α , tipos β y tipos γ , pero es preferiblemente una estructura cristalina que incluye el tipo γ , y más preferiblemente una estructura de tipo γ .

El potencial del dióxido de manganeso electrolítico de esta realización, medido con base en un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio en una solución acuosa de KOH al 40% en peso (denominado en lo sucesivo "potencial alcalino") no es mayor que 250 mV, más preferiblemente no mayor que 240 mV e incluso más

preferiblemente no mayor que 235 mV. El dióxido de manganeso electrolítico tenderá a ser estable si el potencial alcalino no es superior a 250 mV. Específicamente, las propiedades electroquímicas serán resistentes al cambio incluso cuando el dióxido de manganeso electrolítico se almacena durante períodos prolongados. Además, la síntesis electrolítica de dióxido de manganeso electrolítico con un potencial alcalino de no más de 250 mV tiende a evitar la corrosión del material del electrodo.

El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización tiene preferiblemente un contenido de metal alcalinotérreo de no más de 500 ppm en peso (0.05% en peso). Un contenido bajo de metal alcalinotérreo ayuda a promover la reacción entre el dióxido de manganeso electrolítico y los compuestos de litio. Aunque se prefiere un contenido de metal alcalinotérreo inferior, el contenido de metal alcalinotérreo en el dióxido de manganeso electrolítico producido industrialmente puede ser de 100 ppm en peso o mayor.

El metal alcalinotérreo calcio (Ca) tiene un efecto inhibitor principal sobre la reacción entre el dióxido de manganeso electrolítico y los compuestos de litio. Por lo tanto, el contenido de calcio en el dióxido de manganeso electrolítico es preferiblemente no superior a 250 ppm en peso y más preferiblemente no superior a 200 ppm en peso. Aunque se prefiere un contenido de calcio inferior, el contenido de calcio en el dióxido de manganeso electrolítico producido industrialmente puede ser de 50 ppm en peso o mayor.

El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización es dióxido de manganeso obtenido por electrólisis, sin ninguna limitación particular sobre su forma. Por ejemplo, puede obtenerse como un agregado precipitado en el electrodo, o en forma de polvo obtenido triturando el agregado. El dióxido de manganeso electrolítico de esta realización también puede incluir trazas de componentes distintos del dióxido de manganeso como impurezas, siempre que esté compuesto principalmente por dióxido de manganeso.

Se describirá ahora un método para producir dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención.

El dióxido de manganeso electrolítico puede producirse mediante un método para producir dióxido de manganeso electrolítico que incluye una etapa de suspensión de óxido de manganeso en una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso para obtener dióxido de manganeso electrolítico, en el cual las partículas de óxido de manganeso se mezclan continuamente con una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, y la electrólisis se realiza con una concentración de partículas de óxido de manganeso de entre 5 mg/L y 200 mg/L en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso.

Se describirá ahora en detalle una realización preferida del método para producir dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención. El método de producción es un "método de electrólisis en suspensión", es decir, un método para producir dióxido de manganeso electrolítico en donde el óxido de manganeso se suspende en una solución de electrolito. Por lo tanto, difiere de la "electrólisis sin suspensión", que es la producción de dióxido de manganeso electrolítico por electrólisis de una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, sin usar óxido de manganeso. Solo cuando se utiliza un método de electrólisis en suspensión, ha sido posible producir dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención, que tiene estructura de poro (volumen de poro secundario) y área superficial específica BET controladas. Además, con un método de electrólisis en suspensión, se mejora la eficiencia de la corriente electrolítica en comparación con la electrólisis sin suspensión, que no usa óxido de manganeso. Además, puede inhibir la incorporación de impurezas, y especialmente metales alcalinotérreos, desde la solución de electrolito en el dióxido de manganeso electrolítico, que no ha sido posible con la electrólisis sin suspensión.

En el método de producción, se usa una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso como solución de electrolito. A diferencia de los métodos de electrólisis que utilizan soluciones acuosas de sulfato de manganeso como soluciones de electrolitos, los métodos que utilizan soluciones mixtas de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso como soluciones de electrolitos mantienen una concentración constante de ácido sulfúrico durante el período de electrólisis. Esto produce una concentración constante de ácido sulfúrico incluso durante la electrólisis prolongada, de modo que no solo se puede estabilizar la producción de dióxido de manganeso electrolítico, sino que el estado de los poros del dióxido de manganeso electrolítico obtenido también es uniforme.

En el método de producción, es posible inhibir la incorporación de impurezas, y especialmente metales alcalinotérreos, desde la solución de electrolito al dióxido de manganeso electrolítico. En el método de producción, por lo tanto, no solo no es necesario un tratamiento especial del mineral de manganeso, sino que también es posible reducir la carga de eliminación de impurezas durante la etapa de preparación de la solución de electrolito. Por lo tanto, la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso puede ser una que no contenga esencialmente metal alcalinotérreo (una concentración de metal alcalinotérreo de 0 g/l a 0.1 g/l). Sin embargo, la concentración de metal alcalinotérreo de la solución acuosa de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso puede ser 0.5 g/l o superior, 1.0 g/l o superior, o incluso 1.5 g/l o superior. Incluso cuando se usa una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso que tiene una concentración de metal alcalinotérreo tan alta, el contenido de metal alcalinotérreo en el dióxido de manganeso electrolítico obtenido por el método de producción no será superior a 500 ppm en peso o incluso superior a 500 ppm 450 ppm en peso, que es un contenido de metal alcalinotérreo sin problemas industriales.

Si aumenta el contenido de metal alcalinotérreo de la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, la incorporación de metales alcalinotérreos en el dióxido de manganeso electrolítico tenderá a aumentar. Sin embargo, en el método de producción, la concentración de metal alcalinotérreo del dióxido de manganeso electrolítico obtenido tenderá a ser un nivel industrialmente libre de problemas, incluso cuando la electrólisis se haya llevado a cabo con una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso con un contenido de metal alcalinotérreo de no más de 5.0 g/L o incluso no mayor de 3.0 g/L.

El calcio (Ca) en el metal alcalinotérreo tiene una baja concentración saturada de no más de 1 g/L, y tiende a precipitar en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso. Por lo tanto, el calcio se incorpora especialmente fácilmente en el dióxido de manganeso electrolítico, y el calcio incorporado en el dióxido de manganeso electrolítico inhibe la reacción entre el dióxido de manganeso electrolítico y los compuestos de litio. Sin embargo, en el proceso de producción de esta realización, se suprime la incorporación de calcio en el dióxido de manganeso electrolítico. Por lo tanto, la concentración de calcio en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso para el método de producción puede ser de 0.3 g/L o mayor, 0.5 g/L o mayor, o incluso 0.8 g/L o mayor.

En el método de producción, el óxido de manganeso se mezcla continuamente en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso. Esto puede estabilizar la concentración de óxido de manganeso durante el período de electrólisis, mejorando las propiedades físicas, y especialmente la homogeneidad de poro, del dióxido de manganeso electrolítico obtenido durante todo el período de electrólisis.

El método de mezclar continuamente óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso puede ser un método en donde las partículas de óxido de manganeso se mezclan en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso o un método en donde se mezcla un agente oxidante con la solución de electrolito para formar partículas de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, o ambos métodos en combinación.

El concepto de "mezclado continuo" en el método de producción de esta realización incluye no solo mezclar óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso a una proporción fija durante todo el período de electrólisis, sino también mezclar intermitentemente óxido de manganeso en la solución de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso de manera que la concentración de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso sea constante durante todo el período de electrólisis (por ejemplo, para que la concentración de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso sea $\pm 20\%$ del valor objetivo).

Cuando se van a mezclar partículas de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, las partículas de óxido de manganeso por mezclar pueden ser, por ejemplo, partículas que contienen al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en dióxido de manganeso (MnO_2), trióxido de dimanganeso (Mn_2O_3) y tetraóxido de trimanganeso (Mn_3O_4). Las partículas de dióxido de manganeso se usan más preferiblemente, entre éstas. Tales partículas de óxido de manganeso se pueden mezclar con la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso después de prepararlas primero como una suspensión, o las partículas de óxido de manganeso se pueden mezclar directamente en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso.

Cuando se mezcla un agente oxidante para formar partículas de óxido de manganeso, el agente oxidante es una sal de ácido persulfúrico. Las sales de ácido persulfúrico son los agentes oxidantes, siendo el persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) un ejemplo preferido.

El tamaño medio de partícula de las partículas de óxido de manganeso no es superior a 5 μm , preferiblemente no superior a 3 μm , más preferiblemente no superior a 1 μm e incluso más preferiblemente no superior a 0.9 μm . Si el tamaño medio de partícula no es superior a 5 μm , se evitará la sedimentación de las partículas de óxido de manganeso y tenderá a producirse una dispersión más uniforme en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso. De este modo, las partículas de óxido de manganeso tienen preferiblemente un tamaño de partícula medio tal que la dispersabilidad no se reduce, pero un límite inferior realista es de 0.5 μm o mayor. El "tamaño medio de partícula" al que se hace referencia en el presente documento es el 50% de diámetro con base en el volumen (d_{50}), y puede medirse, por ejemplo, por el método MICROTRAC.

La concentración de partículas de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso está entre 5 mg/L y 200 mg/L. Si la concentración de partículas de óxido de manganeso excede los 200 mg/L, el área superficial específica BET del dióxido de manganeso electrolítico obtenido será demasiado baja. Desde el punto de vista de obtener dióxido de manganeso electrolítico que tiene no solo una alta propiedad de empaquetamiento sino también un área superficial específica alta BET, la concentración de partículas de óxido de manganeso preferiblemente no es mayor de 150 mg/L, más preferiblemente no mayor de 100 mg/L, incluso más preferiblemente no mayor que 50 mg/L y aún más preferiblemente no mayor que 40 mg/L. Esto inhibirá la incorporación de metales alcalinotérreos de la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso al dióxido de manganeso electrolítico. Sin embargo, si la concentración de partículas de óxido de manganeso es inferior a 5 mg/L, no se obtendrá ningún efecto añadiendo el óxido de manganeso. Para aumentar el efecto de mezclar las partículas de óxido de manganeso, la concentración de partículas de óxido de manganeso es preferiblemente al menos 8

mg/L, más preferiblemente al menos 10 mg/L, incluso más preferiblemente al menos 15 mg/L y aún más preferiblemente a menos 20 mg/L.

5 Se alimenta una solución acuosa de sulfato de manganeso a la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso durante la síntesis electrolítica. La concentración de ion manganeso en la solución acuosa de sulfato de manganeso utilizada para la alimentación está, por ejemplo, entre 30 g/L y 110 g/L, y preferiblemente entre 30 g/L y 60 g/L.

10 La solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso tiene una concentración de ácido sulfúrico de entre 20 g/L y 25 g/L. La "concentración de ácido sulfúrico" a la que se hace referencia aquí es el valor menos el anión divalente del sulfato de manganeso.

15 En el método de producción de esta realización, la densidad de corriente electrolítica está preferiblemente entre 0.8 A/dm² y 1.5 A/dm². Si la densidad de corriente electrolítica no es superior a 1.5 A/dm², será posible inhibir el aumento de el voltaje electrolítico durante la síntesis electrolítica. Esto facilitará la producción eficiente y estable del dióxido de manganeso electrolítico de esta realización. Con el fin de obtener el dióxido de manganeso electrolítico de esta realización de una manera más estable, la densidad de corriente electrolítica es más preferiblemente entre 1.0 A/dm² y 1.5 A/dm², e incluso más preferiblemente entre 1.2 A/dm² y 1.4 A/dm².

20 Si la concentración de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso es de al menos 200 mg/L, será posible inhibir el aumento en el voltaje electrolítico incluso si la densidad de corriente electrolítica es alta. Sin embargo, una concentración de partículas de óxido de manganeso superior a 200 mg/L reducirá excesivamente el área superficial específica BET del dióxido de manganeso electrolítico obtenido. Como resultado, no será posible obtener dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con esta realización.

25 La temperatura de la electrólisis puede estar entre 90°C y 98°C, por ejemplo. Dado que una temperatura de electrólisis más alta aumenta la eficacia de producción para el dióxido de manganeso electrolítico, la temperatura de la electrólisis preferiblemente excede al menos 95°C.

30 Mezclando el dióxido de manganeso electrolítico de la invención con un compuesto de litio y sometiénolo a tratamiento térmico, es posible obtener un óxido complejo de litio-manganeso homogéneo con una alta propiedad de empaquetamiento.

35 Cuando el dióxido de manganeso electrolítico se va a usar como material de manganeso de partida para un óxido complejo de litio-manganeso, la producción se puede llevar a cabo mediante un método común. El dióxido de manganeso electrolítico también se puede triturar si es necesario, hasta el tamaño de partícula deseado.

40 Se puede usar cualquier tipo de compuesto de litio, ejemplos de los cuales incluyen hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, yoduro de litio, nitrato de litio, oxalato de litio y compuestos de alquil-litio. Ejemplos de compuestos de litio preferidos son hidróxido de litio, óxido de litio y carbonato de litio.

Las realizaciones preferidas de la invención fueron descritas más arriba, pero la invención no se limita de ninguna manera a estas realizaciones.

45 Ejemplos

La presente invención se explicará ahora con mayor detalle mediante ejemplos y ejemplos comparativos, en el entendimiento de que la invención no se limita de ningún modo solo a los ejemplos. Los métodos para medir y evaluar las propiedades físicas del dióxido de manganeso electrolítico se explicarán primeramente.

50 (Medición del volumen de poro y densidad aparente de partículas de dióxido de manganeso electrolítico)

Los volúmenes de poro secundario y de poro mesoporo, densidad aparente de partícula y densidad aparente del dióxido de manganeso electrolítico se midieron mediante porosimetría de mercurio usando un aparato comercialmente disponible (nombre comercial: Poresizer 9510, de Micromeritics, Japón).

60 Antes de la medición mediante porosimetría de mercurio, el dióxido de manganeso electrolítico a medir se sometió a secado por ventilación a 80°C, como tratamiento previo. La medición se realizó luego al variar el rango de presión de mercurio de forma escalonada desde la presión atmosférica a 414 MPa, para determinar la distribución de poro (distribución de volumen). Los poros con diámetros de poro entre 2 nm y 200 nm se designaron como "poros secundarios", mientras que los poros con diámetros de poro entre 2 nm y 50 nm se designaron como "mesoporos". En estos ejemplos, la distribución de los poros en el rango de menos de 2 nm no se puede medir porque el mercurio no llena los poros con diámetros de poro de menos de 2 nm, incluso con un aumento de la presión de mercurio.

65 La densidad aparente del dióxido de manganeso electrolítico se determinó a partir de la cantidad de mercurio con mercurio introducido a presión atmosférica, y la densidad aparente de partículas se determinó a partir de la cantidad

de mercurio con mercurio introducido a una presión alta de 414 MPa. La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra los conceptos de densidad aparente de partícula y densidad aparente de dióxido de manganeso electrolítico en partículas.

- 5 Como se muestra en la figura 1, dado que el mercurio se introduce a presión atmosférica durante la medición de la densidad aparente, el mercurio 4 no llena los poros 2 (200 nm o más) y los poros 3 (menos de 200 nm) en el dióxido de manganeso electrolítico 1. Por otro lado, dado que el mercurio se introduce a alta presión durante la medición de la densidad aparente de partículas, el mercurio 4 sí llena los poros 2 (200 nm o más) y los poros 3 (menos de 200 nm) en el dióxido de manganeso electrolítico. Sin embargo, a la presión durante la medición de la densidad aparente de partículas, el mercurio 4 no llena los poros extremadamente finos (menos de 2 nm) entre los poros 3 (menos de 200 nm) en el dióxido de manganeso electrolítico.

(Medición del área superficial específica BET)

- 15 El área superficial específica BET del dióxido de manganeso electrolítico se midió mediante adsorción de nitrógeno en el método BET de punto único. El aparato de medición utilizado fue un aparato de medición del área superficial específica del tipo de adsorción de gas (nombre comercial: Flowsorb III, por Shimadzu Corp.). Antes de la medición, la muestra de medición se sometió a tratamiento de desaireación calentando a 150°C durante 40 minutos.

- 20 (Medición de anchura completa a la mitad del máximo (FWHM) en XRD)

- La FWHM en el perfil de difracción para el dióxido de manganeso electrolítico donde 2θ era cercano a $22\pm 1^\circ$ se midió usando un aparato de difracción de rayos X común (nombre comercial: MXP-3, por Mac Science). Se usaron rayos $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405$ angstrom) como fuente de radiación, el modo de medición fue escaneo por pasos, y las condiciones de escaneo fueron de 0.04° por segundo, un tiempo de medición de 3 segundos y un rango de medición de 5° a 80° como 2θ .

(Cálculo de (110)/(021))

- 30 En un gráfico XRD obtenido de la misma manera que la FWHM, el perfil de difracción donde 2θ era cercano a $22\pm 1^\circ$ se registró como el pico correspondiente al plano (110), y el perfil de difracción cerca de $37\pm 1^\circ$ fue registrado como el pico correspondiente al plano (021). La intensidad máxima en el plano (110) se dividió por la intensidad máxima en el plano (021), para calcular (110)/(021).

- 35 (Medición del potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico)

El potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico se midió de la siguiente manera en una solución acuosa de KOH al 40%.

- 40 A 3 g de dióxido de manganeso electrolítico se añadieron 0.9 g de carbono como agente conductor, para preparar un polvo mixto. Al polvo mixto se añadieron 4 ml de KOH acuoso al 40% y estos se mezclaron para obtener una suspensión mixta que contenía dióxido de manganeso electrolítico, carbono y KOH acuoso. El potencial de la suspensión mixta se midió con base en un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio, y se calculó el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico.

- 45 (Medición del tamaño de partícula medio de partículas de óxido de manganeso)

- Después de verter 0.5 g de dióxido de manganeso electrolítico en 50 mL de agua purificada, se realizó una irradiación ultrasónica durante 10 segundos para preparar una suspensión de dispersión. Se vertió una cantidad prescrita de la suspensión de dispersión en un aparato de medición (nombre comercial: MICROTRAC HRA, por Honewell), y se midió la distribución del tamaño de partícula mediante difracción láser. La distribución del tamaño de partícula y el tamaño de partícula medio de las partículas de óxido de manganeso se calcularon a partir de los datos de distribución de tamaño de partícula obtenidos. Tras la medición, se encontró que el índice de refracción del agua purificada era 1.33, y el índice de refracción del dióxido de manganeso era 2.20.

- 55 [Ejemplo 1]

- Se usó una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso como solución de electrolito. La solución de electrolito se vertió en un baño electrolítico y se llevó a cabo electrólisis mientras se agregaba continuamente una solución de sulfato de manganeso con una concentración de 40.0 g/L de manganeso y una solución acuosa de persulfato de sodio que contenía 200 g/L de persulfato de sodio en el baño electrolítico, electrodepositando el dióxido de manganeso electrolítico en el electrodo. Durante la electrólisis, la densidad de corriente electrolítica fue de 1.2 A/dm^2 y la temperatura de la electrólisis fue de 96°C . Se añadió la solución de alimentación de sulfato de manganeso para una concentración de ácido sulfúrico de 25.0 g/L en el baño electrolítico, y se continuó la electrólisis durante 8 días. Además, la solución acuosa de persulfato de sodio se añadió continuamente para una

concentración de partículas de óxido de manganeso de 5 mg/L en la solución de electrolito. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis en el Ejemplo 1 fue de 3.35 V.

5 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1, los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2, y la distribución del tamaño de poro se muestra en la figura 3. El volumen de poros mayor que 200 nm en el dióxido de manganeso electrolítico obtenido fue de 0.26 cm³/g.

10 La adición de la solución acuosa de persulfato de sodio durante la electrólisis produjo partículas de óxido de manganeso con un tamaño medio de partícula de 1 a 3 µm en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso. Las partículas obtenidas se recuperaron, y se analizaron la fase cristalina y la composición. En la figura 2 se muestra un gráfico de difracción de rayos X en polvo para las partículas obtenidas. Se confirmó que el óxido de manganeso era óxido de manganeso cristalino (MnO_{1.96}) con un pico de difracción distinto.

15 [Ejemplo 2]

Se produjo dióxido de manganeso electrolítico en las mismas condiciones que el Ejemplo 1, excepto que la solución acuosa de persulfato de sodio se añadió continuamente al baño electrolítico para una concentración de partículas de óxido de manganeso de 15 mg/L en la solución de electrolito. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis en el Ejemplo 2 fue de 3.35 V.

20 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 2 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2. En el dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el volumen de poros con diámetros de poro mayores de 200 nm fue de 0.23 cm³/g.

[Ejemplo 3]

30 Se trituró dióxido de manganeso electrolítico comercialmente disponible (nombre comercial: HH-S, por Tosoh Corp.) con un molino de chorro, para obtener partículas de dióxido de manganeso electrolítico con un tamaño de partícula medio (tamaño de partícula promedio en volumen) de 0.63 µm. Este fue utilizado como partículas de óxido de manganeso. La distribución del tamaño de partícula de las partículas de óxido de manganeso se muestra en la figura 4. Las partículas de óxido de manganeso se dispersaron en agua a una concentración de 30 g/L para preparar una suspensión. La suspensión se añadió continuamente a la solución de electrolito para una concentración de partículas de óxido de manganeso de 60 mg/L en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso.

40 Se produjo dióxido de manganeso electrolítico de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que estas partículas de óxido de manganeso se añadieron en lugar de una solución acuosa de persulfato de sodio, la densidad de corriente electrolítica fue de 1.37 A/dm² durante la electrólisis y la electrólisis se llevó a cabo por 7 días.

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 3 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis en el Ejemplo 3 fue 3.05 V.

45 Las partículas de óxido de manganeso utilizadas en el Ejemplo 3 tenían un contenido de 93% en peso de partículas con tamaños no superiores a 1 µm, un contenido de hierro de 45 ppm y una valencia del Mn de 3.92.

[Ejemplo 4]

50 Se produjo dióxido de manganeso electrolítico en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que la densidad de corriente electrolítica durante la electrólisis fue de 1.5 A/dm², y la electrólisis se llevó a cabo durante 6 días.

55 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 4 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis fue de 3.48 V.

[Ejemplo 5]

60 Se produjo dióxido de manganeso electrolítico en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que la densidad de corriente electrolítica durante la electrólisis fue de 1.5 A/dm², la electrólisis se llevó a cabo durante 4 días y las partículas de óxido de manganeso se añadieron a la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso para una concentración de partículas de óxido de manganeso de 30 mg/L en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso.

65

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 5 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis fue de 3.59 V.

5 [Ejemplo 6]

10 Se usó una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso como solución de electrolito. La electrólisis se llevó a cabo añadiendo continuamente una solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de ion de manganeso de 43 g/L, y una suspensión preparada dispersando partículas electrolíticas de dióxido de manganeso obtenidas por el mismo método que el Ejemplo 3 en agua a una concentración de 30 g/L, para producción de dióxido de manganeso electrolítico.

15 La suspensión se añadió a una concentración de partículas de óxido de manganeso de 45 mg/L en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso. Además, se añadió la solución de alimentación de sulfato de manganeso a la solución de electrolito para una concentración de ácido sulfúrico de 25.0 g/L en la mezcla líquida de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso. La densidad de corriente electrolítica durante la electrólisis fue de 1.39 A/dm², y la temperatura de la electrólisis fue de 96°C. La electrólisis se llevó a cabo durante 7 días. El voltaje electrolítico después de la finalización de la electrólisis en el Ejemplo 6 fue de 2.77 V.

20 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 6 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 7]

25 Se mezclaron una solución acuosa de sulfato de manganeso y una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) mientras se inyectaba aire para obtener un precipitado. El precipitado obtenido se filtró, enjuagó y secó, y posteriormente se trituró, para obtener partículas de óxido de manganeso con un tamaño medio de partícula de 0.61 µm. Las partículas de óxido de manganeso obtenidas fueron partículas de tetraóxido de trimanganeso que comprenden una única fase de tetraóxido de trimanganeso.

30 Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico en las mismas condiciones de producción que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron partículas de tetraóxido de trimanganeso en lugar de partículas de dióxido de manganeso electrolítico, se utilizó una solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de 42 g/L de manganeso, la densidad de corriente electrolítica durante la electrólisis fue de 1.5 A/dm², la electrólisis se llevó a cabo durante 25 horas y la suspensión se añadió a una concentración de partículas de óxido de manganeso de 25 mg/L en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso.

35 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 7 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

40 [Ejemplo 8]

45 Se preparó dióxido de manganeso electrolítico (nombre comercial: HH-S, por Tosoh Corp.) a 620°C durante 12 horas, para obtener partículas de óxido de manganeso con un tamaño medio de partícula de 0.96 µm. Las partículas de óxido de manganeso obtenidas fueron partículas de trióxido de dimanganeso que comprenden una única fase de trióxido de dimanganeso (Mn₂O₃).

50 Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico en las mismas condiciones que en el Ejemplo 7, excepto que se usaron partículas de trióxido de dimanganeso en lugar de partículas de dióxido de manganeso electrolítico.

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 8 se muestran en la Tabla 1, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 1]

Condiciones de la electrólisis									
	Concentración de iones de manganeso para reponer la solución de sulfato de manganeso (g/L)	Concentración de ácido sulfúrico de solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso (g/L)	Densidad de corriente electrolytica (A/dm ²)	Periodo de electrólisis	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Voltaje electrolytico al finalizar la electrólisis (V)			
Ejemplo 1	40	25.0	1.2	8 días	5	3.35			
Ejemplo 2	40	25.0	1.2	8 días	15	3.35			
Ejemplo 3	40	25.0	1.37	7 días	60	3.05			
Ejemplo 4	40	25.0	1.5	6 días	60	3.48			
Ejemplo 5	40	25.0	1.5	4 días	30	3.59			
Ejemplo 6	43	25.0	1.39	7 días	45	2.77			
Ejemplo 7	42	25.0	1.5	25 horas	25	2.25			
Ejemplo 8	42	25.0	1.5	25 horas	25	2.29			
Dióxido de manganeso electrolytico									
	Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)	Volumen de poro de 2-50 nm (cm ³ /g)	Área Superficial específica BET (m ² /g)	Densidad a granel (g/cm ³)	Densidad aparente de la partícula (g/cm ³)	FWHM (grados)	(110)/(021) (-)	Potencial alcalino (mV)	
Ejemplo 1	0.040	0.022	47.4	1.8	3.8	3.47	0.57	220	
Ejemplo 2	0.038	0.018	40.3	1.9	3.9	3.32	0.54	230	
Ejemplo 3	0.033	0.006	25.3	2.0	3.4	2.61	0.72	240	

(continuación)

Dióxido de manganeso electrolítico

	Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)		Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)		Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)		Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)		Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)		Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)		Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)
Ejemplo 4	0.039	0.014	33.4	2.0	3.6	2.95	0.61	247					
Ejemplo 5	0.041	0.026	48.1	1.7	3.5	3.46	0.58	235					
Ejemplo 6	0.023	0.010	32	2.1	3.6	2.41	0.80	207					
Ejemplo 7	0.025	0.004	26	2.1	3.8	2.93	-	222					
Ejemplo 8	0.026	0.009	30	2.2	3.9	2.86	-	229					

[Ejemplo comparativo 1]

Se usó una solución de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso como una solución de electrolito de la misma manera que en el Ejemplo 1. La electrólisis se llevó a cabo durante 12 días mientras se agregaba continuamente una solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de 40.0 g/L de manganeso en el baño electrolítico, para producir dióxido de manganeso electrolítico. La densidad de corriente electrolítica durante la electrólisis fue de 0.8 A/dm², y la temperatura de la electrólisis fue de 92°C. La concentración de ácido sulfúrico en el baño electrolítico durante la electrólisis fue de 25.0 g/L, y la concentración de partículas de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso se ajustó a 3 mg/L. El voltaje electrolítico al finalizar la electrólisis fue de 3.2 V.

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico para el Ejemplo Comparativo 1 se muestran en la Tabla 3, los resultados de evaluación para el dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 4, y la distribución del tamaño de poro del dióxido de manganeso electrolítico se muestra en la figura 5.

[Ejemplo comparativo 2]

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que durante la electrólisis la densidad de corriente electrolítica fue de 0.6 A/dm² y la temperatura electrolítica de 96°C, la concentración de ácido sulfúrico en el baño electrolítico fue de 35.0 g/L, la concentración de partículas de óxido de manganeso en la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso se ajustó a 2 mg/L, y la electrólisis se llevó a cabo durante 15 días. El voltaje electrolítico al finalizar la electrólisis fue de 2.8 V.

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo Comparativo 2 se muestran en la Tabla 3, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplo comparativo 3]

La electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que durante la electrólisis la densidad de corriente electrolítica fue de 1.2 A/dm² y la temperatura electrolítica fue de 96°C. El voltaje electrolítico aumentó bruscamente inmediatamente después de encender la electricidad, y después de 2 horas el voltaje electrolítico superó los 4.0 V. La electrólisis por lo tanto se terminó 2 horas después de encender la electricidad. Debido al pequeño espesor de la electrodeposición del compuesto electrodepositado en el electrodo, no fue posible separar el electrodo depositado de dióxido de manganeso del electrodo, y no se pudo obtener dióxido de manganeso electrolítico.

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo Comparativo 3 se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo comparativo 4]

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que, durante la electrólisis, la densidad de corriente electrolítica fue de 0.2 A/dm² y la temperatura electrolítica fue de 96°C, y la electrólisis se llevó a cabo durante 30 días. El voltaje electrolítico al finalizar la electrólisis fue de 2.3 V.

Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo Comparativo 4 se muestran en la Tabla 3, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 3]

	Condiciones de la electrólisis					
	Concentración de iones de manganeso para reponer la solución de sulfato de manganeso (g/L)	Concentración de ácido sulfúrico de solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso (g/L)	Densidad de corriente electrolítica (A/dm ²)	Periodo de electrólisis (días)	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Voltaje electrolítico al finalizar la electrólisis (V)
Ej. Comp. 1	40	25.0	0.8	12	3	3.2
Ej. Comp. 2	40	35.0	0.6	15	2	2.8

	Condiciones de la electrólisis					
	Concentración de iones de manganeso para reponer la solución de sulfato de manganeso (g/L)	Concentración de ácido sulfúrico de solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso (g/L)	Densidad de corriente electrolítica (A/dm ²)	Periodo de electrólisis (días)	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Voltaje electrolítico al finalizar la electrólisis (V)
Ej. Comp. 3	40	25.0	1.2	-	- ^{*1}	-
Ej. Comp. 4	40	25.0	0.2	30	- ^{*1}	2.3

*1 [-] indica un valor no medible.

[Tabla 4]

	Dióxido de manganeso electrolítico							
	Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)	Volumen de poro de 2-50 nm (cm ³ /g)	Área superficial específica BET (m ² /g)	Densidad a granel (g/cm ³)	Densidad aparente de partícula (g/cm ³)	FWHM (grados)	(110)/(021) (-)	Potencial alcalino (mV)
Ej. Comp. 1	0.021	0.010	50	1.9	3.6	3.50	0.39	230
Ej. Comp. 2	0.016	0.006	38	1.9	3.5	2.95	0.56	275
Ej. Comp. 3	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej. Comp. 4	0.019	0.009	38	1.7	3.2	1.75	1.08	238

[Ejemplo 9]

5 Como solución electrolítica se usó una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso que tenía una concentración de calcio de 600 mg/L, una concentración de magnesio de 1800 mg/L y una concentración de ácido sulfúrico de 25.0 g/L. La electrólisis se llevó a cabo en la solución electrolítica mientras se agregaba continuamente a la solución electrolítica una solución de sulfato de manganeso con una concentración de iones manganeso de 43 g/L y una suspensión preparada dispersando partículas electrolíticas de dióxido de manganeso con un tamaño medio de partícula de 0.63 µm a una concentración de 30 g/L, para producir dióxido de manganeso electrolítico.

10 La electrólisis se llevó a cabo añadiendo continuamente la solución de alimentación de sulfato de manganeso a la solución de electrolito para una concentración de ácido sulfúrico de 25.0 g/L en la solución de electrolito y añadiendo continuamente la suspensión a la solución de electrolito para una concentración de óxido de manganeso de 55 mg/L en la solución electrolítica. Para la electrólisis, la densidad de corriente electrolítica fue de 1.39 A/dm², la temperatura de la electrólisis fue de 96°C, y el periodo de electrólisis fue de 7 días.

15 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 9 se muestran en la Tabla 5, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 6. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis en el Ejemplo 9 fue 2.75 V.

[Ejemplo 10]

25 Como solución electrolítica se usó una solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso con una concentración de calcio de 800 mg/L, una concentración de magnesio de 1000 mg/L y una concentración de ácido sulfúrico de 25 g/L. La electrólisis se llevó a cabo en la solución electrolítica mientras se agregaba continuamente a

la solución electrolítica una solución de sulfato de manganeso con una concentración de ion manganeso de 42 g/L, y una suspensión preparada dispersando partículas electrolíticas de dióxido de manganeso con un tamaño medio de partículas de 0.8 µm para producir dióxido de manganeso electrolítico.

5 La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió continuamente a la solución de electrolito para una concentración de ácido sulfúrico de 25.0 g/L en el baño electrolítico y las partículas de dióxido de manganeso electrolítico se añadieron continuamente a la solución de electrolito para una concentración de partículas de óxido de manganeso de 9.6 mg/L en la solución electrolítica.

10 La densidad de corriente electrolítica era de 1.5 A/dm², la temperatura de la electrólisis era de 96°C y la electrólisis se llevó a cabo durante un período de electrólisis de 1 día para obtener dióxido de manganeso electrolítico. El voltaje electrolítico al completarse la electrólisis en el Ejemplo 10 fue de 2.26 V.

15 Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 10 se muestran en la Tabla 5, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 6.

[Ejemplo comparativo 5]

20 El dióxido de manganeso electrolítico fue producido por el mismo método que en el Ejemplo 10, excepto que no se añadió óxido de manganeso a la solución de electrolito. Las condiciones de producción de dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo Comparativo 5 se muestran en la Tabla 5, y los resultados de evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 6.

Tabla 5

	Condiciones de la electrólisis						
	Concentración de iones de manganeso para reponer la solución de sulfato de manganeso (g/L)	Concentración de ácido sulfúrico de solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso (g/L)	Concentración de metal alcalinotérreo (mg/L)		Densidad de corriente electrolítica (A/dm ²)	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Voltaje electrolítico al finalizar la electrólisis (V)
			Ca	Mg			
Ejemplo 9	43	25.0	600	1800	1.39	55	2.75
Ejemplo 10	42	25.0	800	1000	1.5	9.6	2.26
Ej. Comp. 5	42	25.0	800	1000	1.5	-	2.52

25

[Tabla 6]

Dióxido de manganeso electrolítico										
	Volumen de poro de 2-200 nm (cm ³ /g)	Volumen de poro de 2-50 nm (cm ³ /g)	Área superficial específica BET (m ² /g)	Densidad a granel (g/cm ³)	Densidad aparente de la partícula (g/cm ³)	Concentración de metal alcalinotérreo (ppm en peso)		FWHM (grados)	(110)/(021) (-)	Potencial alcalino (mV)
						Ca	Mg			
Ejemplo 9	0.028	0.009	24	2.2	4.0	157	124	2.15	0.86	210
Ejemplo 10	0.031	0.013	26	1.7	3.7	190	120	2.76	0.56	247
Ej. Comp. 5	0.020	0.012	54	1.8	3.6	290	280	3.65	0.34	247

[Ejemplo 11]

(Producción de manganato de litio)

5 El dióxido de manganeso electrolítico obtenido en el Ejemplo 1 se mezcló con carbonato de litio disponible en el mercado y se calcinó a 850°C para producir manganato de litio. El manganato de litio obtenido se moldeó a una presión de 2 t/cm² para fabricar un compacto. La densidad de moldeo del compacto fue de 2.7 g/cm³, y el manganato de litio tenía una alta propiedad de empaquetamiento. Además, cuando se separaron tres muestras del manganato de litio y cada muestra se sometió a análisis de composición, se encontró que todas las muestras tenían la misma relación de composición de Li, confirmando así que el dióxido de manganeso electrolítico de la invención había reaccionado uniformemente con el compuesto de litio.

(Medición de la densidad de energía)

15 Se fabricó una batería secundaria de iones de litio usando el manganato de litio obtenido, y se midió su densidad de energía. La batería secundaria de iones de litio se fabricó usando el manganato de litio obtenido en los ejemplos como material activo de electrodo positivo, metal de litio como electrodo negativo y una solución mixta de carbonato de etileno/dimetilo (relación de volumen = 1:2) que comprende 1 mol/L hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) como la solución electrolítica.

20 La batería secundaria de iones de litio fabricada se usó para la carga-descarga, y la densidad de energía se calculó a partir de la capacidad de descarga y la tensión media durante la descarga. La corriente de carga-descarga estaba a una tasa de 1C, y el voltaje de carga-descarga se estableció entre 3 V y 4.3 V (carga: 3 V → 4.3 V, descarga: 4.3 V → 3 V). Como resultado, la densidad de energía del manganato de litio del Ejemplo 11 fue de 445 mWh/g. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

[Ejemplo 12]

30 El dióxido de manganeso electrolítico obtenido en el Ejemplo 2 se mezcló con carbonato de litio y se calcinó a 850°C para producir manganato de litio. El manganato de litio obtenido se moldeó a una presión de 2 t/cm² para fabricar un compacto. La densidad de moldeo del compacto fue de 2.72 g/cm³, y el manganato de litio tenía una alta propiedad de empaquetamiento. Además, cuando se separaron tres muestras del manganato de litio obtenido y cada muestra se sometió a análisis de composición, se encontró que todas las muestras tenían la misma relación de composición de Li, confirmando así que el dióxido de manganeso electrolítico de la invención había reaccionado uniformemente con el compuesto de litio.

35 La densidad de energía se midió por el mismo método que en el Ejemplo 11, excepto que el manganato de litio obtenido se usó como material activo de electrodo positivo. Como resultado, la densidad de energía del manganato de litio del Ejemplo 12 fue de 448 mWh/g. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

[Ejemplo comparativo 6]

45 El dióxido de manganeso electrolítico obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 se mezcló con carbonato de litio y se preñó a 850°C para producir manganato de litio. El manganato de litio obtenido se moldeó a una presión de 2 t/cm² para fabricar un compacto. La densidad de moldeo del comprimido era 2.73 g/cm³, y la propiedad de empaquetamiento era más alta que los manganatos de litio de los Ejemplos 11 y 12. La densidad de energía se midió por el mismo método que en el Ejemplo 11, excepto que el manganato de litio obtenido se usó como el material activo del electrodo positivo. Como resultado, la densidad de energía del manganato de litio del Ejemplo Comparativo 6 fue de 432 mWh/g. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

50 Por lo tanto, se confirmó que el manganato de litio obtenido del dióxido de manganeso electrolítico del Ejemplo Comparativo 1 tenía una alta densidad del compacto, pero que la densidad de energía era menor que los manganatos de litio obtenidos a partir de los dióxidos de manganeso electrolíticos del Ejemplo 11 y 12.

[Tabla 7]

	Densidad de moldeo (g/cm ³)	Densidad de energía (mWh/g)
Ejemplo 11	2.7	445
Ejemplo 12	2.72	448
Ejemplo Comp. 6	2.73	432

Explicación de símbolos

1: Dióxido de manganeso electrolítico (partículas), 2: poros (diámetro de poro ≥ 200 nm) en dióxido de manganeso electrolítico, 3: poros (diámetro de poro < 200 nm) en dióxido de manganeso electrolítico, 4: mercurio (Hg).

5

REIVINDICACIONES

1. Un dióxido de manganeso electrolítico que tiene un área superficial específica BET medida por adsorción de nitrógeno en el método BET de punto único de entre 20 m²/g y 60 m²/g, que tiene un volumen de 0.1 cm³/g como máximo para los poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 200 nm, y que tiene un volumen de al menos 0.004 cm³/g y como máximo 0.03 cm³/g para poros con diámetros de poro comprendidos entre 2 nm y 50 nm, en donde el volumen de poros se mide por porosimetría de mercurio;
- caracterizado porque el dióxido de manganeso electrolítico tiene un volumen de al menos 0.035 cm³/g para poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 200 nm y una densidad aparente de partículas de al menos 3.4 g/cm³, en donde la densidad aparente se mide con porosimetría de mercurio a partir de la cantidad de mercurio con mercurio introducido a una alta presión de 414 MPa.
2. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un volumen de al menos 0.005 cm³/g para poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 50 nm.
3. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la densidad aparente de partícula es al menos 3.8 g/cm³.
4. El dióxido de manganeso electrolítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la densidad aparente es al menos 1.5 g/cm³, midiéndose la densidad aparente mediante porosimetría de mercurio a partir de la cantidad de mercurio con mercurio introducido a presión atmosférica.
5. El dióxido de manganeso electrolítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de metal alcalinotérreo no es superior a 500 ppm en peso.
6. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el dióxido de manganeso electrolítico tiene un volumen de al menos 0.04 cm³/g para poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 200 nm.
7. Un método para producir un dióxido de manganeso electrolítico que tiene una superficie específica BET medida por adsorción de nitrógeno en el método BET de punto único de entre 20 m²/g y 60 m²/g, con un volumen de al menos 0.023 cm³/g y como máximo 0.1 cm³/g para poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 200 nm, en donde el volumen de poros se mide por porosimetría de mercurio, teniendo un volumen de al menos 0.004 cm³/g y como máximo 0.03 cm³/g para poros con diámetros de poro de entre 2 nm y 50 nm, y que tienen una densidad de partícula aparente de al menos 3.4 g/cm³, midiéndose la densidad aparente mediante porosimetría de mercurio a partir de la cantidad de mercurio con mercurio introducido a una presión alta de 414 Mpa;
- en donde el método comprende una etapa de suspensión de óxido de manganeso en una solución acuosa mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso para obtener dióxido de manganeso electrolítico,
- en donde
- (i) las partículas de óxido de manganeso se mezclan continuamente o se mezclan intermitentemente en la solución acuosa mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso en la etapa, para una concentración de partículas de óxido de manganeso de entre 5 mg/L y 200 mg/L en solución acuosa mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, en donde la concentración de ácido sulfúrico en la solución acuosa mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso en el paso está entre 20 g/L y 25 g/L,
- en donde el tamaño medio de partícula de las partículas de óxido de manganeso no es mayor de 5 µm;
- (ii) las partículas de óxido de manganeso y una sal de ácido persulfúrico para formar partículas de óxido de manganeso se mezclan continuamente o se mezclan intermitentemente en la solución acuosa de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso en la etapa, para una concentración de partículas de óxido de manganeso de entre 5 mg/L y 200 mg/L en la solución acuosa mezclada de ácido sulfúrico y sulfato de manganeso, donde la concentración de ácido sulfúrico en la solución acuosa de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso en la etapa está entre 20 g/L y 25 g/L,
- en donde el tamaño medio de partícula de las partículas de óxido de manganeso no es mayor de 5 µm; o
- (iii) una sal de ácido persulfúrico para formar partículas de óxido de manganeso se mezcla continuamente o se mezcla intermitentemente en la solución acuosa de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso en la etapa, para una concentración de partículas de óxido de manganeso de entre 5 mg/L y 200 mg/L en la solución acuosa mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso, en la que la concentración de ácido sulfúrico en la solución acuosa de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso en la etapa está entre 20 g/L y 25 g/L,
- en donde el tamaño medio de partícula de las partículas de óxido de manganeso no es superior a 5 µm.

8. El método para producir el dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la densidad de corriente electrolítica en el paso está entre 0.8 A/dm^2 y 1.5 A/dm^2 .

5 9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde la densidad de corriente electrolítica en la etapa está entre 1.2 A/dm^2 y 1.4 A/dm^2 .

10 10. El método para producir el dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la concentración de metal alcalinotérreo de la solución mixta de ácido sulfúrico-sulfato de manganeso es al menos 0.5 g/L .

15 11. El método de acuerdo con la reivindicación 7, que obtiene dióxido de manganeso electrolítico como se define en la reivindicación 7 o de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 por el método de la reivindicación 7 y mezcla el dióxido de manganeso electrolítico producido como se define en la reivindicación 7 o de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con un compuesto de litio y tratamiento térmico de la mezcla para obtener un óxido complejo de litio-manganeso.

Fig.1

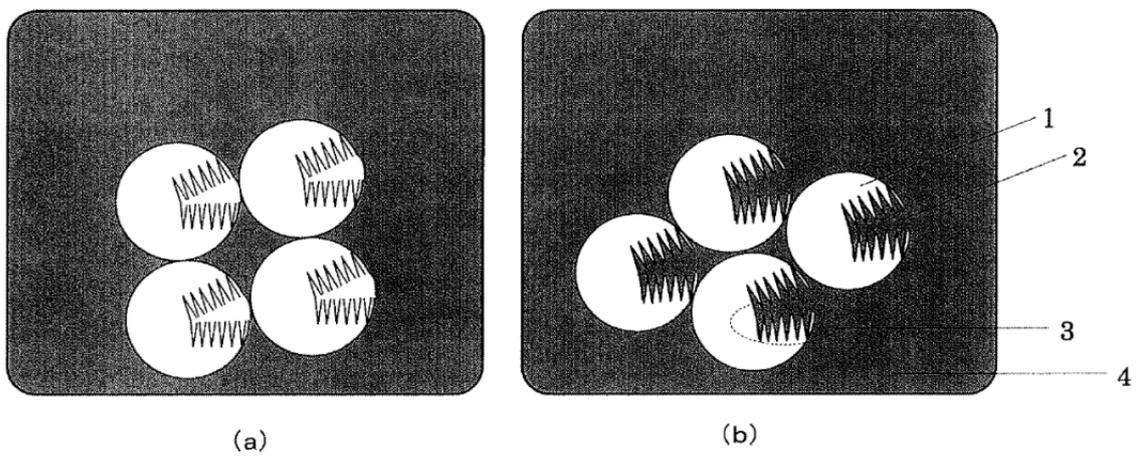


Fig.2

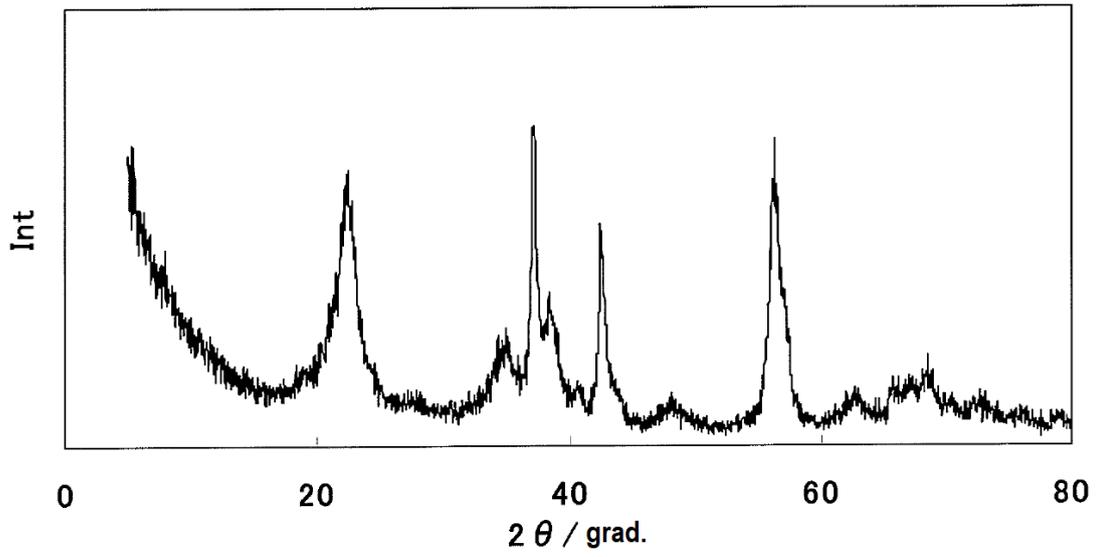


Fig.3

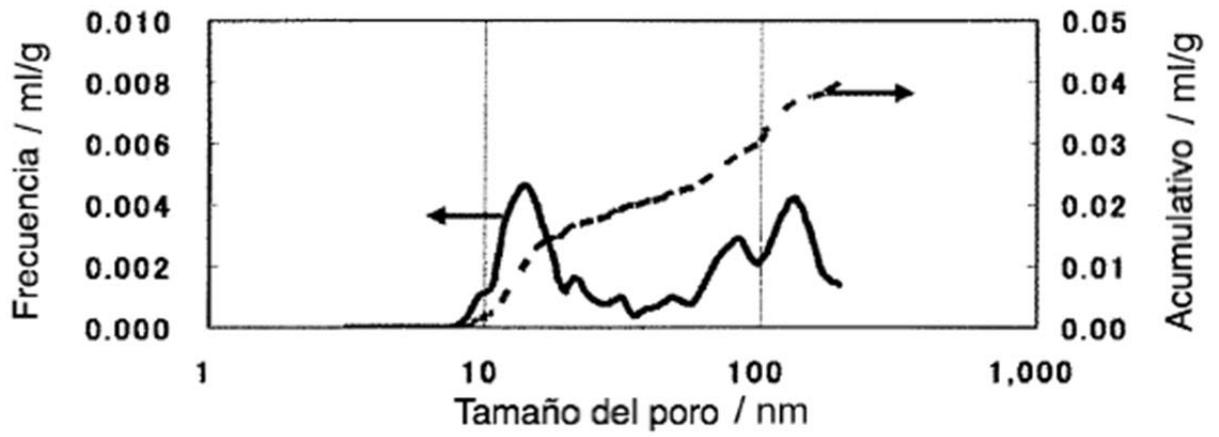


Fig.4

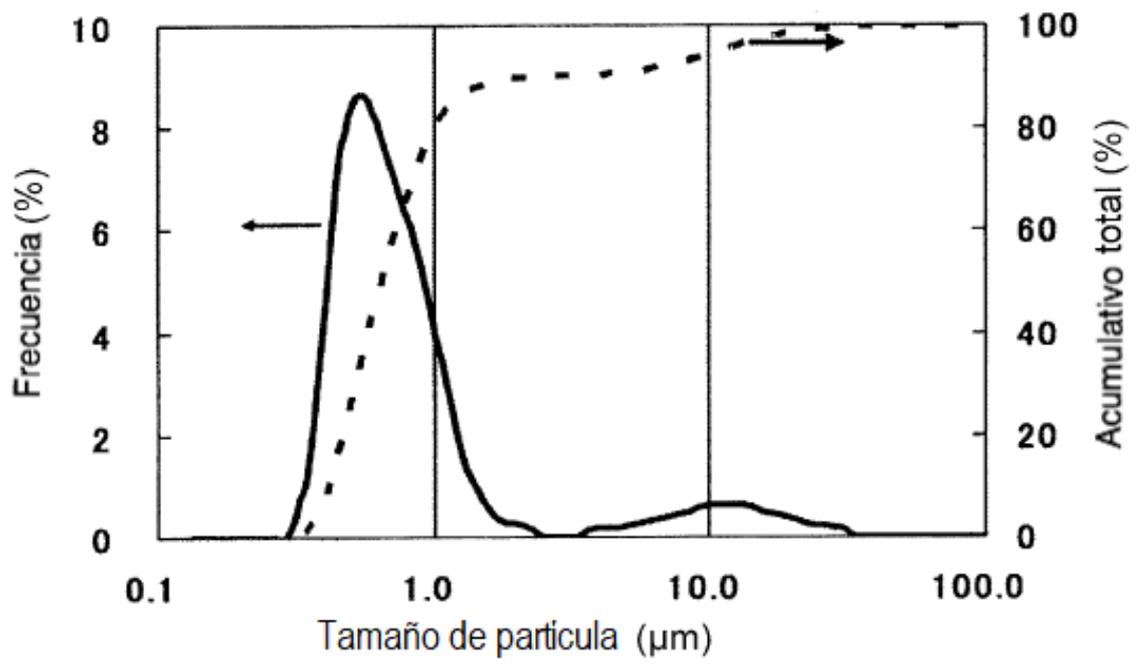


Fig.5

