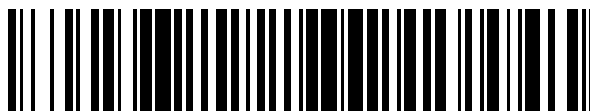


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 993**

51 Int. Cl.:

C25B 1/21 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2008 E 08151383 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 1964944**

54 Título: **Dióxido de manganeso electrolítico, y procedimiento para su producción y su aplicación**

30 Prioridad:

14.02.2007 JP 2007034066

08.11.2007 JP 2007291038

08.11.2007 JP 2007291039

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

20.02.2019

73 Titular/es:

TOSOH CORPORATION (100.0%)

4560, Kaisei-cho Shunan-shi

Yamaguchi 746-8501, JP

72 Inventor/es:

SUETSUGU, KAZUMASA;

KUMAGAI, SHIN y

MIURA, HIROSHI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 700 993 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 procedimiento para su producción y su aplicación

La presente invención se refiere a dióxido de manganeso electrolítico para ser utilizado como un material de cátodo activo, por ejemplo, celdas secas de manganeso, particularmente celdas secas alcalinas-manganeso, y un procedimiento para su producción y su aplicación.

El dióxido de manganeso se conoce como un material activo del cátodo, por ejemplo, las celdas secas de manganeso o las celdas secas de manganeso alcalino tienen ventajas tales que son excelentes en cuanto a la estabilidad de almacenamiento y son económicas. En particular, las celdas secas alcalinas-manganeso que emplean dióxido de manganeso como un material activo de cátodo son excelentes en las características de descarga bajo carga pesada. Por lo tanto, se utilizan ampliamente en aplicaciones que van desde cámaras digitales, grabadoras de cinta portátiles y aparatos de información portátiles hasta máquinas de juegos y juguetes, y existe una demanda cada vez mayor para ellos.

Sin embargo, las celdas secas de manganeso alcalino han tenido un problema tal que la tasa de utilización del dióxido de manganeso como material activo del cátodo disminuye con el aumento de la corriente de descarga y el dióxido de manganeso no se puede usar en condiciones de bajo voltaje de descarga, por lo que la capacidad de descarga estará sustancialmente deteriorada. Es decir, las celdas secas de manganeso alcalino han tenido el inconveniente de que cuando se usan en aparatos que utilizan una corriente grande (para descargas de alta velocidad), el dióxido de manganeso empaquetado como material activo del cátodo no se utiliza suficientemente, y el tiempo útil es corto.

Por lo tanto, se desea un excelente dióxido de manganeso capaz de proporcionar una alta capacidad y una larga vida útil incluso en una condición de descarga de pulsos de tan alta velocidad que se extrae una gran corriente en un corto período de tiempo, es decir, dióxido de manganeso excelente en una llamada descarga de alta velocidad característica.

En aplicaciones donde se requiere la característica de alta velocidad de descarga, el dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial (en lo sucesivo denominado potencial alcalino) medido en una solución acuosa de KOH al 40 % utilizando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como estándar, ha sido utilizado como material activo de cátodo para aumentar el voltaje en el momento de la descarga de la celda. Sin embargo, el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico convencional aún no ha sido suficientemente alto.

Además, como dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial alcalino, el dióxido de manganeso electrolítico obtenido al controlar las condiciones electrolíticas, por ejemplo, se ha propuesto el dióxido de manganeso electrolítico producido mediante el uso del electrolito que contiene la alta concentración de ácido sulfúrico (Documento no patente 1, Documento de patente 1). Sin embargo, en la electrólisis en una condición de producción donde la concentración de ácido en el electrolito es alta, el dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado durante la electrólisis se exfoliará del electrodo para la electrólisis, por lo que el dióxido de manganeso electrolítico no se puede producir constantemente, y el dióxido de manganeso electrolítico obtenible tiende a tener un pequeño diámetro de cristalita y una gran área de superficie BET, por lo que la eficiencia de empaquetamiento en una celda no se puede mejorar suficientemente, y ha habido un problema de que la densidad de energía volumétrica es baja.

Por otro lado, se ha informado un procedimiento para producir dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial alcalino por electrólisis a una densidad de corriente baja (Documento de Patente 2). Sin embargo, el dióxido de manganeso electrolítico por electrólisis a baja densidad de corriente ha tenido un problema tal que la velocidad de electrodeposición es lenta, por lo que la productividad es baja y el diámetro de cristalita del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser demasiado grande, por lo que la reactividad del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser pobre, y la capacidad de descarga como material activo de cátodo para las celdas tiende a disminuir.

Además, se ha propuesto un procedimiento para producir dióxido de manganeso que tiene un alto potencial alcalino en el que se usa ácido clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico que se usa comúnmente en el electrolito (Documento de Patente 1). Sin embargo, en la electrólisis que usa ácido clorhídrico, habrá muchos inconvenientes desde el punto de vista de la producción de tal manera que se genere cloro durante la electrólisis, y se requiere una nueva contramedida, y ha habido problemas de que el dióxido de manganeso electrolítico que puede obtenerse tenga un diámetro de cristalita pequeño, por lo que la propiedad de empaque en una celda no se puede mejorar, y la densidad de energía volumétrica es baja.

Además, se sabe que la descarga eléctrica de dióxido de manganeso electrolítico en celdas de manganeso alcalino por proceder de la fórmula (1) para obtener un protón (H⁺) del agua (H₂O).



Particularmente, en la descarga de alta velocidad, es necesaria la rápida dispersión de H^+ en dióxido de manganeso electrolítico, y para ese propósito, es efectivo que tenga muchos H^+ en su estructura. El H^+ en el dióxido de manganeso electrolítico está presente en la estructura en forma de un grupo hidroxilo (-OH) o agua cristalina (H_2O), y entre dicho grupo hidroxilo o agua de cristalización (excluyendo la humedad del adhesivo), el agua (H_2O) a ser desorbida bajo ciertas condiciones de calentamiento se conoce como agua estructural.

Hasta ahora, como un procedimiento para obtener dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial alcalino, se ha informado un procedimiento para tratar el dióxido de manganeso electrolítico con una solución de ácido sulfúrico (Documento de Patente 3). Sin embargo, el dióxido de manganeso obtenido mediante dicho tratamiento convencional con ácido sulfúrico no tenía un potencial alcalino suficientemente alto.

Además, como dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de alta velocidad, el dióxido de manganeso electrolítico tiene un potencial de al menos 250 mV y tiene una composición en la que la relación molar de H a Mn en la estructura es de al menos 0,30 y a lo sumo 0,40. es conocido en donde la relación molar de agua estructural a manganeso en el dióxido de manganeso electrolítico es al menos 0,15 y a lo sumo 0,20 (Documento de Patente 4). Sin embargo, el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico obtenido por tal procedimiento fue a lo sumo 300 mV, que fue insuficiente para satisfacer la característica de descarga de alta velocidad requerida.

Además, como el dióxido de manganeso electrolítico tiene excelentes características de descarga, el dióxido de manganeso electrolítico se reporta en donde la relación de intensidad pico (110)/(021) es mayor que 0,50 y menor que 0,70, y la relación de intensidad pico (221)/(021) es Menos de 0,70 (Documento de Patente 1). Las características de descarga del dióxido de manganeso aquí reveladas mostraron algunos efectos con respecto a la capacidad de descarga con una carga baja de 30 mA, pero no fueron más que las características que no eran sustancialmente diferentes de los productos convencionales en la descarga de corriente constante de 500 mA.

Documento no patente 1: Furukawa Denko Report, No. 43, p. 91-102 (mayo de 1967)

Documento de patente 1: JP-A-2007-141643

Documento de patente 2: Patente U.S. No. 6,527,941

Documento de Patente 3: JP-A-63-21224

Documento de Patente 4: JP-A-2006-108083

Es un objeto de la presente invención proporcionar dióxido de manganeso electrolítico que es dióxido de manganeso para ser usado como un material activo de cátodo para una celda seca de manganeso alcalino excelente particularmente en la característica de descarga de alta velocidad y que tiene un alto potencial particularmente en un electrolito alcalino y está provisto de una alta reactividad y eficiencia de empaque, y un procedimiento para su producción y su aplicación.

Como resultado de un extenso estudio sobre el uso de dióxido de manganeso a ser utilizado como material activo del cátodo, en particular para las celdas secas de manganeso alcalino, los presentes inventores han encontrado que el dióxido de manganeso electrolítico que tiene un potencial alcalino de al menos 310 mV, un ancho total a la mitad de la línea de difracción máxima (en lo sucesivo, FWHM) (110) que aparece en la vecindad de $2\theta = 22 \pm 1^\circ$ en la medición de DRX usando radiación $CuK\alpha$ siendo al menos $2,2^\circ$ y a lo sumo $3,0^\circ$, y una relación de intensidad pico (110)/(021) en la difracción de rayos X de al menos 0,50 y a lo sumo 0,80, se convierte en un material de cátodo excelente, particularmente en la característica de descarga de alta velocidad, y la presente invención se ha realizado sobre la base de este descubrimiento.

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle.

El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención se define en la reivindicación 1 y es dióxido de manganeso, cuyo potencial alcalino es al menos 310 mV, la anchura total a la mitad máxima (FWHM) de la línea de difracción (110) en la vecindad de $2\theta = 22 \pm 1^\circ$ es al menos $2, 2^\circ$ y como máximo $3, 0^\circ$, y la relación de intensidad pico (110)/(021) de la difracción de rayos X es al menos 0,50 y a lo sumo 0,80.

El dióxido de manganeso de la presente invención es tal que el ancho total en la mitad máxima (FWHM) del plano (110) en la difracción de rayos X (línea $CuK\alpha$ como fuente de luz) es de al menos $2,2^\circ$ y, a lo sumo, $3, 0^\circ$, aún más preferiblemente al menos $2, 2^\circ$ y a lo sumo $2, 9^\circ$.

Cuando el potencial alcalino es de al menos 310 mV, en el caso de que dicho material se utilice como material de cátodo para una celda seca de manganeso alcalino, el voltaje del circuito abierto de la celda aumentará y es posible prolongar el tiempo de descarga hasta el límite inferior del voltaje de descarga útil. El potencial alcalino es preferiblemente al menos 330 mV, más preferiblemente al menos 340 mV.

Del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el ancho total en la mitad máxima (FWHM) de la línea de difracción (110) en la vecindad de $2\theta = 22 \pm 1^\circ$ en el patrón obtenido por la medida de DRX habitual el uso de radiación $\text{CuK}\alpha$ es de al menos $2,2^\circ$ y a lo sumo $3,0^\circ$, preferiblemente de al menos $2,4^\circ$ y a lo sumo $2,9^\circ$, más preferiblemente de al menos $2,5^\circ$ y a lo sumo $2,8^\circ$. Con dicho FWHM, se mejorará la eficiencia del empaque y se aumentará la capacidad de descarga.

Por otro lado, cuando uno tiene un FWHM mayor que $3,0^\circ$, cuando se construye una celda usándola como un material de cátodo, la densidad del empaque tiende a ser baja y la capacidad de descarga tiende a ser baja en consecuencia. Con uno que tiene un FWHM más pequeño que $2,2^\circ$, el crecimiento de cristalita tiende a ser demasiado, por lo que la reactividad del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser pobre, y la capacidad de descarga como material activo de cátodo para una celda tiende a disminuir.

La razón por la cual el límite inferior de FWHM es tan pequeño como $2,2^\circ$ es tal que el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención se obtiene, por ejemplo, mediante la electrólisis mencionada en un electrolito que contiene ácido sulfúrico a baja concentración y la electrólisis subsiguiente que utiliza un electrolito que contiene ácido sulfúrico a una alta concentración, y en consecuencia, en el caso de que la proporción del tiempo de electrólisis en el electrolito que contiene ácido sulfúrico a una baja concentración sea grande, será dióxido de manganeso con una pequeña FWHM y un alto potencial alcalino.

El diámetro de cristalita del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención se obtiene mediante la fórmula de Scherrer a partir de FWHM y la posición de pico (110), y el diámetro promedio de cristalita corresponde a aproximadamente 27 a 37 Å. Como el dióxido de manganeso electrolítico tiene un diámetro de cristalita promedio mayor que 37 Å, la reactividad tiende a disminuir y la capacidad de descarga tiende a ser baja, como se mencionó anteriormente, y con un diámetro de cristalito promedio menor a 27 Å, la eficiencia de empaque tiende a ser pobre, y la densidad de energía volumétrica tiende a ser baja.

Además, el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es tal que la relación de intensidad pico (110)/(021) en la difracción de rayos X es al menos 0,50 y como máximo 0,80, preferiblemente al menos 0,53 y a lo sumo 0,80.

Las relaciones de intensidad de los planos de difracción respectivos en el patrón de difracción de rayos X del dióxido de manganeso electrolítico varían dependiendo de las condiciones para la electrólisis y las propiedades físicas del dióxido de manganeso obtenidas en consecuencia. Con el dióxido de manganeso obtenido por electrolización solo en el electrolito que contiene una alta concentración de ácido sulfúrico, se cumplen las características descritas anteriormente, pero la relación de intensidad pico (110)/(021) es inferior a 0,50. Por otro lado, con un producto que tiene un alto potencial alcalino obtenido por electrólisis a una densidad de corriente baja, tal relación de intensidad pico excede de 0,8, siendo diferente del dióxido de manganeso de la presente invención.

El plano (110) en la difracción de rayos X del dióxido de manganeso electrolítico corresponde al pico principal de difracción de rayos X del cristal de dióxido de manganeso que aparece en la vecindad de $22 \pm 1^\circ$ como se mencionó anteriormente, y el (021) el plano corresponde al pico principal que aparece en la vecindad de $37 \pm 1^\circ$.

El dióxido de manganeso de la presente invención tiene preferiblemente un potencial alcalino de al menos 350 mV y a lo sumo 400 mV, una relación molar de agua estructural contenida ($\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2$) que es al menos 0,20, y una relación de intensidad pico (110)/(021) en la difracción de rayos X (línea $\text{CuK}\alpha$ como fuente de luz) es de al menos 0,50 y a lo sumo 0,80.

Cuando el potencial alcalino es de al menos 350 mV, en el caso de que se utilice como material de cátodo para una celda seca de manganeso alcalino, el voltaje de circuito abierto de la celda aumenta, y es posible prolongar el tiempo de descarga hasta el límite inferior de voltaje de descarga útil. Sin embargo, si el potencial alcalino supera los 400 mV, la estabilidad tiende a deteriorarse.

La cantidad de agua estructural en el dióxido de manganeso que tiene un potencial alcalino de al menos 350 mV de la presente invención es mayor que 0,20 por relación molar a manganeso. Cuando el potencial alcalino es de al menos 350 mV, si la cantidad de agua estructural es como máximo de 0,20, no se puede obtener una característica de descarga de velocidad alta suficiente.

El agua estructural en la presente invención significa una cuantificada por la cantidad de H_2O desorbida a una temperatura de 110°C a 320°C en el análisis termogravimétrico. Al establecer el rango de temperatura en el análisis termogravimétrico en al menos 110°C , se excluye el H_2O adsorbido físicamente (humedad del adhesivo) desorbido a una temperatura más baja, y al establecer el límite superior en 320°C , el agua estructural se distingue también del O_2 liberado por la reducción de MnO_2 .

No hay una restricción particular en cuanto al límite superior para la relación molar de agua estructural. Sin embargo, se puede obtener una característica de descarga de velocidad alta suficiente cuando la relación molar es más de 0,20 y hasta 0,22.

- 5 El dióxido de manganeso de la presente invención es preferiblemente tal que la relación de intensidad pico (221)/(021) en la difracción de rayos X (radiación CuK α) es de al menos 0,65, más preferiblemente más de 0,70. Además es preferiblemente al menos 0,9. No hay una restricción particular en cuanto al límite superior para la relación de intensidad pico (221)/(021), pero se puede obtener una característica de descarga de alta velocidad cuando supera 1,0 y hasta 1,2.
- 10 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es preferiblemente tal que el espaciado interplanar (110) en la difracción de rayos X es preferiblemente de al menos 4,00 Å y a lo sumo 4,06 Å con las características descritas anteriormente.
- Aquí, el espacio interplanar (110) es un índice que representa una distancia entre (110) planos de cristal de dióxido de manganeso que pertenecen al cristal ortorrómbico.
- En el dióxido de manganeso convencional que tiene un potencial alcalino superior a 310 mV, el espaciado interplanar (110) es mayor que 4,06 Å. En el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el espacio interplanar (110) es pequeño, por lo que la estabilidad del cristal es buena.
- 15 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es particularmente preferible de modo que el área superficial específica de BET es al menos 22 m²/g y a lo sumo 32 m²/g.
- Si el área de superficie específica de BET es menor a 22 m²/g, la reactividad del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser pobre, y la capacidad de descarga tiende a ser baja como un material de cátodo activo para las celdas, y si el área de superficie específica BET es mayor que 32 m²/g, la eficiencia de empaque del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser pobre y la capacidad de descarga cuando se construye una celda tiende a ser baja.
- 20 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención tiene características en, por ejemplo, el potencial alcalino, el FWHM del plano (110), el espaciado interplanar (110) y la relación de intensidad pico (110)/(021) y, por lo tanto, es diferente y se puede distinguir fácilmente de uno que tenga solo el potencial alcalino o la eficiencia del empaque se ajusta mezclando dióxido de manganeso electrolítico convencional obtenido en diferentes condiciones.
- Ahora, se describirá el procedimiento para producir dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.
- 25 Un procedimiento convencional para producir dióxido de manganeso electrolítico se lleva a cabo generalmente de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito se mantenga constante durante la electrólisis. Mientras que el procedimiento de la presente invención se caracteriza porque la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito cambia durante la electrólisis y, por lo tanto, es completamente diferente del procedimiento convencional. Ahora, el procedimiento de la presente invención se describirá en detalle.
- 30 En la presente invención, en la etapa inicial del proceso, la electrólisis se lleva a cabo mientras que la concentración de ácido sulfúrico se mantiene constante a un nivel bajo, y luego, desde la mitad del proceso, la electrólisis se lleva a cabo bajo tal condición de que la concentración de ácido sulfúrico se ajuste para que sea alta, por lo que es posible obtener dióxido de manganeso con un alto potencial alcalino y tener características de cristalinidad, y es posible producir dióxido de manganeso de alta calidad constantemente, que es sin exfoliación del depósito de dióxido de manganeso del electrodo durante la electrólisis.
- 35 En la producción de dióxido de manganeso por electrólisis, si la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito se establece para ser baja, el dióxido de manganeso electrolítico se electrodepositará firmemente en el ánodo, por lo que no existe ningún problema de exfoliación, por lo que es posible obtener solo Dióxido de manganeso electrolítico con bajo potencial alcalino.
- 40 Por otro lado, en la electrólisis a una alta concentración de ácido sulfúrico, se puede obtener dióxido de manganeso con un alto potencial alcalino, pero la exfoliación ocurre durante la electrodeposición, y no es posible obtener constantemente dióxido de manganeso con un alto potencial, y la cristalita tiende a ser pequeña, y es posible obtener solo un producto que tenga un área de superficie BET alta y una eficiencia de empaque baja.
- 45 La presente invención se basa en el descubrimiento de que en la etapa inicial, es posible obtener dióxido de manganeso con un gran diámetro de cristalita, un área de superficie BET baja y una alta eficiencia de empaque por electrólisis a una baja concentración de ácido sulfúrico, y además por la subsecuente electrólisis a una alta concentración de ácido sulfúrico, se puede mejorar el potencial alcalino, incluido el dióxido de manganeso obtenido por la electrólisis en la etapa inicial.
- 50 La concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el procedimiento de la presente invención se ajusta preferiblemente para que sea de 25 a 40 g/l al inicio de la electrólisis y en la etapa posterior, la concentración de ácido sulfúrico aumenta, de modo que al final de la electrólisis, es superior a 40 g/l y hasta 75 g/l. Además, es particularmente preferible ajustar la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el momento en que el inicio de la electrólisis sea de 29 a 40 g/l, y en la etapa posterior, la concentración de ácido sulfúrico se incrementa de modo que al final de la electrólisis, es de 44 a 75 g/l. Aquí, la concentración de ácido sulfúrico excluye los aniones bivalentes del sulfato de manganeso.
- 55

Con respecto a la concentración de manganeso en la solución de alimentación de electrolitos de la presente invención, no hay una limitación particular, pero puede ser, por ejemplo, de 40 a 60 g/l.

5 La temperatura para la electrólisis no está particularmente limitada, y puede ser, por ejemplo, una temperatura dentro de un rango de 94 a 98 °C. Además, la densidad de corriente puede ser, por ejemplo, de 0,4 a 0,6 A/dm². La relación de la electrólisis en la etapa inicial a la electrólisis en la etapa posterior no está particularmente limitada, pero la relación en el tiempo de electrólisis en la concentración más baja de ácido sulfúrico a la concentración alta de ácido sulfúrico puede estar, por ejemplo, preferiblemente dentro de un rango de 1: 9 a 9: 1, particularmente, el rango preferible es de 3: 7 a 7: 3.

10 El dióxido de manganeso que tiene un potencial alcalino de al menos 350 mV puede prepararse de tal manera que el dióxido de manganeso electrolítico se electrodeponga en un baño de sulfato de manganeso en el que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al final de la electrólisis sea mayor que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al inicio de la electrólisis se trata adicionalmente con al menos 2 mol/l y como máximo 15 mol/l de ácido sulfúrico.

15 En el caso de que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la terminación de la electrólisis sea mayor que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el inicio de la electrólisis, el dióxido de manganeso electrolítico así obtenido tendrá un potencial alcalino mayor que el dióxido de manganeso electrolítico preparado por un procedimiento electrolítico donde la concentración de ácido sulfúrico es constante en un nivel bajo, pero por lo tanto es aún difícil obtener un potencial alcalino de al menos 350 mV. Además, si el dióxido de manganeso electrolítico preparado por un procedimiento electrolítico convencional se somete a un tratamiento con ácido sulfúrico, es imposible obtener dióxido de manganeso electrolítico que satisfaga las características de la presente invención, ya que las propiedades del dióxido de manganeso electrolítico como materia prima son inadecuadas.

20 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es útil particularmente como un material activo de cátodo para una celda seca de manganeso alcalino.

25 El procedimiento para usarlo como material activo de cátodo para una celda de manganeso alcalino no está particularmente limitado, y se puede usar mezclando con aditivos por un procedimiento bien conocido.

30 Por ejemplo, para impartir conductividad eléctrica, se puede agregar carbono o similares al dióxido de manganeso electrolítico para preparar una mezcla en polvo, que se moldea por compresión en forma de disco o anillo para obtener un producto moldeado en polvo que es útil como un cátodo para una celda. El material activo de cátodo para una celda de la presente invención contiene preferiblemente al menos 0,1 % en peso de oxihidróxido de níquel en el dióxido de manganeso electrolítico. Por el oxihidróxido de níquel así contenido, se mejorará la estabilidad del dióxido de manganeso electrolítico, y en una solución acuosa de hidróxido de potasio como electrolito de una celda seca alcalina, se mejorará la estabilidad del dióxido de manganeso electrolítico. En este caso, la cantidad de oxihidróxido de níquel que debe agregarse es preferiblemente a lo sumo 10 % en peso desde el punto de vista de la eficiencia económica y no para perjudicar las características celulares del dióxido de manganeso electrolítico.

35 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es uniforme y tiene un potencial eléctrico tan alto en un electrolito alcalino que no se ha alcanzado hasta ahora.

40 En particular, se puede obtener una vida de descarga más larga en al menos un 10 % que en el caso de que se utilice dióxido de manganeso electrolítico convencional, en una evaluación habitual de la característica de descarga de alta velocidad, que está diseñada para evaluar la característica por el tiempo de descarga hasta que el voltaje alcanza un voltaje de corte de 0,9 V al usar, como un pulso, un ciclo en el que una celda seca de manganeso alcalino que emplea el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención como material activo del cátodo, se descarga a 1,000 mA durante diez segundos, seguido por pausar durante 50 segundos.

45 Además, una celda seca de manganeso alcalino tipo batería AA que utiliza el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención como material activo del cátodo, se descarga continuamente bajo una carga de 1 vatio, y la capacidad de descarga de la celda se calcula a partir de la cantidad de descarga hasta que el voltaje alcance el voltaje de corte de 0,9 V, por lo que es posible obtener una alta capacidad de descarga de al menos 70 mAh/g, en particular al menos 72 mAh/g, además de al menos 76 mAh/g, como capacidad calculada por unidad de peso del dióxido de manganeso electrolítico.

En los dibujos adjuntos:

50 La fig. 1 muestra un patrón de DRX del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención. (Ejemplo 5)

La fig. 2 muestra un patrón de DRX de dióxido de manganeso electrolítico obtenido por electrólisis en una condición convencional de baja concentración de ácido sulfúrico.

(Ejemplo comparativo 1)

La fig. 3 muestra un patrón de DRX de dióxido de manganeso electrolítico obtenido por electrólisis en una condición convencional de alta concentración de ácido sulfúrico.

(Ejemplo comparativo 3)

5 La fig. 4 muestra que un patrón DRX de dióxido de manganeso electrolítico obtenido por electrólisis a una baja densidad de corriente convencional. (Ejemplo comparativo 4)

Ahora, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos, pero debe entenderse que la presente invención no está restringida de ninguna manera a tales ejemplos.

Medición del potencial eléctrico del dióxido de manganeso electrolítico

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

15 A 3 g de dióxido de manganeso electrolítico, se agregaron 0,9 g de carbono como agente conductor para obtener una mezcla en polvo, y se agregaron 4 ml de una solución acuosa de KOH al 40 % a esta mezcla en polvo para obtener una suspensión de mezcla que comprende dióxido de manganeso electrolítico, el carbono y la solución acuosa de KOH. El potencial eléctrico de esta suspensión de mezcla se midió utilizando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como estándar para obtener un potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico.

Medición de la anchura completa en la mitad máxima (FWHM) en la medición de DRX

20 El ancho total a la mitad máximo (FWHM) de la línea de difracción en la vecindad de $2\theta = 22 \pm 1^\circ$ de dióxido de manganeso electrolítico se midió utilizando un aparato de difracción de rayos X habitual (MXP-3, fabricado por MAC Science Co., Ltd.). La medición se llevó a cabo utilizando la línea $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) como fuente de radiación; el modo de medición fue la exploración de pasos; la condición de escaneo fue de $0,04^\circ$ por segundo; el tiempo de medición fue de 3 segundos; y el rango de medición estaba dentro de un rango de 2θ de 5 a 80° .

Cálculo de (110) Espaciamiento interplanar por medición DRX

25 La línea de difracción en la vecindad de $2\theta = 22 \pm 1^\circ$ de dióxido de manganeso electrolítico se sometió a tratamiento gaussiano para obtener 2θ en la parte superior del pico. A partir del valor de 2θ obtenido, d se calculó mediante la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, $n = 1$) y se tomó como el espaciado interplanar (110).

Cálculo de las relaciones de intensidad (110)/(021) y (221)/(021) por medición de DRX

30 Suponiendo que la línea de difracción en la vecindad de $2\theta = 22 \pm 1^\circ$ representa (110), la línea de difracción en la vecindad de $37 \pm 1^\circ$ representa (021), y la línea de difracción en la proximidad de $56 \pm 1^\circ$ representa (221), la relación de intensidad pico (110)/(021) se obtuvo al dividir la intensidad pico (110) por la intensidad pico (021) y la relación de intensidad pico (221)/(021) se obtuvo dividiendo la intensidad pico (221) por la intensidad pico (021).

Medición del área de superficie específica BET de dióxido de manganeso electrolítico

35 El área de superficie específica BET del dióxido de manganeso electrolítico se midió por adsorción de nitrógeno mediante el procedimiento de BET en un punto. Aquí, el dióxido de manganeso electrolítico utilizado para la medición del área de superficie específica BET se sometió a un tratamiento de desaireación calentándolo a 150°C durante 40 minutos antes de la medición del área de superficie específica BET.

Medición de la cantidad de agua estructural

La cantidad de agua estructural de dióxido de manganeso electrolítico se midió mediante un analizador termogravimétrico (TG/DTA6300, fabricado por Seiko Instruments Inc.).

40 En el analizador termogravimétrico, el dióxido de manganeso electrolítico se calentó a 110°C y se mantuvo durante 16 horas en una corriente de nitrógeno para eliminar el agua adsorbida. Luego, se calentó a 240°C y se mantuvo durante 12 horas y se calentó adicionalmente a 320°C y se mantuvo durante 12 horas, por lo que la reducción de peso de 110°C a 320°C se tomó como el contenido de agua estructural.

45 La tasa de elevación de la temperatura en la medición fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se confirmó que la sustancia desorbida de 240°C a 320°C era H_2O mediante el análisis de masas de la sustancia desorbida. Además, la cantidad de manganeso contenida en una muestra se obtuvo por titulación potenciométrica sometiendo la muestra a un tratamiento de disolución. De este modo, se obtuvo la relación molar de agua estructural a manganeso en el dióxido de manganeso electrolítico.

Evaluación de la característica de descarga de alta velocidad a 1.000 mA de pulso en batería AA

5g de una mezcla en polvo que comprende 85,8 % de dióxido de manganeso electrolítico, 7,3 % de grafito (KS-44, fabricado por Lonza) y 6,9 % de un electrolito de hidróxido de potasio al 40 %, se moldearon en forma de anillo bajo una presión de moldeo de 2 toneladas para obtener un producto moldeado. Dos de estos productos moldeados se combinaron para formar un cátodo, y utilizando un material de ánodo que contiene zinc, como ánodo, se montó una celda eléctrica de batería tipo LR6 (batería AA) como se define en JIS C8511. Dicha celda tipo batería AA se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y luego se sometió a una prueba de descarga. Las condiciones de descarga fueron tales que un ciclo de descarga a 1.000 mA durante 10 segundos, seguido de una pausa de 50 segundos se consideró como un impulso, y se tomó un tiempo de descarga relativo hasta que el voltaje alcanzó un voltaje de corte de 0,9 V. Aquí, el estándar para el tiempo de descarga relativo fue tal que el tiempo de descarga en un ejemplo comparativo opcionalmente seleccionado se tomó como 100 %.

Evaluación de OCV en batería AA y características de la celda a 1 vatio

La batería tipo LR6 mencionada anteriormente (batería AA) se dejó reposar a temperatura ambiente durante 72 horas y luego se midió el voltaje de circuito abierto (OCV) mediante un voltímetro. Luego, la celda tipo batería AA se conectó a un aparato de prueba de descarga (BTS2305 fabricado por Nagano), y se realizó una prueba de descarga con una carga de 1 vatio. La característica de la celda se evaluó determinando una capacidad de descarga (mAh) por celda a partir de una cantidad integrada de la corriente de descarga hasta que el voltaje alcanzó un voltaje de corte de 0,9 V y la convirtió en una capacidad de descarga por peso (mAh/g) del dióxido de manganeso electrolítico en la celda. Aquí, la medición de OCV y la característica de la celda a 1 vatio se evaluó preparando cinco celdas para cada muestra de dióxido de manganeso electrolítico, y se tomó un valor promedio de las cinco celdas como el valor evaluado de cada dióxido de manganeso electrolítico.

Ejemplo 1

La electrólisis se llevó a cabo durante 16 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 50,0 g/l como una solución de alimentación de electrolito y ajuste de la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa posterior de la electrólisis para ser 29,2 g/l y 74,8 g/l, respectivamente. La electrólisis se llevó a cabo durante 13 días a la concentración de la etapa inicial y durante 3 días a la concentración de la etapa posterior.

Ejemplo 2

La electrólisis se llevó a cabo durante 14 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso que tiene una concentración de manganeso de 40,0 g/l como una solución de alimentación de electrolito y ajuste de la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa posterior de la electrólisis para ser 29,2 g/l y 49,2 g/l, respectivamente. La electrólisis se llevó a cabo durante 10 días a la concentración de la etapa inicial y durante 4 días a la concentración de la etapa posterior.

Ejemplo 3

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito durante 12 días en la etapa inicial de la electrólisis fue de 29,2 g/l, y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito durante 2 días en la etapa posterior de la electrólisis fue de 44,7 g/l.

Ejemplo 4

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito durante 4 días en la etapa posterior de la electrólisis se cambió a 59,0 g/l.

Ejemplo 5

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 45,0 g/l como solución de alimentación de electrolitos, la concentración sulfúrica durante 10 días en la etapa inicial de la electrólisis se cambió a 32,9 g/l, y la concentración de ácido sulfúrico en la etapa posterior de la electrólisis se cambió a 48,8 g/l.

Ejemplo 6

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito durante 4 días en la etapa posterior de la electrólisis se cambió a 66,7 g/l.

Ejemplos 7 y 8

Se cortó un producto de bloque obtenido por electrólisis en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. A saber, se cortaron los dióxidos de manganeso electrolítico electrodepositados en la vecindad del ánodo y en el lado del

electrolito. Cada porción tenía un potencial alcalino de al menos 310 mV y un potencial alcalino uniforme. A partir de los resultados, se confirmó que el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial alcalino uniforme en conjunto, es decir, no una mezcla de dióxido de manganeso electrolítico convencional que tiene un bajo potencial electrolizado a una baja concentración de ácido sulfúrico y dióxido de manganeso electrolítico convencional que tiene un alto potencial electrolizado a una alta concentración de ácido sulfúrico.

Ejemplo 9

La electrólisis se llevó a cabo durante 17 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 42,0 g/l como solución de alimentación de electrolito y ajuste de la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa posterior de la electrólisis para ser 40,0 g/l y 70,0 g/l, respectivamente. La electrólisis se llevó a cabo durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de la etapa posterior.

Ejemplo 10

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que la electrólisis se llevó a cabo durante 15 días, de modo que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa posterior de la electrólisis llegó a ser de 72,0 g/l, y la electrólisis se llevó a cabo durante 9 días a la concentración de la etapa inicial y durante 6 días a la concentración de la etapa posterior.

Ejemplo 11

La electrólisis se llevó a cabo durante 17 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 40,0 g/l como una solución de alimentación de electrolito y ajuste de la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa posterior de la electrólisis para ser 33,0 g/l y 65,0 g/l, respectivamente. La electrólisis se llevó a cabo durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de la etapa posterior.

Ejemplo 12

La electrólisis se llevó a cabo durante un total de 16 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 50,0 g/l como una solución de alimentación de electrolito y ajuste de la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa posterior de la electrólisis para que sea de 29,2 g/l y 74,8 g/l, respectivamente, durante 13 días a la concentración de la etapa inicial y durante 3 días a la concentración de la etapa posterior. Se sumergieron 100 g del dióxido de manganeso electrolítico así obtenido en 200 ml de una solución acuosa de ácido sulfúrico de 5 mol/l y se agitaron durante 4 horas a 25 °C, seguido de filtración, lavado con agua y secado para obtener dióxido de manganeso.

Ejemplo 13

La preparación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 12, excepto que el tratamiento con ácido sulfúrico se llevó a cabo con una solución acuosa de ácido sulfúrico 10 mol/l.

Ejemplo 14

La electrólisis se llevó a cabo durante un total de 17 días a una densidad de corriente de 0.5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 40,0 g/l como una solución de alimentación de electrolito y que ajusta la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa posterior de la electrólisis para ser de 33,0 g/l y 65,0 g/l, respectivamente, durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y para 5 días en la concentración de la etapa posterior.

100 g de dióxido de manganeso electrolítico obtenido de este modo se sumergieron en 200 ml de una solución acuosa de ácido sulfúrico de 7 mol/l y se agitó durante 4 horas a 25 °C, seguido de filtración, lavado con agua y secado para obtener dióxido de manganeso.

Ejemplo 15

La preparación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 12, excepto que el tratamiento con ácido sulfúrico se llevó a cabo con una solución acuosa de ácido sulfúrico 1 mol/l.

El potencial alcalino fue de al menos 310 mV pero no alcanzó los 350 mV.

Ejemplo comparativo 1

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo en una condición constante a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C a una concentración de manganeso en la solución de alimentación

de electrolito de 40,0 g/l ajustando la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito para ser de 32,9 g/l durante todo el período de la electrólisis.

El dióxido de manganeso obtenido por la electrólisis a una concentración constante baja de ácido sulfúrico tenía un gran diámetro de cristalita y un bajo potencial alcalino.

5 Ejemplo comparativo 2

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la concentración sulfúrica en el electrolito se hizo alta y constante a 48,5 g/l durante todo el período de la electrólisis. Se produjo una exfoliación del dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado.

10 Aunque el potencial alcalino era alto, el diámetro de la cristalita calculado a partir de FWHM era inferior a 30 Å, y la eficiencia de empaquetamiento era baja. El área de superficie específica BET fue mayor de 32²/g, y la eficiencia de empaque fue baja.

Ejemplo comparativo 3

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 2, excepto que se usó una placa de carbono como ánodo.

15 El diámetro de la cristalita calculado a partir de FWHM era menor a 30 Å, y la eficiencia de empaque fue baja.

Ejemplo comparativo 4

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 2, excepto que la densidad de corriente se cambió a 0,3 A/dm². Opuesto al Ejemplo comparativo 2, el área específica BET fue menor que 22 m²/g, y la reactividad fue baja.

20 Ejemplo comparativo 5

El dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la densidad de corriente se cambió a 0,3 A/dm², y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito se ajustó para que sea constante a 53,7 g/l en todo el periodo de la electrólisis.

25 Se montó una batería AA y se llevó a cabo una evaluación de la característica de descarga de alta velocidad con un pulso de 1.000 mA. Como resultado, la velocidad de descarga relativa fue del 104 %, basado en que el tiempo de descarga en el Ejemplo comparativo 1 es del 100 % y, por lo tanto, la mejora en la característica de descarga fue pequeña.

Ejemplo comparativo 6

30 La electrólisis se llevó a cabo durante 17 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C utilizando una solución de sulfato de manganeso con una concentración de manganeso de 40,0 g/l como una solución de alimentación de electrolito y ajuste de la concentración de ácido sulfúrico para ser 39,0 g/l.

Ejemplo comparativo 7

35 100 g de dióxido de manganeso electrolítico obtenidos en el Ejemplo comparativo 6 se sumergieron en 200 ml de una solución acuosa de ácido sulfúrico 10 mol/l y se agitaron durante 4 horas a 25 °C, seguido de filtración, lavado con agua y secado. Se obtuvo uno con un alto potencial alcalino, pero la cristalinidad del dióxido de manganeso fue diferente, y la mejora en la característica de descarga de alta velocidad no fue suficiente.

Ejemplo comparativo 8

40 La electrólisis se llevó a cabo durante 15 días a una densidad de corriente de 0,6 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 98 °C a una concentración de manganeso de sulfato de manganeso de 50,0 g/l a una concentración de ácido sulfúrico de 32,0 g/l.

Ejemplo comparativo 9

45 100 g de polvo de dióxido de manganeso electrolítico obtenido en el Ejemplo comparativo 8 se sumergieron en 200 ml de una solución acuosa de ácido sulfúrico 10 mol/l y se agitó durante 4 horas a 25 °C, seguido de filtración, lavado con agua y secado. Se obtuvo uno con un alto potencial alcalino, pero la cristalinidad del dióxido de manganeso fue diferente, y la mejora en la característica de descarga de alta velocidad no fue suficiente.

Evaluación de la estabilidad del material catódico.

Se agregó al dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 12, 0 % en peso, 1 % en peso o 5 % en peso de oxihidróxido de níquel. Se mezclaron 85,8 % de tal polvo, 7,3 % de grafito y 6,9 % de un electrolito de hidróxido de potasio al 40 % para obtener un polvo de material de cátodo. Se pusieron 6 g de este polvo de material de cátodo en 20 ml de un electrolito de hidróxido de potasio al 40 % y la mezcla se almacenó a 60 °C durante 3 días, después de lo cual se midió la cantidad de Mn eluida en el electrolito.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

	CONDICIONES DE PREPARACIÓN						Tratamiento de ácido sulfúrico (mol/l)
	Concentración de manganeso en solución de alimentación de electrolitos. (g/l)	Concentración de ácido sulfúrico en electrolitos (g/L)		Densidad de corriente (A/dm ²)	Número de días para electrólisis (DÍA)		
		Inicial	Terminal		Después del cambio	Días totales	
Ej. 1	50,0	29,2	74,8	0,5	3	16	-
Ej. 2	40,0	29,2	49,2	0,5	4	14	-
Ej. 3	40,0	29,2	44,7	0,5	2	14	-
Ej. 4	40,0	29,2	59,0	0,5	4	14	-
Ej. 5	45,0	32,9	48,8	0,5	4	14	-
Ej. 6	45,0	32,9	66,7	0,5	4	14	-
Ej. 7	50,0	29,2	74,8	0,5	3	16	-
Ej. 8	50,0	29,2	74,8	0,5	3	16	-
Ej. 9	42,0	40,0	70,0	0,5	5	17	-
Ej. 10	42,0	40,0	72,0	0,5	6	15	-
Ej. 11	40,0	33,0	65,0	0,5	5	17	-
Ej. 12	50,0	29,2	74,8	0,5	3	16	5
Ej. 13	50,0	29,2	74,8	0,5	3	16	10
Ej. 14	40,0	33,0	65,0	0,5	5	17	7
Ej. 15	50,0	29,2	74,8	0,5	3	16	1
Ej. Comp.1	40,0	32,9		0,5	0	14	-
Ej. Comp.2	40,0	48,5		0,5	0	14	-
Ej. Comp.3	40,0	48,5		0,5	0	14	-
Ej. Comp.4	40,0	48,5		0,3	0	14	-
Ej. Comp.5	40,0	53,7		0,3	0	14	-
Ej. Comp.6	40,0	39,0		0,5	0	17	-
Ej. Comp.7	40,0	39,0		0,5	0	17	10
Ej. Comp.8	50,0	32,0		0,6	0	15	-
Ej. Comp.9	50,0	32,0		0,6	0	15	10

TABLA 1 (Continuación)

	Resultados						
	potencial alcalino (mV)	Área superficial específica BET (m ² /g)	FWHM (grado)	Diámetro de cristalita (Å)	Diámetro estructural (H ₂ O/Mn)	Espaciado (110) (Å)	(110)/ (021)
Ej. 1	320	29,8	2,9	29,9	0,184	4,03	0,60
Ej. 2	343	26,3	2,6	32,9	-	4,05	0,68
Ej. 3	331	28,4	2,6	32,9	-	4,05	0,74
Ej. 4	341	30,4	2,7	31,7	-	4,06	0,65
Ej. 5	325	31,4	2,5	34,3	-	4,04	0,66
Ej. 6	330	30,3	2,6	33,0	-	4,04	0,53
Ej. 7	312	25,2	2,4	36,2	-	4,01	0,68
Ej. 8	315	25,2	2,7	32,3	-	4,05	0,69
Ej. 9	319	28,0	2,4	35,7	-	4,03	0,78
Ej. 10	313	26,0	2,2	38,9	-	4,04	0,80
Ej. 11	317	24,0	2,88	27,6	0,193	4,04	0,73
Ej. 12	371	27,0	2,72	29,2	0,202	4,03	0,74
Ej. 13	395	27,0	2,82	28,2	0,203	4,01	0,76
Ej. 14	367	24,0	2,98	26,9	0,202	4,03	0,68
Ej. 15	332	28,0	2,68	29,7	0,197	4,02	0,75
Ej. Comp. 1	274	28,5	2,3	◇ 37,3	-	4,03	0,66
Ej. Comp. 2	324	35,1	3,1	27,6	-	4,09	0,53
Ej. Comp. 3	319	33,4	3,0	29,5	-	4,10	0,46
Ej. Comp. 4	338	21,7	2,4	36,1	-	4,07	0,82
Ej. Comp. 5	305	25,3	2,1	◇ 40,8	-	4,05	0,83
Ej. Comp. 6	264	25,0	2,65	30,0	0,192	4,03	0,75
Ej. Comp. 7	383	27,0	2,57	30,9	0,201	4,03	0,83
Ej. Comp. 8	245	24,0	3,00	26,5	0,181	4,01	0,63
Ej. Comp. 9	371	31,0	3,10	25,6	0,194	4,00	0,62

TABLA 1 (Continuación)

	Resultados				Nota
	(221)/ (021)	Característica de alta velocidad de descarga 1000 mA (%)	OCV (V)	Característica de descarga 1 vatio (mAh/g)	
Ej. 1	1, 17	-	1, 674	70, 4	
Ej. 2	1, 17	122*	-	-	
Ej. 3	1, 18	-	-	-	
Ej. 4	1, 18	110*	-	-	
Ej. 5	1, 10	111*	1, 684	76, 1	
Ej. 6	1, 00	-	-	-	
Ej. 7	1, 02	-	∞	-	Producto electrodepositado en el lado del ánodo.
Ej. 8	1, 21	-	-	-	Producto electrodepositado en el lado del electrolito.
Ej. 9	1, 21	-	1, 682	72, 8	
Ej. 10	1, 15	-	-	-	
Ej. 11	1, 00	102**	-	-	
Ej. 12	1, 00	112**	-	-	
Ej. 13	0, 94	108**	-	-	
Ej. 14	1, 01	115**	1, 715	76, 9	
Ej. 15	1, 05	102**	-	-	
Ej. Comp. 1	1, 32	100*	1, 635	67, 6	
Ej. Comp. 2	1, 10	-	-	-	Se produjo una exfoliación del producto electrodepositado.
Ej. Comp. 3	1, 05	-	-	-	La placa de carbono fue usado como ánodo.
Ej. Comp. 4	1, 24	-	-	-	
Ej. Comp. 5	1, 19	104*	-	-	
Ej. Comp. 6	0, 99	100**	-	-	
Ej. Comp. 7	1, 04	105**	-	-	
Ej. Comp. 8	0, 96	90**	-	-	
Ej. Comp. 9	0, 94	95**	-	-	

*: La velocidad de descarga relativa con base en el ejemplo comparativo 1 es 100 %

** : la velocidad de descarga relativa con base en el ejemplo comparativo 6 es 100 %

TABLA 2

Oxihidróxido de níquel (wt%)	Cantidad de Mn eluida* (mol%)
0	0,057
1	0,014
5	traza

*la cantidad de Mn eluida está representada por la cantidad eluida con respecto a Mn en el material del cátodo

5 Para proporcionar dióxido de manganeso electrolítico para ser utilizado como un material activo de cátodo para una celda seca de manganeso alcalino, que tiene un alto potencial alcalino y está provisto de una alta reactividad y eficiencia de empaquetamiento como un cátodo para la celda.

10 Se utiliza dióxido de manganeso electrolítico que tiene un potencial alcalino de al menos 310 mV, FWHM de al menos 2,2° y como máximo 3,0°, y una relación de intensidad pico (110)/(021) en los picos de difracción de rayos X de al menos 0,50 y como máximo 0,80. La separación interplanar (110) de dióxido de manganeso electrolítico es preferiblemente de al menos 4,00 Å y a lo sumo 4,06 Å. Particularmente cuando el potencial alcalino es al menos 350 mV y a lo sumo 400 mV, la relación molar de agua estructural contenida (H₂O/MnO₂) es preferiblemente al menos 0.20.

Puede producirse por electrólisis a una baja concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis y a una alta concentración de ácido sulfúrico en una etapa posterior. Se prefiere realizar un tratamiento adicional con ácido sulfúrico.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dióxido de manganeso electrolítico **caracterizado porque** el potencial alcalino, medido en una solución acuosa de KOH al 40 % utilizando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como estándar, es al menos 310 mV, la capacidad de descarga por peso (mAh/g) del dióxido de manganeso electrolítico en la batería AA con una descarga de 1 vatio hasta que el voltaje alcance un voltaje de corte de 0,9 V es al menos 70 mAh/g, el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) del plano (110) en la medición de DRX usando la línea CuK α como fuente de luz es al menos 2,2° y como máximo 3,0°, y la relación de intensidad pico (110)/(021) en los picos de difracción de rayos X es al menos 0,50 y a lo sumo 0,80.
- 10 2. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de intensidad pico (110)/(021) en los picos de difracción de rayos X es de al menos 0,53 y a lo sumo 0,80.
3. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el potencial alcalino, medido en una solución acuosa de KOH al 40 % utilizando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como estándar, es al menos 350 mV y como máximo 400 mV y la relación molar de agua estructural contenida (H₂O/Mn) es de al menos 0,20.
- 15 4. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación de intensidad pico (221)/(021) en los picos de difracción de rayos X es al menos 0,65.
5. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que (110) el espaciado interplanar en los picos de difracción de rayos X es de al menos 4,00 Å y como máximo de 4,06 Å.
- 20 6. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el área de superficie específica BET es de al menos 22 m²/g y a lo sumo 32 m²/g.
7. Un procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 por electrólisis en una solución acuosa de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, **caracterizado porque** la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la terminación de la electrólisis es ajustada para ser más alto que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al inicio de la electrólisis.
- 25 8. El procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis es de 25 a 40 g/l, y la concentración de ácido sulfúrico a la terminación de la electrólisis es mayor que 40 g/l y hasta 75 g/l.
- 30 9. El procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado en un baño de sulfato de manganeso en el que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la terminación de la electrólisis es mayor que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al inicio de la electrólisis, se trata con al menos 2 mol/l y como máximo 15 mol/l de ácido sulfúrico.
10. Un material de cátodo activo para una celda eléctrica que contiene el dióxido de manganeso electrolítico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 35 11. El material activo de cátodo para una celda eléctrica de acuerdo con la reivindicación 10, que además contiene al menos 0,1 % en peso y a lo sumo 10 % en peso de oxihidróxido de níquel.
12. Una celda eléctrica que contiene el material activo del cátodo como se define en la reivindicación 10 u 11.
- 40 13. La celda eléctrica de acuerdo con la reivindicación 12, que es una celda eléctrica modelo LR6 como se define en JIS C8511, en la que el voltaje de circuito abierto (OCV) antes de la descarga excede 1,649 V.

Fig. 1

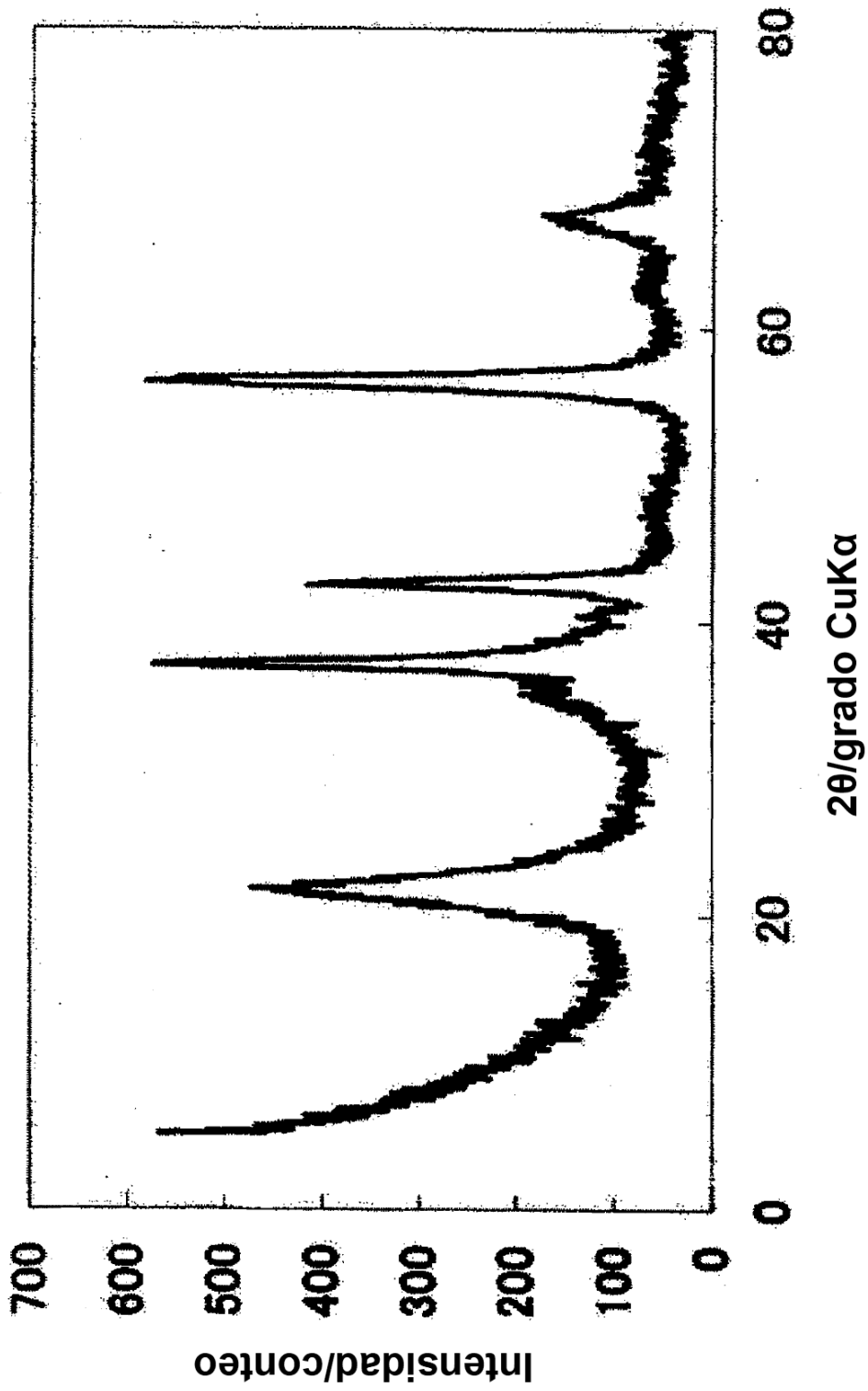


Fig. 2

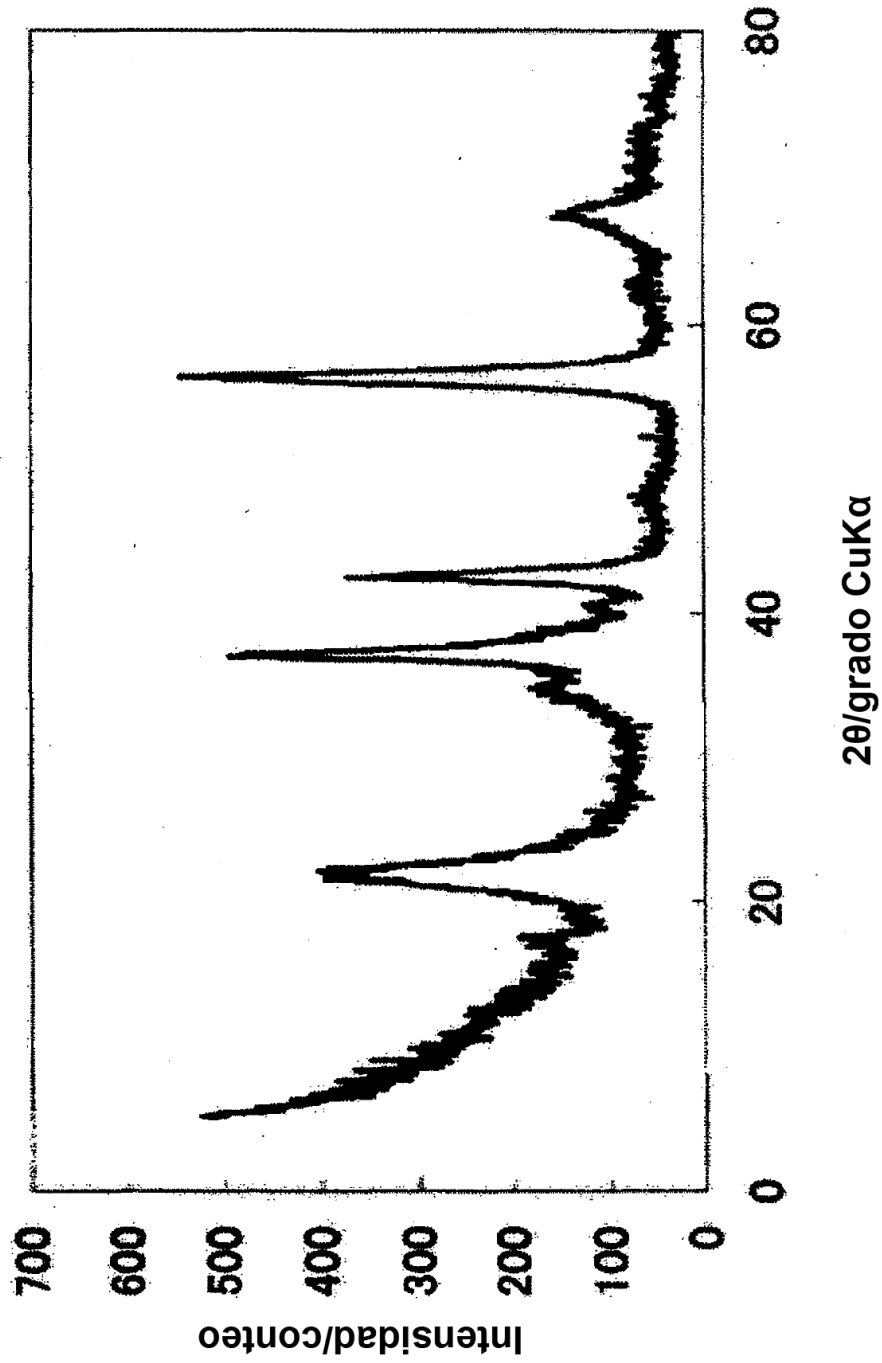


Fig. 3

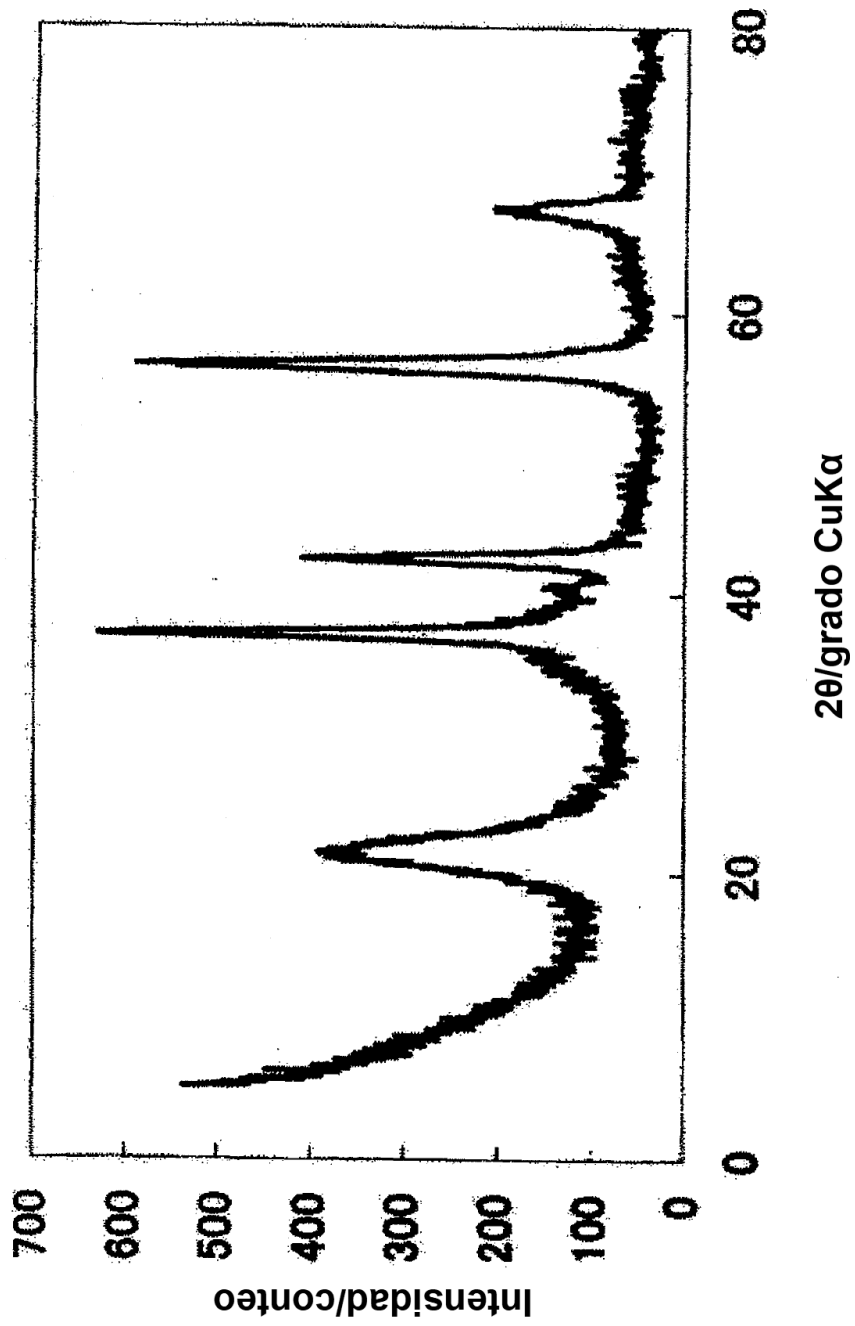


Fig. 4

