

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 355**

51 Int. Cl.:

C25B 1/21 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2010 PCT/JP2010/064202**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11024765**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2010 E 10811815 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2471976**

54 Título: **Dióxido de manganeso electrolítico, método de producción del mismo, y uso del mismo**

30 Prioridad:

24.08.2009 JP 2009193160
08.12.2009 JP 2009278237

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SUETSUGU, KAZUMASA;
TAKAHASHI, KENICHI y
ESHITA, AKINORI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 355 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, método de producción del mismo, y uso del mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a dióxido de manganeso electrolítico que se va a usar como material activo de cátodo en, por ejemplo, pilas secas de manganeso, particularmente pilas secas de manganeso alcalino, y un método para su producción y su aplicación.

10

Técnica anterior

Se conoce el dióxido de manganeso como un material activo de cátodo para, por ejemplo, pilas secas de manganeso o pilas secas de manganeso alcalino y tiene ventajas de forma que es excelente en estabilidad durante el almacenamiento y barato. En particular, las pilas secas de manganeso alcalino que emplean dióxido de manganeso como material activo de cátodo son excelentes en las características de descarga bajo carga pesada. Así, se usan ampliamente en aplicaciones que varían desde cámaras digitales, grabadoras de cinta portátiles y aparatos de información portátiles para consolas y juguetes, y existe una demanda rápidamente creciente de ellos.

15

Sin embargo, las pilas secas de manganeso alcalino han tenido un problema de forma que la tasa de utilización de dióxido de manganeso como material activo de cátodo disminuye con el aumento de la corriente de descarga y el dióxido de manganeso no se puede usar en dicha condición de baja tensión de descarga, por lo que la capacidad de descarga será sustancialmente alterada. Es decir, las pilas secas de manganeso alcalino han tenido el inconveniente de que cuando se usan en aparatos que usan una gran corriente (para descarga de alta tasa), el dióxido de manganeso cargado como material activo de cátodo no se utiliza suficientemente, y el tiempo útil es corto.

20

25

Por tanto, se ha deseado dióxido de manganeso excelente capaz de proporcionar una alta capacidad y larga vida útil incluso bajo dicha condición de descarga de pulsos de alta velocidad tal que se extraiga una gran corriente en un corto periodo de tiempo, es decir, dióxido de manganeso excelente en una denominada característica de descarga de velocidad alta.

30

Hasta ahora, se ha propuesto mejorar la característica de descarga de velocidad alta, la producción de dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial (denominado en lo sucesivo potencial alcalino), como se mide en una solución acuosa a 40 % en peso de KOH usando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como patrón (Documentos de patente 1 a 3 y Documento no de patente 1).

35

Además, junto con el ahorro de energía de aparatos digitales en los últimos años, se requieren características bajo corriente de descarga (para descarga de velocidad media) más bajas que la descarga de velocidad alta, y se ha deseado dióxido de manganeso electrolítico excelente no solo en la característica de descarga de velocidad alta sino también en la característica de descarga de velocidad media.

40

Como método de producción de dióxido de manganeso electrolítico que tiene característica de descarga de velocidad alta mejorada, se ha propuesto un método de producción de dióxido de manganeso electrolítico calentando dióxido de manganeso electrolítico antes de la neutralización para reducir la cantidad de uso de sodio (Documento de patente 4). Sin embargo, como la estructura cristalina del dióxido de manganeso electrolítico cambia por calentamiento, la característica de descarga de velocidad alta del dióxido de manganeso electrolítico a obtener es insuficiente. Además, por este método de producción, la neutralización del dióxido de manganeso electrolítico es insuficiente, puesto que se reduce la cantidad de uso de sodio, y puede provocar la corrosión de materiales metálicos en el interior de la pila seca.

45

50

Además, la característica de descarga de velocidad alta mejora por el control de la cantidad de ácido sulfúrico, y se han propuesto un método de producción de dióxido de manganeso electrolítico que controla la cantidad de ácido sulfúrico superficial para que sea al menos 0,10 % en peso (Documento de patente 5) y un método de producción de dióxido de manganeso que ajusta el contenido de grupos sulfato para que sea desde 1,3 % en peso hasta 1,6 % en peso (Documento de patente 6). Sin embargo, puesto que el dióxido de manganeso electrolítico obtenido por dicho método de producción contiene una gran cantidad de ácido sulfúrico, no solo resulta el deterioro de la pila seca durante el almacenamiento o la tensión de la pila tiende a ser inestable, sino que también puede ocurrir la corrosión de materiales metálicos en el aparato de producción o el interior de la pila seca.

55

60

Por otra parte, para mejorar la característica de descarga de velocidad alta sin un problema de corrosión de los materiales metálicos, se ha propuesto un método de producción de control del JIS-pH y el contenido de grupos sulfato del dióxido de manganeso electrolítico y además de control del tamaño de partículas del dióxido de manganeso electrolítico y el contenido de sodio (Documento de patente 7). Sin embargo, aunque es menos probable que el dióxido de manganeso electrolítico obtenible por este método de producción provoque la corrosión de los materiales metálicos y sea excelente en la característica de descarga de velocidad alta, su característica de

65

descarga de velocidad media es todavía insuficiente.

Además, se han propuesto el dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de velocidad alta obtenido por un método de electrólisis cambiando la concentración de ácido sulfúrico durante el periodo de electrólisis (Documento de patente 3) y el dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de velocidad alta obtenido tratando el dióxido de manganeso electrolítico después de la electrólisis con ácido sulfúrico (Documento de patente 8), sin embargo, su característica de descarga de velocidad media es todavía insuficiente.

Como se ha descrito anteriormente, hasta la fecha, todavía no se ha obtenido el dióxido de manganeso electrolítico excelente en tanto la característica de descarga de velocidad alta como la característica de descarga de velocidad media, que no provoca la corrosión de los materiales metálicos.

Documento del estado de la técnica

Documento de patente

- Documento de patente 1: JP-A-2007-141643
- Documento de patente 2: Patente de EE.UU. 6.527.941
- Documento de patente 3: JP-A-2009-135067
- Documento de patente 4: JP-A-2001-026425
- Documento de patente 5: JP-A-2002-304990
- Documento de patente 6: JP-A-2004-047445
- Documento de patente 7: JP-A-2008-013427
- Documento de patente 8: JP-A-2009-117246

Documento no de patente

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

El estado de la técnica que está relacionado con este campo de tecnología se puede encontrar, por ejemplo, en el documento US 2008/0193847 A1 que desvela dióxido de manganeso electrolítico, y el método para su producción y su aplicación, y en el documento US 2009/0197169 A1 que desvela batería alcalina.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Es un objeto de la presente invención proporcionar dióxido de manganeso electrolítico que es dióxido de manganeso que se va a usar como un material activo de cátodo para una pila seca de manganeso alcalino excelente particularmente en la característica de descarga de velocidad alta y que tiene un potencial apropiadamente alto, particularmente en un electrolito alcalino, y está provisto de una alta reactividad y eficiencia de relleno, y un método para su producción y su aplicación. Además, es otro objeto de la presente invención proporcionar dióxido de manganeso electrolítico excelente en ambas características de las pilas de característica de descarga de velocidad alta y característica de descarga de velocidad media, y que no provocará la corrosión de materiales metálicos, y un método para su producción.

Solución al problema

Como resultado de un amplio estudio sobre dióxido de manganeso que se va a usar como un material activo de cátodo particularmente para pilas secas de manganeso alcalino, los presentes inventores han encontrado que el dióxido de manganeso electrolítico que tiene un potencial alcalino de al menos 280 mV e inferior a 310 mV, y una anchura a media altura (denominada en lo sucesivo FWHM) de la línea de difracción (110) que aparece en la proximidad de $2\theta=22\pm 1^\circ$ en la medición de XRD (difracción de rayos X) usando radiación de CuK α como fuente de luz que es al menos $2,2^\circ$ y como máximo $2,9^\circ$, llegar a ser un material de cátodo excelente, particularmente en la característica de descarga de velocidad media, y la presente invención se ha llevado a cabo basándose en este descubrimiento.

Es decir, la presente invención proporciona un polvo de dióxido de manganeso electrolítico y un método de producción del polvo de dióxido de manganeso electrolítico según las respectivas reivindicaciones.

Efectos ventajosos de la invención

El dióxido de manganeso dieléctrico de la presente invención es, cuando se usa como un material de cátodo para una pila alcalina, excelente en la característica de descarga de velocidad media, y es además excelente en ambas características de las pilas de característica de descarga de velocidad alta y característica de descarga de velocidad

media, provoca poca corrosión de materiales metálicos, y es útil como un material activo de cátodo para una pila eléctrica.

Breve descripción de dibujos

- 5 La Fig. 1 ilustra una pila para la evaluación de la característica de descarga.
La Fig. 2 es una vista que ilustra esquemáticamente un recipiente de ensayo de corrosión en total fabricado de poli(cloruro de vinilo) usado en un ensayo de corrosión metálica.

10 Descripción de realizaciones

Ahora, se describirá en detalle a continuación la presente invención.

- 15 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es dióxido de manganeso, cuyo potencial alcalino es al menos 280 mV e inferior a 310 mV, y la anchura a media altura (FWHM) de la línea de difracción (110) en la proximidad de $2\theta=22\pm 1^\circ$ es al menos $2,2^\circ$ y como máximo $2,9^\circ$.

- 20 Cuando el potencial alcalino es al menos 280 mV e inferior a 310 mV, en un caso donde se usa dicho material como material de cátodo para una pila seca de manganeso alcalino, aumentará la tensión de circuito abierto de la pila, y es posible prolongar el tiempo de descarga hasta el límite inferior de la tensión de descarga útil. El potencial alcalino es preferentemente al menos 285 mV e inferior a 310 mV, adicionalmente preferentemente al menos 290 mV e inferior a 310 mV.

- 25 No se entiende claramente la relación entre el potencial alcalino y la característica de descarga de velocidad media, pero para la mejora de la característica de descarga de velocidad media, se requiere que el potencial alcalino sea hasta cierto punto alto. Por otra parte, si el potencial alcalino supera un cierto valor, la característica de descarga de velocidad media se reduce otra vez, aunque el motivo no se entiende claramente. Además, al mismo potencial alcalino, la característica de descarga de velocidad media varía dependiendo de las propiedades físicas.

- 30 Del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, la anchura a media altura (FWHM) de la línea de difracción (110) en la proximidad de $2\theta=22\pm 1^\circ$ en el patrón obtenido por medición de XRD usual usando radiación de CuK α como fuente de luz es al menos $2,2^\circ$ y como máximo $2,9^\circ$, preferentemente al menos $2,4^\circ$ y como máximo $2,8^\circ$, adicionalmente preferentemente al menos $2,5^\circ$ y como máximo $2,8^\circ$. Con dicha FWHM, mejorará la eficiencia de relleno del dióxido de manganeso electrolítico, y aumentará la capacidad de descarga.

- 35 Por otra parte, teniendo una una FWHM superior a $2,9^\circ$, cuando se construye una pila usándola como un material de cátodo, la densidad de relleno tiende a ser baja, y la capacidad de descarga tiende a ser baja por consiguiente. Teniendo una una FWHM más pequeña de $2,2^\circ$, el crecimiento de unidades cristalinas tiende a ser excesivo, por lo que la reactividad del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser mala, y tiende a reducirse la capacidad de descarga como un material activo de cátodo para una pila.

- 40 El motivo para que el límite inferior de FWHM sea tan pequeño como $2,2^\circ$ es que se obtenga el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, por ejemplo, por la electrólisis posteriormente mencionada en un electrolito que contiene ácido sulfúrico a una baja concentración y la posterior electrólisis usando un electrolito que contiene ácido sulfúrico a una alta concentración, y por consiguiente, en un caso donde la relación de tiempo para la electrólisis en el electrolito que contiene ácido sulfúrico a una baja concentración es alta, será dióxido de manganeso que tiene una FWHM pequeña y que es excelente en la característica de descarga de velocidad media.

- 45 El diámetro de cristalitos del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención se obtiene por la fórmula de Scherrer de FWHM y la posición máxima (110), y el diámetro promedio de cristalitos corresponde a al menos 29 Å y como máximo 37 Å. Con dióxido de manganeso electrolítico que tiene un diámetro promedio de cristalitos superior a 37 Å, se tiende a reducir la reactividad, y la capacidad de descarga tiende a ser baja, como se ha mencionado anteriormente, y con uno que tiene un diámetro promedio de cristalitos más pequeño de 29 Å, la eficiencia de relleno tiende a ser mala, y la densidad de energía volumétrica tiende a ser baja.

- 50 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es tal que la relación de intensidades de picos (110)/(021) en la difracción de rayos X es preferentemente al menos 0,50 y como máximo 0,80, más preferentemente al menos 0,53 y como máximo 0,80, además preferentemente al menos 0,6 y como máximo 0,75.

- 55 Las relaciones de intensidades 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, por consiguiente, varían dependiendo de las propiedades físicas del dióxido de manganeso obtenido. Con el dióxido de manganeso obtenido electrolizando solo en el electrolito que tiene una alta concentración de ácido sulfúrico, la relación de intensidades de picos (110)/(021) llega a ser inferior a 0,50. Por otra parte, con un producto que tiene un alto potencial alcalino obtenido por electrólisis a una baja densidad de corriente, dicha relación de intensidades de picos supera 0,8, siendo dicha relación diferente del dióxido de manganeso de la presente invención.

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

5 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es preferentemente tal que la separación interplanar (110) en la difracción de rayos X sea preferentemente al menos 4,00 Å y como máximo 4,06 Å cumpliendo las características anteriormente descritas.

10 Aquí, la separación interplanar (110) es un índice para representar una distancia entre los planos de cristal (110) de dióxido de manganeso que pertenece al cristal ortorrómbico.

15 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención tiene características en, por ejemplo, el potencial alcalino, la FWHM del plano (110), la separación interplanar (110) y las relación de intensidades de picos (110)/(021) y así es diferente y se puede distinguir fácilmente de uno que tiene solo el potencial alcalino o la eficiencia de relleno ajustada mezclando los dióxidos de manganeso electrolíticos convencionales obtenidos en diferentes condiciones.

20 El volumen de poros del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención no es enormemente diferente de aquél del dióxido de manganeso electrolítico convencional y, por ejemplo, el volumen de poros de 3 a 5 nm es al menos 0,012 cm³/g, más preferentemente al menos 0,013 cm³/g. Puesto que no existe diferencia sustancial en la estructura de poros, se puede obtener la misma eficiencia de relleno que la del dióxido de manganeso electrolítico convencional, y no existe disminución en la densidad de energía volumétrica.

25 En el caso del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media, el JIS-pH basado en JIS K1467 (en lo sucesivo denominado simplemente "JIS-pH") del dióxido de manganeso electrolítico es al menos 1,5 e inferior a 2,6, más preferentemente al menos 1,8 y como máximo 2,4. Si el JIS-pH es al menos 2,6, las características de descarga de la pila tienden a ser insuficientes, y particularmente si el JIS-pH es al menos 2,6 e inferior a 3,5, la característica de descarga de velocidad alta es relativamente alta, pero la característica de descarga de velocidad media está solo al mismo nivel que el dióxido de manganeso convencional. Si el JIS-pH es inferior a 30 1,5, tiende a ocurrir la corrosión de materiales metálicos en una planta de procesamiento, un bidón de pilas o similares.

35 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media tiene un contenido de metal alcalino de preferentemente al menos 0,02 % en peso e inferior a 0,10 % en peso, más preferentemente al menos 0,02 % en peso y como máximo 0,09 % en peso, adicionalmente preferentemente al menos 0,03 % en peso y como máximo 0,08 % en peso.

40 Los metales alcalinos contenidos en el dióxido de manganeso electrolítico derivan principalmente del agente neutralizante, y, por consiguiente, la mayoría de ellos están presentes como adsorbidos sobre la superficie de la partícula. Por consiguiente, si el contenido de metal alcalino es al menos 0,10 % en peso, la reacción de descarga de la pila acompañada por la difusión de protones de la superficie de la partícula hacia el interior tiende a ser alterada, por lo que es probable que se deterioren las características de descarga. Por otra parte, si el contenido de metal alcalino es inferior a 0,02 % en peso, es muy probable que ocurra la corrosión de los materiales metálicos. El hidróxido sódico se usa como un agente neutralizante industrial, y se puede mencionar sodio como un metal alcalino 45 principal contenido en el dióxido de manganeso.

50 Se considera que el motivo por el que el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención tiene excelente rendimiento de pila es debido a que se retiran los metales alcalinos y los grupos de sulfato presentes en un resto que altera particularmente el rendimiento de la pila. Sin embargo, incluso el dióxido de manganeso electrolítico lavado después del tratamiento de neutralización no presenta las características de pila de la presente invención en algunos casos dependiendo de las condiciones de electrólisis. El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es particularmente preferentemente uno que tiene propiedades físicas características para el dióxido de manganeso electrolítico obtenible llevando a cabo la electrólisis en un baño de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso 55 en donde la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al final de la electrólisis es superior a la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al inicio de la electrólisis.

60 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media tiene un contenido de grupos sulfato inferior a 1,30 % en peso, preferentemente como máximo 1,25 % en peso. Si el contenido de grupos sulfato es al menos 1,30 % en peso, tiende a resultar el deterioro de la pila seca durante el almacenamiento o tiende a ser inestable la tensión de la pila, y es probable que ocurra la corrosión de los materiales metálicos del aparato para la producción del material del cátodo, el material del bidón en el interior de la pila seca y similares.

65 Los grupos sulfato contenidos en el dióxido de manganeso electrolítico derivan principalmente de iones sulfato en el electrolito llevado en el interior de las partículas de dióxido de manganeso electrolítico electrodepositadas, y

normalmente el dióxido de manganeso electrolítico después de la electrodeposición contiene desde 2 % en peso hasta 3 % en peso de grupos sulfato. Como grupos sulfato, se conocen los que se pueden desorber lavando con agua o por operación de neutralización (denominado en lo sucesivo "ácido sulfúrico superficial") y los que no se pueden desorber del dióxido de manganeso electrolítico incluso por lavado suficiente con agua o por operación de neutralización (denominado en lo sucesivo "ácido sulfúrico interno"). La cantidad de ácido sulfúrico interno en el dióxido de manganeso electrolítico varía dependiendo de las condiciones de la electrólisis, pero al menos es al menos 0,90 % en peso y como máximo 1,25 % en peso.

A partir del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media, el ácido sulfúrico superficial puede ser altamente retirado por neutralización antes del lavado. El contenido de grupos sulfato en el dióxido de manganeso electrolítico en conjunto es inferior a 1,30 % en peso.

El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media tiene una mediana del diámetro de al menos 30 μm y como máximo 50 μm , preferentemente al menos 35 μm y como máximo 45 μm . Si la mediana del diámetro supera 50 μm , tiende a disminuir el área superficial de reacción del polvo, por lo que tiende a disminuir la reactividad de la pila, y en el caso de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene una mediana del diámetro inferior a 30 μm , disminuirá la eficiencia de relleno, y tenderá a disminuir la densidad de energía volumétrica de la pila.

El máximo tamaño de partículas del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media no está particularmente limitado, pero preferentemente es como máximo 250 μm , más preferentemente como máximo 200 μm . Si está presente un polvo del dióxido de manganeso dieléctrico en un tamaño con el máximo tamaño de partículas superando 250 μm , se dañará el interior del bidón de pilas y como resultado se alterará el chapado metálico aplicado al bidón de pilas, y reaccionará con el hierro expuesto para provocar la formación de gas. Además, se tiende a alterar el separador que aísla el ánodo del cátodo en la pila, por lo que tiende a ocurrir la autodescarga durante almacenamiento de la pila, conduciendo así a una disminución en la capacidad.

En el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media, la proporción del número de partículas que tienen tamaños de partículas de como máximo 1 μm es preferentemente al menos 3 % y como máximo 25 %. Si la proporción del número de partículas que tienen tamaños de partículas de como máximo 1 μm contenida en el dióxido de manganeso electrolítico es inferior a 3 %, una forma de producto en polvo formado por presurización del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser frágil y a romperse, y si supera 25 %, el contacto con un material electrolíticamente conductor tiende a ser insuficiente, y tiende a ser pequeña la cantidad de dióxido de manganeso electrolítico que se puede utilizar eficazmente.

El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media tiene una tasa de corrosión hacia los materiales metálicos de preferentemente como máximo 0,01 mm/año. Si la tasa de corrosión supera 0,01 mm/año, es probable que ocurra la corrosión de la porción metálica en un aparato para la producción de un material de cátodo y los materiales metálicos de, por ejemplo, el material de bidón en el interior de la pila seca.

En el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el área superficial específica BET es preferentemente al menos 20 m^2/g y como máximo 50 m^2/g , más preferentemente al menos 20 m^2/g y como máximo 40 m^2/g , adicionalmente preferentemente al menos 22 m^2/g y como máximo 32 m^2/g . Si el área superficial específica BET es más pequeña de 20 m^2/g , se tiende a reducir el área de reacción del dióxido de manganeso electrolítico, por lo que disminuirá la capacidad de descarga. Por otra parte, si el área superficial específica BET es superior a 50 m^2/g , tiende a disminuir la eficiencia de relleno del dióxido de manganeso electrolítico, y es probable que disminuya la capacidad de descarga cuando se constituye una pila.

Ahora, se describirá el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

Se lleva a cabo un método convencional para producir dióxido de manganeso electrolítico de manera que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito se mantenga constante durante la electrólisis, y así la producción se lleve a cabo sustancialmente sin ningún cambio en la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito durante la electrólisis. Aunque el método de la presente invención es un método de electrólisis en donde la concentración de ácido sulfúrico cambia entre el momento del inicio y el momento del fin de la electrólisis, y el dióxido de manganeso electrolítico particularmente excelente en la característica de descarga de velocidad media se puede obtener dentro de un intervalo específico de concentración.

Además, en la producción convencional de dióxido de manganeso para una pila de manganeso alcalino por el método de electrólisis, el dióxido de manganeso electrolítico depositado por electrólisis usando un electrolito que tiene una concentración constante de ácido sulfúrico durante todo el periodo de electrólisis se separa del electrodo y

tierra, y luego se lava con agua para retirar los grupos sulfato, y luego se neutraliza con un álcali para neutralizar la acidez sobre la superficie y el ácido sulfúrico superficial restante, y entonces se seca.

5 Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido por dicho método, el potencial es bajo, y los iones de metal alcalino adsorbidos sobre la superficie del dióxido de manganeso electrolítico por neutralización después de lavar con agua inhiben la reacción de la pila. Por consiguiente, del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las características de la pila son bajas, y para mejorar las características de la pila, se requiere tratamiento adicional tal como lavado con un tratamiento ácido o térmico. Además, con respecto a lavar con agua, se requiere la operación repetida de lavar con agua para retirar los grupos sulfato hasta un nivel que no influya sobre la estabilidad durante el almacenamiento y la tensión de la pila, y tal sea extremadamente ineficiente.

10 Además, por el método de electrólisis en donde la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito se cambia durante el periodo de electrólisis, aunque se obtiene el dióxido de manganeso con característica de descarga de velocidad alta mejorada, no se obtiene dióxido de manganeso con tanto característica de descarga de velocidad alta como característica de descarga de velocidad media que es alta.

15 En el método de la presente invención, el dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado en un baño de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, en donde la concentración de ácido sulfúrico se controla para ser valores diferentes durante el periodo de electrólisis, se neutraliza hasta un pH específico antes del lavado, por lo que se puede obtener el dióxido de manganeso electrolítico excelente en tanto la característica de descarga de velocidad alta como la característica de descarga de velocidad media.

Ahora, se describirá con detalle a continuación el método de la presente invención.

25 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 sobre el ánodo, por lo que no existe problema de pelado, pero así es posible obtener solo dióxido de manganeso electrolítico que tiene un bajo potencial alcalino.

30 Por otra parte, bajo condiciones de electrólisis donde la concentración de ácido sulfúrico es alta desde el inicio, se puede obtener dióxido de manganeso que tiene un alto potencial alcalino, pero el pelado ocurre durante la electrodeposición, y no es posible obtener constantemente dióxido de manganeso que tiene un alto potencial, y el diámetro de cristalitos tiende a ser pequeño, y es posible obtener solo un producto que tiene una gran área superficial BET y baja eficiencia de relleno.

35 La presente invención es que en la etapa inicial es posible obtener dióxido de manganeso que tiene una gran diámetro de cristalitos, un área superficial BET pequeña y alta eficiencia de relleno por la electrólisis a una concentración de ácido sulfúrico de al menos 20 g/l y como máximo 35 g/l, y adicionalmente se obtendrán por la posterior electrólisis a una concentración de ácido sulfúrico que supera 35 g/l y como máximo 40 g/l, dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de velocidad media. Además, se prefiere que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al inicio de la electrólisis sea al menos 25 g/l y como máximo 35 g/l, la concentración de ácido sulfúrico sea elevada en la última etapa, y sea al menos 37 g/l y como máximo 40 g/l al final de la electrólisis.

45 Aquí, la concentración de ácido sulfúrico excluye aniones divalentes de sulfato de manganeso.

La concentración de manganeso en la solución de alimentación de electrolito de la presente invención no está particularmente limitada, y puede ser, por ejemplo, al menos 35 g/l y como máximo 60 g/l.

50 La temperatura para la electrólisis no está particularmente limitada, y puede ser, por ejemplo, una temperatura dentro de un intervalo de al menos 94 °C y como máximo 98 °C. Además, la densidad de corriente puede ser, por ejemplo, al menos 0,4 A/dm² y como máximo 0,6 A/dm².

55 En la presente invención, la concentración de ácido sulfúrico se cambia entre la electrólisis en la etapa inicial y la electrólisis en la etapa final, no que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito cambie gradualmente desde el inicio de la electrólisis hasta la finalización de la electrólisis.

60 La relación entre la electrólisis en la etapa inicial y la electrólisis en la etapa final no está particularmente limitada, pero la relación entre el tiempo de electrólisis a la concentración más baja de ácido sulfúrico y a la concentración alta de ácido sulfúrico puede estar preferentemente, por ejemplo, dentro de un intervalo de desde 1:9 hasta 9:1, particularmente preferentemente desde 3:7 hasta 7:3.

65 El material del electrodo en el momento de la electrólisis no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, un metal tal como un material de titanio o un material de grafito.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, particularmente cuando

se va a obtener el dióxido de manganeso electrolítico que tiene característica de descarga de velocidad alta y característica de descarga de velocidad media que es alta, el dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado por el método de electrólisis anterior se neutraliza preferentemente después de triturar antes del lavado.

5 No se entiende claramente el motivo por el que el dióxido de manganeso electrolítico producido por el método de llevar a cabo la electrólisis por el método de electrólisis anterior, seguido por neutralización y luego lavado, es excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la característica de descarga de velocidad media, pero se considera el siguiente mecanismo.

10 En el método convencional para producir dióxido de manganeso electrolítico, la neutralización se lleva a cabo después de lavar con agua y, por consiguiente, en el momento de lavar con agua, los grupos sulfato se retiran primero como H_2SO_4 , y los metales alcalinos en el agente neutralizante que se van a usar para la neutralización después del lavado quedan sobre la superficie del dióxido de manganeso electrolítico. Se considera que dichos metales alcalinos inhiben el desplazamiento de protones en la reacción de la pila, reduciendo así la actividad de la
15 pila.

Mientras que, en el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, puesto que la neutralización se lleva a cabo antes del lavado, los metales alcalinos y los grupos sulfato se convierten en un sulfato de metal alcalino primero y, por consiguiente, los grupos sulfato y los metales alcalinos están en una etapa
20 fácilmente móvil, y lavando con agua después de la neutralización, los iones de metal alcalino y grupos sulfato se retiran ambos lavando. Por tanto, los metales alcalinos presentes en un resto que altera particularmente el rendimiento de la pila se retiran como el sulfato de metal alcalino, por lo que se obtendrá dióxido de manganeso electrolítico provisto de una alta reactividad de descarga.

25 En este caso, en el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, se considera que los metales alcalinos presentes en un resto que inhibe particularmente el rendimiento de la pila se retiran altamente como un sulfato de metal alcalino, usando dióxido de manganeso electrolítico obtenido por la electrólisis en un baño de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso en donde la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al final de la electrólisis es superior a la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito al inicio de la
30 electrólisis, es decir, dióxido de manganeso electrolítico que tiene eficiencia de relleno y potencial particularmente altos.

La neutralización en la presente invención se lleva a cabo dispersando el dióxido de manganeso electrolítico triturado en agua para obtener una suspensión y neutralizando la suspensión, y el pH de la suspensión es al menos
35 2,0 y como máximo 5,0, preferentemente al menos 2,2 y como máximo 4,8, más preferentemente al menos 2,6 y como máximo 4,8, adicionalmente preferentemente al menos 2,8 y como máximo 4,5. Por la neutralización de manera que el pH de la suspensión esté dentro de dicho intervalo, se pueden reducir extremadamente los metales alcalinos que quedan en el dióxido de manganeso electrolítico que se va a obtener finalmente, por lo que se puede obtener el dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de velocidad alta y la
40 característica de descarga de velocidad media, que no provocará la corrosión de materiales metálicos.

Cuando el pH de la suspensión es inferior a 2,0, el dióxido de manganeso electrolítico no se neutralizará suficientemente, y el dióxido de manganeso electrolítico obtenido provocará la corrosión de materiales metálicos en un aparato para procesar y producir un material de cátodo de la pila. Por otra parte, si el pH de la suspensión es
45 superior a 5,0, ocurrirá un fenómeno (desfloculación) tal que se dispersarán y no sedimentarán las partículas finas de dióxido de manganeso electrolítico, y difícilmente se obtendrá un efecto de lavado.

Aquí, el pH de la suspensión es un pH obtenido midiendo directamente el agua en la suspensión cuando se dispersa el dióxido de manganeso electrolítico en agua, y es diferente del JIS-pH (JIS K1467) medido después de añadir cloruro de amonio a la suspensión. El pH de la suspensión se puede medir usando un electrodo estándar de pH
50 común.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, no está particularmente limitado el método de trituración del dióxido de manganeso electrolítico, mientras que se pueda ajustar un tamaño de
55 partículas predeterminado, por ejemplo, se puede mencionar la mediana del diámetro, de manera que sea al menos $30\ \mu m$ y como máximo $50\ \mu m$, preferentemente al menos $35\ \mu m$ y como máximo $45\ \mu m$, y por ejemplo, triturando por un molino de chorro o un molino de bolas.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, para la neutralización de dióxido de manganeso electrolítico, se puede usar una solución alcalina. Como solución alcalina, se puede usar, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de litio, o un agua amoniacal, y se prefiere particularmente usar una solución acuosa de hidróxido sódico que sea industrialmente barata.
60

La concentración de la solución alcalina que se va a usar para la neutralización varía dependiendo de la solución alcalina usada y, por ejemplo, en un caso donde la solución alcalina es una solución acuosa de hidróxido sódico, es
65

desde 1 hasta 48 % en peso, preferentemente desde 5 hasta 20 % en peso.

Además, cuando se neutraliza la suspensión de dióxido de manganeso electrolítico, la adición de la solución alcalina se lleva a cabo preferentemente de manera que el pH de la suspensión de dióxido de manganeso electrolítico sea un valor deseado, y por ejemplo, la solución alcalina se puede añadir de manera que el pH de la suspensión de dióxido de manganeso electrolítico llegue a ser al menos 1,5 e inferior a 2,6. Por consiguiente, la cantidad de la solución alcalina a añadir se puede ajustar apropiadamente según el tipo y la concentración de la solución alcalina que se va a usar, la concentración y la cantidad de uso de la suspensión de dióxido de manganeso electrolítico, etc.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el método de neutralización no está particularmente limitado, y se puede emplear cualquier de neutralización discontinua y neutralización continua. Además, la concentración de la suspensión de dióxido de manganeso electrolítico en el momento de la neutralización tampoco está particularmente limitada, sin embargo, desde el punto de vista de la eficiencia de la neutralización, la concentración de dióxido de manganeso electrolítico está preferentemente dentro de un intervalo de al menos 150 g/l y como máximo 450 g/l, particularmente preferentemente al menos 150 g/l y como máximo 300 g/l.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el método de lavar con agua no está particularmente limitado, y se puede emplear cualquiera de lavado discontinuo y lavado continuo. La concentración de la suspensión en el momento del lavado con agua tampoco está particularmente limitada, pero preferentemente es al menos 200 g/l y como máximo 900 g/l. Si la concentración de suspensión es inferior a 200 g/l o superior a 900 g/l, tiende a disminuir la eficiencia del lavado con agua.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, por la neutralización y el lavado anteriormente descritos se hace que el contenido de metal alcalino en el dióxido de manganeso electrolítico sea preferentemente al menos 0,02 % en peso e inferior a 0,10 % en peso, más preferentemente al menos 0,02 % en peso y como máximo 0,05 % en peso.

Además, la neutralización y el lavado anteriormente descritos se hace que el contenido de grupos sulfato en el dióxido de manganeso electrolítico sea preferentemente inferior a 1,30 % en peso.

En el método de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el polvo de dióxido de manganeso electrolítico después de lavar con agua se usa como seco. Como condiciones de secado, se realiza secado en condiciones usuales, por ejemplo, a una temperatura de como máximo 200 °C, particularmente preferentemente a desde 80 °C hasta 150 °C. Mediante el tratamiento a una temperatura superior a 200 °C, se desorberán los grupos hidroxilo sobre la superficie del dióxido de manganeso electrolítico, por lo que tiende a disminuir la hidrofilia sobre la superficie del dióxido de manganeso electrolítico y la propiedad de mantenimiento de líquido en las partículas en polvo, y es probable que ocurra la corrosión de materiales metálicos. Particularmente, secando a 250 °C o más, cambiará la fase cristalina de la forma α a la forma β , y tiende a disminuir la actividad de la pila como material de cátodo para una pila seca alcalina.

El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención tiene excelente rendimiento como un material de cátodo para una pila eléctrica, particularmente una pila primaria alcalina.

En la preparación de una pila eléctrica usando dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención como un material del cátodo, no están particularmente limitadas otras composiciones contenidas en el material de cátodo de la pila, y se pueden mencionar, por ejemplo, grafito o negro de acetileno como un material eléctricamente conductor, y además se puede mencionar, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido potásico como un electrolito.

50 Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos, pero se debe entender que la presente invención no está restringida ni mucho menos a ellos.

55 (pH de la suspensión en el momento de la neutralización)

Se midió el pH de la suspensión con respecto a la suspensión de dióxido de manganeso electrolítico durante la neutralización usando un electrodo estándar de pH.

60 (JIS-pH de dióxido de manganeso electrolítico)

Se midió JIS-pH por JIS K1467 (método de cloruro de amonio). Es decir, se empleó un método en donde se puso una cierta cantidad de dióxido de manganeso en una cierta cantidad de una solución de tampón de cloruro de amonio, y se obtuvo el pH del sobrenadante líquido.

65 (Contenidos de grupos sulfato y de sodio)

Se determinaron cuantitativamente los contenidos de grupo sulfato y de sodio de dióxido de partículas de manganeso electrolítico midiendo una solución que tenía el polvo de dióxido de manganeso electrolítico disuelto en ácido clorhídrico y solución de peróxido de hidrógeno, por el método de absorción atómica.

5 (Medición del potencial de dióxido de manganeso electrolítico)

Se midió el potencial de dióxido de manganeso electrolítico en una solución acuosa al 40 % en peso de KOH del siguiente modo.

10 A 3 g de dióxido de manganeso electrolítico, se añadieron 0,9 g de carbón como un agente eléctricamente conductor para obtener una mezcla en polvo, y se añadieron 4 ml de una solución acuosa al 40 % en peso de KOH a esta mezcla en polvo para obtener una suspensión de mezcla que comprendía el dióxido de manganeso electrolítico, el carbón y la solución acuosa de KOH. Se midió el potencial de esta suspensión de mezcla usando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como patrón para obtener un potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico.

(Medición de la anchura a media altura (FWHM) en medición de XRD)

20 Se midió la anchura a media altura (FWHM) de la línea de difracción en la proximidad de $2\theta=22\pm 1^\circ$ de dióxido de manganeso electrolítico usando un aparato usual de difracción de rayos X (MXP-3, fabricado por MAC Science Co., Ltd.). La medición se llevó a cabo usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) como fuente de radiación; el modo de medición fue barrido de etapas; la condición de barrido fue $0,04^\circ$ por segundo; el tiempo de medición fue 3 segundos; y el intervalo de medición estuvo dentro de un intervalo de 2θ que era desde 5° hasta 80° .

25 (Cálculo de la separación interplanar (110) por medición de XRD)

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

(Cálculo de la relación de intensidad (110)/(021) por medición de XRD)

35 Suponiendo que la línea de difracción en la proximidad de $2\theta=22\pm 1^\circ$ represente (110), y la línea de difracción en la proximidad de $37\pm 1^\circ$ represente (021), se obtuvo la relación de intensidades de picos (110)/(021) (denominada en lo sucesivo (110)/(021)) dividiendo la intensidad del pico (110) entre la intensidad del pico (021).

(Medición del área superficial específica BET de dióxido de manganeso electrolítico)

40 Se midió el área superficial específica BET de dióxido de manganeso electrolítico por adsorción de nitrógeno por el método de un punto de BET. Aquí, se sometió el dióxido de manganeso electrolítico usado para la medición del área superficial específica BET a tratamiento de desaireación calentándolo a 150°C durante 40 minutos antes de la medición del área superficial específica BET.

45 (Medición del volumen de poros)

Se midió el volumen de poros de 3 a 5 nm de dióxido de manganeso electrolítico. Se secó dióxido de manganeso electrolítico a 120°C durante 1 hora, y luego se midió el volumen de poros de 3 a 5 nm por el método BJH (método de Barrett Jouner y Halenda), por lo que se determinó el volumen de poros por unidad de peso.

50 (Mediana del diámetro)

55 Se midieron el tamaño de partículas y el número de partículas de dióxido de manganeso electrolítico usando un método de dispersión de la luz (fabricado por NIKKISO CO., LTD., nombre comercial: Microtrac) de medición por luz dispersada obtenido irradiando una solución que tiene dióxido de manganeso electrolítico dispersado y suspenso con una luz láser, por lo que se calculó la mediana del diámetro.

(Evaluación de la característica de descarga de velocidad media)

60 Se pesaron dióxido de manganeso electrolítico, un material eléctricamente conductor y una solución acuosa al 40 % en peso de KOH en cantidades de 80 % en peso, 5 % en peso y 15 % en peso, respectivamente, y se mezclaron para preparar una mezcla de cátodo. Se pesó que la mezcla de cátodo era 0,09 g como se calculó como dióxido de manganeso y se formó, y se usó un alambre de cinc como ánodo, por lo que se evaluaron las características de descarga por una pila para la evaluación mostrada en la Fig. 1. Se dejó descansar la pila para la evaluación a temperatura ambiente durante una hora, y luego se llevó a cabo la prueba de descarga. Como condiciones de descarga, se evaluó la capacidad relativa de descarga a una corriente eléctrica de 10 mA/g a una tensión de corte

65

de 0,9 V y se tomó como la característica de descarga de velocidad media. Se determinaron las capacidades de descarga en el Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 3 como valores relativos cuando se tomó el resultado de la medición de la capacidad de descarga en el Ejemplo comparativo 1 como 100 %. Además, se determinaron las capacidades de descarga en los Ejemplos 11 a 19 y Ejemplos comparativos 4 a 6 como valores relativos cuando se tomó el resultado de medición de la capacidad de descarga en el Ejemplo 20 como 100 %.

(Evaluación de la característica de descarga de velocidad alta)

Se moldearon 5 g de una mezcla en polvo que comprendía 90,0 % en peso de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico, 6,0 % en peso de grafito y 4,0 % en peso de un electrolito de hidróxido potásico al 40 % en peso en una forma de anillo con una presión de moldeo de 2 toneladas para obtener un producto moldeado. Se combinaron dos de dichos productos moldeados para ser un cátodo, y usando un material de ánodo que contiene cinc, como ánodo, se ensambló una pila eléctrica de batería AA. Se dejó reposar dicha pila de tipo batería AA a temperatura ambiente durante 24 horas y luego se sometió a un ensayo de descarga. Las condiciones de descarga fueron tales que se considerara un ciclo de descarga a 1.000 mA durante 10 segundos, seguido por pausar durante 50 segundos, como un pulso, y se midió el número de pulsos hasta que la tensión alcanzara una tensión de corte de 0,9 V y se representó como un valor relativo cuando el número de pulsos cuando se tomó el dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 20 como 100.

(Ensayo de corrosión de metales)

Se moldeó una mezcla en polvo que comprendía 10 g de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico, 0,7 g de grafito y 0,3 g de un electrolito al 40 % en peso de hidróxido potásico en un producto moldeado en forma de pellas (\varnothing 20 mm) bajo una presión de moldeo de 2,5 toneladas. Entonces, se insertaron las pellas en el fondo de un recipiente de ensayo de corrosión fabricado por completo de poli(cloruro de vinilo) (Fig. 2), y sobre las pellas se puso una placa de SKD-11 (espesor: 3 mm, diámetro: 20 mm, circular) común como material de molde para una formación de material de cátodo de pila, después del pulido. Entonces, se puso una placa de compresión fabricada de poli(cloruro de vinilo) sobre la placa de SKD-11, y se presionó una llave de rosca por una llave de torsión bajo 5N·m, y luego se dejó en reposo el recipiente de ensayo en un aparato de temperatura constante-humedad constante a 60 °C bajo una humedad de 95 % durante 2 días.

2 días después, se sacó la placa de SKD-11 y se trató con bicarbonato sódico para retirar suficientemente las pellas, y luego se lavaron con agua y se lavaron con acetona, y se secaron durante una hora. Como tasa de corrosión, se calculó la pérdida en espesor por año y se consideró como la tasa de corrosión a partir del cambio de peso de la placa de SKD-11 entre antes y después del ensayo de corrosión.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo la electrólisis durante 17 días a una densidad de corriente de 0,55 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C usando una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito y ajustando la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 25,0 g/l y 40 g/l, respectivamente. Se llevó a cabo la electrólisis durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de la etapa final. Se molió el dióxido de manganeso electrolítico después de la electrólisis y se lavó, y luego se neutralizó de manera que el pH de la suspensión llegara a ser desde 5,3 hasta 5,7.

Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el potencial alcalino fue 295 mV, FWHM fue 2,6°, (110)/(021) fue 0,65, y el área superficial específica BET fue 31,4 m²/g. La característica de descarga de velocidad media del dióxido de manganeso electrolítico fue 104 % con respecto a la característica de descarga de velocidad media en el Ejemplo comparativo 1. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Además, se midió el volumen de poros de 3 a 5 nm del dióxido de manganeso electrolítico obtenido y como resultado fue 0,013 cm³/g.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo la electrólisis durante 15 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C usando una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito y ajustando la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 31,5 g/l y 40 g/l, respectivamente. Se llevó a cabo la electrólisis durante 13 días a la concentración de la etapa inicial y durante 2 días a la concentración de la etapa final. Se trató el dióxido de manganeso electrolítico después de la electrólisis del mismo modo que en el Ejemplo 1. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el potencial alcalino fue 292 mV, FWHM fue 2,4°, (110)/(021) fue

0,72, y el área superficial específica BET fue 30,3 m²/g. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 3

5 Se llevó a cabo la electrólisis durante 17 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C usando una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito y ajustando la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 31,5 g/l y 38,5 g/l, respectivamente. Se llevó a cabo la
10 electrólisis durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de la etapa final. Se trató el dióxido de manganeso electrolítico después de la electrólisis del mismo modo que en el Ejemplo 1. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

15 Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el potencial alcalino fue 307 mV, FWHM fue 2,3°, (110)/(021) fue 0,66, y el área superficial específica BET fue 30,3 m²/g.

Ejemplo 4

20 Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la densidad de corriente fue 0,5 A/dm², la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis fue 35,0 g/l, y la concentración de ácido sulfúrico en la etapa final de la electrólisis fue 37,0 g/l.

Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

25 Ejemplo 5

Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la densidad de corriente fue 0,5 A/dm², la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis fue 34,6 g/l, y la
30 concentración de ácido sulfúrico en la etapa final de la electrólisis fue 37,0 g/l.

Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

35 Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis fue 24,8 g/l.

Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 Ejemplo 7

Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa final de la electrólisis fue 39,5 g/l.

45 Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8

50 Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis fue 24,8 g/l, y la concentración de ácido sulfúrico en la etapa final de la electrólisis fue 39,7 g/l.

Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

55 Ejemplo 9

Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis fue 25,4 g/l.

60 Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 10

65 Se obtuvo dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis fue 24,7 g/l.

ES 2 751 355 T3

Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

5 Se llevó a cabo la electrólisis durante 14 días por un método de electrólisis común convencional a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C a una concentración de manganeso de 40,0 g/l de una solución de alimentación de electrólisis a una concentración constante de ácido sulfúrico en el electrolito de 32,9 g/l durante todo el periodo de electrólisis para obtener dióxido de manganeso electrolítico. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1 y los resultados se muestran en la Tabla 2.

10 Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el potencial alcalino fue 274 mV, FWHM fue 2,3°, el diámetro de cristalitos como se calculó a partir de FWHM fue 37,3 Å, (110)/(021) fue 0,66, y el área superficial específica BET fue 28,5 m²/g.

15 Del dióxido de manganeso obtenido por electrólisis a una concentración baja constante de ácido sulfúrico, el diámetro de cristalitos fue grande, y el potencial alcalino fue bajo.

Entonces, se sometió el dióxido de manganeso electrolítico al ensayo de descarga de velocidad media anteriormente descrito del mismo modo que en el Ejemplo 1, y se tomó la capacidad de descarga obtenida como 20 100 %.

Además, se midió el volumen de poros de 3 a 5 nm del dióxido de manganeso electrolítico obtenido y como resultado fue 0,015 cm³/g.

25 Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo la electrólisis durante 15 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C usando una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito y ajustando la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 30 g/l y 50 g/l, respectivamente. Se llevó a cabo la electrólisis durante 10 días a la concentración de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de la etapa final. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

35 Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el potencial alcalino fue 323 mV, FWHM fue 2,5°, (110)/(021) fue 0,61, y el área superficial específica BET fue 29,9 m²/g.

Ejemplo comparativo 3

40 Se llevó a cabo la electrólisis durante 17 días a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² a una temperatura de electrólisis de 96 °C usando una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito y ajustando la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 33 g/l y 65 g/l, respectivamente. Se llevó a cabo la electrólisis durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de la etapa final.

45 Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, el potencial alcalino fue 317 mV, FWHM fue 2,9°, (110)/(021) fue 0,53, y el área superficial específica BET fue 29,0 m²/g.

Entonces, se midió la característica de descarga de velocidad media del dióxido de manganeso electrolítico y como resultado fue 102 % con respecto al Ejemplo comparativo 1. Las condiciones de preparación se muestran en la 50 Tabla 1, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Además, se midió el volumen de poros de 3 a 5 nm del dióxido de manganeso electrolítico obtenido y como resultado fue 0,015 cm³/g.

55 Del dióxido de manganeso electrolítico obtenido, aunque el potencial alcalino fue alto, la característica de descarga de velocidad media fue baja en comparación con el dióxido de manganeso electrolítico obtenido en los ejemplos.

Tabla 1

	Condiciones de preparación					
	Concentración de manganeso en la solución de alimentación de electrolito (g/l)	Concentración de ácido sulfúrico en electrolito (g/l)		Densidad de corriente (A/dm ²)	Número de días para la electrólisis (día)	
		Inicial	Final		Después del cambio	Días totales
Ej. 1	40,0	25,0	40,0	0,55	5	17

(continuación)

	Condiciones de preparación					
	Concentración de manganeso en la solución de alimentación de electrolito (g/l)	Concentración de ácido sulfúrico en electrolito (g/l)		Densidad de corriente (A/dm ²)	Número de días para la electrólisis (día)	
		Inicial	Final		Después del cambio	Días totales
Ej. 2	40,0	31,5	40,0	0,5	2	15
Ej. 3	40,0	31,5	38,5	0,5	5	17
Ej. 4	40,0	35,0	37,0	0,5	5	17
Ej. 5	40,0	34,6	37,0	0,5	5	17
Ej. 6	40,0	24,8	40,0	0,55	5	17
Ej. 7	40,0	25,0	39,5	0,55	5	17
Ej. 8	40,0	24,8	39,7	0,55	5	17
Ej. 9	40,0	25,4	40,0	0,55	5	17
Ej. 10	40,0	24,7	40,0	0,55	5	17
Ej. comp. 1	40,0	32,9	32,9	0,5	0	14
Ej. comp. 2	40,0	30,0	50,0	0,5	5	15
Ej. comp. 3	40,0	33,0	65,0	0,5	5	17

Tabla 2

		Dióxido de manganeso electrofítico									
Potencial alcalino (mV)	FWHM (°)	(110)/(021)	Separación (110) (Å)	JIS-pH (-)	Contenido de Na (ppm)	Grupos sulfato (% en peso)	Mediana del diámetro (µm)	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de cristalitas (Å)	Volumen de poros de 3 a 5 nm (cm ³ /g)	Característica de descarga de velocidad media
Ej. 1	295	2.6	4.02	3.43	2.500	1,17	39,5	31,4	31,1	0,013	104 %
Ej. 2	292	2.4	4.03	-	2.500	1,18	-	30,3	33,4	-	-
Ej. 3	307	2.3	4.04	-	2.600	1,20	-	30,3	34,6	-	-
Ej. 4	297	2.6	4.03	3.53	2.900	1,11	39,4	25	-	-	-
Ej. 5	295	2.7	4.02	3.47	2.800	1,16	39,0	23	-	-	-
Ej. 6	289	2.7	4.03	3.53	3.200	1,13	38,6	22,8	-	-	-
Ej. 7	286	2.8	4.02	3.49	3.000	1,14	38,2	25,7	-	-	-
Ej. 8	283	2.6	4.01	3.49	2.900	1,11	39,5	25,2	-	-	-
Ej. 9	305	2.9	4.03	3.46	3.100	1,09	40,2	29,6	-	-	-
Ej. 10	287	2.7	4.00	3.54	2.900	1,09	40,3	27,4	-	-	-
Ej. comp. 1	274	2.3	4.03	-	-	-	-	28,5	37,3	0,015	100 %
Ej. comp. 2	323	2.5	4.04	-	-	-	-	29,9	32,4	-	-
Ej. comp. 3	317	2.9	4.04	-	-	-	-	29,0	29,6	0,015	102 %

* "n" en la Tabla 2 representa no medido.

Ejemplo 11

Usando una pila electrolítica que tiene una capacidad interna de 12 l equipada con un aparato calefactor y que tiene una placa de titanio como ánodo y una placa de grafito como cátodo suspenso de manera que estén orientados entre sí.

Se llevó a cabo la electrolisis usando una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40 g/l como solución de alimentación de electrolito a una densidad de corriente de 0,55 A/dm² ajustando la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 25,0 g/l y 40 g/l, respectivamente, en total durante 17 días durante 12 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se lavó el dióxido de manganeso electrolítico en forma de placa electrodepositado con agua pura y se separó por un soplado, y se trituró el producto sólido obtenido por un molino de bolas para obtener un producto molido de dióxido de manganeso electrolítico.

Entonces, como neutralización, se dispuso el producto triturado de dióxido de manganeso electrolítico en un tanque de agua y se formó en una suspensión de 200 g/l, y se añadió con agitación una solución acuosa al 20 % en peso de hidróxido sódico de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 4,5, y se llevó a cabo agitación durante 60 minutos.

Entonces, se terminó la agitación, y se llevó a cabo dos veces una operación de dejar el contenido en reposo durante 15 minutos, retirar la porción de sobrenadante por decantación, y añadir de nuevo agua para llevar a cabo el aclarado, como tratamiento de lavado. Entonces, se llevaron a cabo separación por filtración y secado para obtener un polvo de dióxido de manganeso electrolítico.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 12

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,3 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 23,4 g/l y 40,0 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 10 días, durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,8.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 13

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,1 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 23,2 g/l y 39,6 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 10 días, durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,8.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 14

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,1 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 24,9 g/l y 36,2 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 10 días, durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa

final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,79.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 15

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 39,4 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 28,6 g/l y 36,5 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 10 días, durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,79.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 16

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 25,0 g/l y 40,0 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 17 días, durante 12 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,6.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 17

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 25,2 g/l y 40,0 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 17 días, durante 12 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,6.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 18

Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrólisis para que fuera 24,6 g/l y 39,5 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 17 días, durante 12 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrólisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,6.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la

Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 19

5 Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40,0 g/l como solución de alimentación de electrolito, se ajustó la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial y la etapa final de la electrolisis para que fuera 25,0 g/l y 39,6 g/l, respectivamente, y se llevó a cabo la electrolisis en total durante 17 días, durante 12 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa inicial y durante 5 días a la concentración de ácido sulfúrico de la etapa final.

Después de la electrolisis, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la neutralización se llevó a cabo de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 2,6.

15 Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 20

20 Se llevó a cabo el procedimiento desde la electrolisis hasta la trituración del mismo modo que en el Ejemplo 11 para obtener un producto molido de dióxido de manganeso electrolítico.

Entonces, se llevó a cabo tres veces como tratamiento de lavado con agua una operación de poner el producto triturado de dióxido de manganeso electrolítico en un tanque de agua para preparar a 500 g/l de suspensión, agitar la suspensión durante 20 minutos, dejar el contenido en reposo durante 15 minutos, retirar la porción de sobrenadante por decantación, y nuevamente añadir agua para llevar a cabo el lavado. Entonces, como neutralización, se añadió una solución acuosa al 20 % en peso de hidróxido sódico a la suspensión de manera que el pH de la suspensión llegara a ser 5,6, seguido por agitación durante 60 minutos, y luego se llevaron a cabo separación por filtración y secado para obtener un polvo de dióxido de manganeso electrolítico.

30 Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 4

35 Se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrolisis fue la misma que en el Ejemplo 11 y la concentración de ácido sulfúrico en la etapa final de la electrolisis se ajustó para que fuera 65 g/l, y se llevó a cabo la electrolisis en total a una densidad de corriente de 0,57 A/dm² durante 16 días, durante 12 días a la concentración de la etapa inicial y durante 4 días a la concentración de la etapa final, para obtener un producto molido de dióxido de manganeso electrolítico.

Entonces, se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico por el mismo tratamiento que en el Ejemplo 20.

45 Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

En el Ejemplo comparativo 4, aunque el potencial alcalino fue alto, tanto la característica de descarga de velocidad alta como la característica de descarga de velocidad media fueron bajas.

50 Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 20, excepto que se llevó a cabo la electrolisis del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que se usó una solución de sulfato de manganeso que tenía una concentración de ión manganeso de 40 g/l como solución de alimentación de electrolito, y se llevó a cabo la electrolisis durante 14 días ajustando la composición del electrolito desde el inicio de la electrolisis hasta el fin de la electrolisis para tener una concentración de iones manganeso de 26 g/l y una concentración de ácido sulfúrico de 33 g/l.

60 Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Este ejemplo comparativo corresponde a dióxido de manganeso electrolítico preparado por condiciones de preparación usuales, y en este ejemplo comparativo, tanto la característica de descarga de velocidad alta como la característica de descarga de velocidad media fueron bajas.

65 Se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo 11, excepto que las

ES 2 751 355 T3

condiciones de la electrólisis fueron las mismas que en el Ejemplo comparativo 5, y en el tratamiento después de la electrólisis, el pH de la suspensión en el momento de la neutralización se ajustó para que fuera 4,2.

5 Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 7

10 Se obtuvo un polvo de dióxido de manganeso electrolítico del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que no se llevó a cabo neutralización.

Con respecto al dióxido de manganeso electrolítico obtenido, las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 3, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

15

Tabla 3

	Concentración de manganeso en solución de alimentación de electrolito (g/l)	Concentración de ácido sulfúrico en electrolito (g/l)		Densidad de corriente (A/dm ²)	Número de días para la electrólisis (día)		pH de la suspensión
		Inicial	Final		Después del cambio	Días totales	
Ej. 11	40,0	25,0	40,0	0,55	5	17	4,5
Ej. 12	40,3	23,4	40,0	0,55	5	10	2,8
Ej. 13	40,1	23,2	39,6	0,55	5	10	2,8
Ej. 14	40,1	24,9	36,2	0,55	5	10	2,79
Ej. 15	39,4	28,6	36,5	0,55	5	10	2,79
Ej. 16	40,0	25,0	40,0	0,55	5	17	2,6
Ej. 17	40,0	25,2	40,0	0,55	5	17	2,6
Ej. 18	40,0	24,6	39,5	0,55	5	17	2,6
Ej. 19	40,0	25,0	39,6	0,55	5	17	2,6
Ej. 20	40,0	25,0	40,0	0,55	5	17	5,6
Ej. comp. 4	40,0	25,0	65,0	0,57	4	16	5,6
Ej. comp. 5	40,0	33,0	33,0	0,57	-	14	5,6
Ej. comp. 6	40,0	33,0	33,0	0,57	-	14	4,2
Ej. comp. 7	40,0	33,0	33,0	0,57	-	14	-

* En la Tabla 3, "-" del pH de la suspensión en el Ej. comp. 7 representa no medido.

Tabla 4

	Potencial alcalino (mV)	F _{WHM} (°)	(110)/(021) (-)	Separación interplanar (110) (Å)	JIS-pH (-)	Contenido de Na (ppm)	Grupos sulfato (% en peso)	Mediana del diámetro (mm)	BET (m ² /g)	Características de descarga		Tasa de corrosión (mm/año)
										Característica de descarga de velocidad alta	Característica de descarga de velocidad media	
Ej. 11	297	2,8	0,55	4,01	1,96	280	1,17	42,2	27,2	108 %	104 %	<0,01
Ej. 12	309	2,7	0,63	4,04	1,93	420	1,26	32,6	24,9	118 %	115 %	-
Ej. 13	306	2,6	0,68	4,03	1,90	350	1,24	31,9	25,5	119 %	112 %	-
Ej. 14	299	2,5	0,72	4,03	1,98	440	1,26	31,3	25,6	124 %	108 %	-
Ej. 15	289	2,5	0,63	4,03	2,01	340	1,27	33,2	26,5	106 %	113 %	-
Ej. 16	293	2,7	0,55	4,02	3,53	270	1,20	40,3	27,2	110 %	105 %	-
Ej. 17	295	2,7	0,60	4,01	3,47	260	1,16	39,0	25,3	-	-	-
Ej. 18	289	2,9	0,52	4,02	3,53	220	1,13	38,6	26,8	-	-	-
Ej. 19	286	2,7	0,66	4,01	3,49	220	1,14	38,2	24,6	113 %	105 %	-
Ej. 20	298	2,7	0,59	4,00	3,50	2,700	1,11	41,0	27,7	100 %	100 %	<0,01
Ej. comp. 4	326	2,8	0,59	4,03	3,47	3,700	1,16	40,8	26,0	98 %	97 %	<0,01
Ej. comp. 5	277	2,7	0,62	3,99	3,62	2,600	1,18	42,0	26,3	93 %	97 %	<0,01
Ej. comp. 6	257	2,8	0,57	4,00	2,17	720	1,08	39,1	26,8	99 %	100 %	<0,01
Ej. comp. 7	281	2,8	0,49	4,01	1,44	360	1,27	39,0	25,4	-	-	>0,1

* En la Tabla 4, "-" representa no medido.

La presente invención se ha descrito con detalle con referencia a realizaciones específicas, pero es obvio para el experto en la técnica que son posibles diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la presente invención.

5 Aplicabilidad industrial

10 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención tiene tanto alto potencial como alta eficiencia de relleno, y se puede usar para una pila seca de manganeso alcalino como un material activo de cátodo para una pila seca de manganeso alcalino excelente en las características de descarga, particularmente la característica de
15 descarga de velocidad media, y además, como un material activo de cátodo excelente en ambas características de descargas de característica de descarga de velocidad alta y característica de descarga de velocidad media y que es menos corrosivo. Así, la presente invención es industrialmente altamente valiosa.

15 Símbolos de referencia

- 15
- 1: Elemento fijo superior
 - 2: Solución acuosa de KOH
 - 3: Placa porosa
 - 4: Separador
 - 20 5: Conductor de Ni
 - 6: Placa de Ni
 - 7: Mezcla de cátodo
 - 8: Ánodo de cinc
 - 9: Tapón de caucho de silicio
 - 25 10: Llave de rosca fabricada de poli(cloruro de vinilo)
 - 11: Placa de empuje fabricada de poli(cloruro de vinilo)
 - 12: Placa de material metálico (placa de SKD-11)
 - 13: Pellas
 - 30 14: Recipiente de ensayo de corrosión fabricado de poli(cloruro de vinilo) (cuerpo principal)

REIVINDICACIONES

1. Polvo de dióxido de manganeso electrolítico,
5 en donde la anchura a media altura (FWHM) del plano (110) en la medición de XRD usando radiación de CuKa como fuente de luz es al menos 2,2° y como máximo 2,9°, y
- la relación de las intensidades de picos (110)/(021) en los picos de difracción de rayos X es al menos 0,50 y como máximo 0,80,
10 caracterizado por que el potencial como se mide en una solución acuosa al 40 % en peso de KOH usando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como patrón es al menos 280 mV e inferior a 310 mV;
el contenido de grupos sulfato es inferior a 1,30 % en peso; y
la mediana del diámetro del polvo es al menos 30 µm y como máximo 50 µm.
- 15 2. El dióxido de manganeso electrolítico según la reivindicación 1, en donde la separación interplanar (110) en los picos de difracción de rayos X es al menos 4,00 Å y como máximo 4,06 Å.
3. El dióxido de manganeso electrolítico según la reivindicación 1, en donde el JIS-pH (JIS K1467) es al menos 1,5 e inferior a 2,6, y el contenido de sodio es al menos 0,02 % en peso e inferior a 0,10 % en peso.
- 20 4. El dióxido de manganeso electrolítico según la reivindicación 1, en donde el área superficial específica BET es al menos 20 m²/g y como máximo 50 m²/g.
5. Un método de producción de dióxido de manganeso electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4
25 por electrólisis en una solución acuosa de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso,
- en donde la electrólisis se realiza durante un primer periodo de tiempo en una etapa inicial y durante un segundo periodo de tiempo en una etapa final, la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la etapa final de la
30 electrólisis es superior a la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la etapa inicial de la electrólisis y que la concentración de ácido sulfúrico en la etapa inicial de la electrólisis es constante y al menos 20 g/l y como máximo 35 g/l,
caracterizado porque
la concentración de ácido sulfúrico en la etapa final de la electrólisis es constante y superior a 35 g/l y como
35 máximo 40 g/l.
6. El método de producción de dióxido de manganeso electrolítico según la reivindicación 5, caracterizado por que se electrodeposita dióxido de manganeso en un baño de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso en donde la
40 concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la etapa final de la electrólisis es superior a la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en la etapa inicial de la electrólisis, el dióxido de manganeso electrolítico obtenido se tritura para obtener una suspensión, y la suspensión se neutraliza hasta un pH de al menos 2,0 y como máximo 5,0, luego se lava y se seca.
7. El método de producción de dióxido de manganeso electrolítico según la reivindicación 6, en donde el lavado se lleva a cabo hasta que el contenido de metal alcalino en el dióxido de manganeso electrolítico llegue a ser al menos
45 0,02 % en peso e inferior a 0,10 % en peso.
8. El método de producción de dióxido de manganeso electrolítico según la reivindicación 6, en donde el lavado se lleva a cabo hasta que el contenido de grupos sulfato en el dióxido de manganeso electrolítico llegue a ser inferior a
50 1,30 % en peso.
9. Un material activo de cátodo para una pila eléctrica que contiene el dióxido de manganeso electrolítico como se define en la reivindicación 1.
10. Una pila eléctrica que contiene el material activo de cátodo para una pila eléctrica como se define en la
55 reivindicación 9.

Fig.1

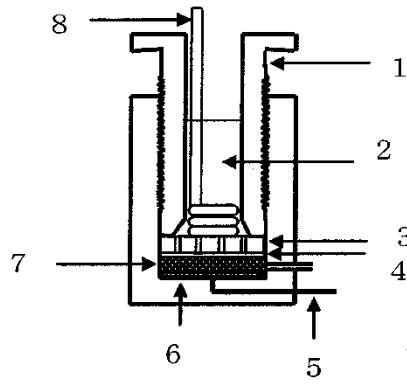


Fig.2

