



F1000105180B



SUOMI - FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 105180 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.06.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C01G 45/02

(21) Patentihakemus - Patentansökning

951473

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

28.03.1995

(24) Alkupäivä - Löpdag

04.08.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

28.03.1995

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/US93/07333

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

28.09.1992 US 952034 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Duracell, Inc., Berkshire Corporate Park, Bethel, CT 06801, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Wang, Enoch I., 70 Elizabeth Street No. 9, Attleboro, MA 02703, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Lin, Lifun, 11 Sunnyside Lane, Lincoln, MA 01773, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Bowden, William L., 29 Cathedral Circle, Nashua, NH 03063, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä mangaanidioksidin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av mangandioksid**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää valmistaa mangaanidioksidia kemiallisella menetelmällä. Tuloksena olevan mangaanidioksidi-tuotteen partikkeleiden muodon ominaispiirteinä ovat filamenttinaiset ulkonemat, jotka ulkonevat pinnalta. Mangaanidioksidipartikkeleita, joilla on tällaisia pinnanmuotoja, voidaan valmistaa antamalla mangaanisulfaatin reagoida natriumperoksodisulfaatin kanssa vesipitoisessa liuoksessa. Menetelmää voidaan kontrolloida korkean tiheyden omaavan mangaanidioksidin saamiseksi. Menetelmässä muodostunut mangaanidioksidi voidaan saostaa suoraan elektrolyyttisen mangaanidioksidin (EMD) päälle. Mangaanidioksidituote on erityisen sopiva käytettäväksi elektrokemiallisten kennojen katodiaktiivisena materiaalina.

Uppfinningen avser en metod att framställa mangandioxid med en kemisk process. Den resulterande mangandioxidprodukten antar formen av partiklar, som kännetecknas av filamentaktiga utsprång, som skjuter ut från dess yta. Mangandioxidpartiklar som har sådana ytformer kan framställas genom att låta mangansulfat reagera med natriumperoxodisulfat i en vattenhaltig lösning. Processen kan kontrolleras för att utfå en mangandioxid med hög densitet. Den i processen bildade mangandioxiden kan utfällas direkt på ytan av elektrolytisk mangan-dioxid (EMD). Mangandioxidprodukten är speciellt lämpad att användas som katodaktivt material i elektrokemiska celler.

Menetelmä mangaanidioksidin valmistamiseksi

Keksintö koskee menetelmää mangaanidioksidin valmistamiseksi, erityisesti käytettäväksi katodiaktiivisena materiaalina elektrokemiallisissa kennoissa.

- 5 Mangaanidioksidia käytetään yleisesti katodiaktiivisena materiaalina kaupallisissa paristoissa. Tällainen mangaanidioksidi on peräisin luonnossa esiintyvistä mangaanidioksidista (NMD) sekä synteettisesti valmistetusta mangaanidioksidista, joka sisältää elektrolyyttisen mangaanidioksidin (EMD) ja kemiallisen mangaanidioksidin (CMD). NMD on hyvin epäpuhdasta eikä sitä voida käyttää alkali- tai litiumkennoissa.

EMD valmistetaan tyypillisesti suoralla mangaanisulfaatin ja rikkihapon elektrolyysillä. Gamma-mangaanidioksidin korkea puhtausaste ja suuri tiheys tekevät sen käytön halutuksi alkali- ja litiumkennojen katodiaktiivisena materiaalina.

- 15 Keksinnön mukainen menetelmä, hybridi-MnO₂-materiaalit ja elektrokemialliset kennot on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

Keksinnön mukaisen tuotteen ominaispiirteitä voidaan paremmin arvioida tarkastelemalla seuraavia kuvioita:

- 20 Kuvio 1A on elektronimikroskooppikuva, joka näyttää MnO₂-partikkelit, jotka on saatu keksinnön mukaisesta menetelmästä suorittamalla reaktanttien kuumennus hitaasti.

Kuvio 1B on suurennettu elektronimikroskooppikuva kuvion 1A partikkeleista näyttäen pinnan filamenttimaiset ulkonemat.

- 25 Kuvio 2A on elektronimikroskooppikuva, joka näyttää pienempikokoiset MnO₂-partikkelit, jotka on saatu keksinnön mukaisesta menetelmästä suorittamalla reaktanttien kuumentaminen nopeasti.

Kuvio 2B on suurennettu elektronimikroskooppikuva kuvion 2A partikkeleista näyttäen pinnan filamenttimaiset ulkonemat.

Kuvio 3A on elektronimikroskooppikuva EMD-partikkeleista (tekniikan tason mukainen).

Kuvio 3B on suurennettu elektronimikroskooppikuva kuvion 3A partikkeleista näyttäen partikkelin muodolle ominaisen säännöttömyyden ja pinnan tasaisen rakenteen.

Kuvio 4A on elektronimikroskooppikuva EMD-partikkeleista, jotka on päällystetty keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetulla MnO_2 :lla (P-CMD)

- 5 Kuvio 4B on suurennettu elektronimikroskooppikuva kuvion 4A päällystetyistä EMD-partikkeleista näyttäen pinnan filamenttimaiset ulkonemat.

Kuvio 5A on elektronimikroskooppikuva tekniikan tason mukaisista kemiallisista mangaanidioksidipartikkeleista (CMD).

- 10 Kuvio 5B on suurennettu elektronimikroskooppikuva kuvion 5A partikkeleista näyttäen pinnan ominaispiirteet.

Kuviossa 6A on graafinen diagrammi jänniteprofiilista (jännite vs. käyttötunnit), jolla verrataan P-CMD:n suorituskkyä konventionaaliseen EMD:hen nähden, alkali-AA-kennossa, 3,9 ohmin vakiokuormalla.

- 15 Kuviossa 6B on graafinen diagrammi jänniteprofiilista (jännite vs. milliampeeritunti per gramma MnO_2 :ta), jolla verrataan P-CMD:n suorituskkyä konventionaaliseen EMD:hen nähden, alkalisessa ylivuotokennossa, 0,3 milliampeerin/ cm^2 ottovirralla.

Kuviossa 7A on graafinen diagrammi jänniteprofiilista (jännite vs. milliampeeritunti per gramma MnO_2 :ta), jolla verrataan P-CMD:n suorituskkyä konventionaaliseen EMD:hen nähden, litiumkennoissa 0,17 milliampeerin/ cm^2 ottovirralla.

- 20 Kuviossa 7B on graafinen diagrammi jänniteprofiilista (jännite vs. milliampeeritunti per gramma MnO_2 :ta), jolla verrataan P-CMD:n suorituskkyä konventionaaliseen EMD:hen nähden, litiumkennoissa 1,0 milliampeerin/ cm^2 ottovirralla.

- 25 Kuviossa 8A on graafinen diagrammi jänniteprofiilista (jännite vs. milliampeeritunti per gramma MnO_2 :ta), jolla verrataan P-CMD:n suorituskkyä konventionaaliseen CMD:hen (WSli) nähden, litiumkennoissa 0,17 milliampeerin/ cm^2 ottovirralla.

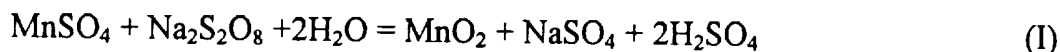
Kuviossa 8B on graafinen diagrammi jänniteprofiilista (jännite vs. milliampeeritunti per gramma MnO_2 :ta), jolla verrataan P-CMD:n suorituskkyä konventionaaliseen CMD:hen (WSLi) nähden, litiumkennoissa 1,0 milliampeerin/ cm^2 ottovirralla.

- 30 Keksintö kohdistuu menetelmään patterilaatuisen kemiallisen mangaanidioksidin (CMD) valmistamiseksi. Kun käytetään P-CMD:tä elektrokemiallisissa kennoissa,

erityisesti alkali- ja litiumkennoissa, saadaan kennoihin suurempi kapasiteetti ja energiatiheys per gramma kuin näistä samoista kennoista voidaan saada käyttäessä niihin elektrolyyttistä mangaanidioksidia (EMD). Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa paremman kontrollin sellaisiin ominaisuuksiin kuin tiheys, pinta-ala ja partikkelikoko verrattuna nykyisiin menetelmiin, joilla valmistetaan EMD:n ja CMD:n konventionaalisia muotoja. Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa erittäin puhtaan CMD:n valmistamisen, jolle voidaan antaa sellaiset ominaisuudet, että ne ovat lähempänä tietyn elektrokemiallisen kennotyypin optimia. MnO_2 -tuotteen korkeaa tiheyttä on verrattavissa elektrolyyttisen mangaanidioksidin tiheyteen (EMD), mutta jokaisen MnO_2 -partikkelin pinta-ala on kuitenkin suurempi kuin tavomaisilla EMD- ja CMD-menetelmillä saatujen partikkelien pinta-ala. Jokaisen partikkelin suurempi hyödynnettävissä oleva pinta-ala mahdollistaa paremman suorituskyvyn, erityisesti MnO_2 :ta sisältävissä litiumkennoissa. "Hyödynnettävissä olevalla pinta-alalla" tarkoitetaan pinta-alaa, joka on elektrolyytin saavutettavissa.

Keksinnön mukainen menetelmä patterilaatuisen mangaanidioksidin valmistamiseksi suoritetaan periaatteessa antamalla mangaanisulfaatin vesipitoisen liuoksen reagoida natriumperoksoedisulfaatin kanssa.

Reaktio voidaan esittää seuraavasti:



Kun mangaanisulfaatin vesipitoinen liuos (MnSO_4) reagoi natriumperoksoedisulfaatin ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kanssa saadaan välittömästi reaktiotuotteena MnO_2 -sakka, jolla on gamma-kiderakenne. MnO_2 -sakalla on taipumus muodostaa pallonmuotoisia partikkeleita, joilla on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat kunkin partikkelin pinnasta ja jotka ovat jakautuneet pääasiallisesti tasaisesti partikkelin pinnalle. Tässä käytetyn termin "filamenttimainen" tulee tulkita sisältävän ohuet, pitkittyneet, ulkonevat rakenteet kuten esimerkiksi filamentit, jouhet, neulaset ja kuidut, näihin kuitenkin rajoittumatta. "Filamenttimaisten" ulkonemien ominaispiirteenä oleva pituus-leveys -suhde on välillä 2:1-20:1, tyypillisesti välillä 3:1-10:1, jolloin leveys ja pituus viittavat niihin ulkonemien osiin, jotka ovat näkyvillä partikkelin pinnalla. "Filamenttimaisten" ulkonemien keskimääräinen pituus on tyypillisesti välillä 0,3-1 mikronia ja keskimääräinen leveys on tyypillisesti välillä 0,1-0,3 mikronia. Nämä dimensiot voidaan mitata alkuperäisen koon noin 40 000-kertaisella suurennuksella. "Filamenttimaiset" ulkonemat johtavat MnO_2 -partikkelin suureen pinta-alaan. Edellä kuvattuihin keksinnön mukaisiin MnO_2 -partikkeleihin saatetaan viitata selityksessä, piirustuksissa ja vaatimuksissa P-CMD:nä.

Toisin kuin hyvin tunnettu Sedema-menetelmä, joka on kuvattu US-patentissa 2 956 860, keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa sen, että MnO_2 -tuotteen keskimääräistä partikkelikokoa ja -tiheyttä voidaan muuttaa säätelemällä edellä mainitun reaktion (I) nopeutta. Tämä voidaan suorittaa yksinkertaisesti säätelemällä reaktioon vietyä lämpö määrää tai lämmitysnopeutta. Toisin kuin Sedema-menetelmä, esillä oleva menetelmä ei vaadi katalyyttistä MnO_2 -substraattia MnO_2 -tuotteen saamiseksi. Itse asiassa minkäänlaista katalyyttiä ei vaadita ja MnO_2 -tuote muodostuu tiiviinä, erillisinä partikkeleina tarvitsematta substraattimateriaalia. On kuitenkin havaittu, että reaktioseokseen voidaan lisätä kiteytymiskeskukseksi melkein mitä tahansa kiinteää materiaalia mukaan lukien metallit ja tällainen materiaali voi toimia substraattina P-CMD:lle. Tämä tarkoittaa sitä, että MnO_2 -reaktiotuote voi saostua suoraan kiinteälle materiaalille.

On havaittu, että edellä mainittuun reaktioseokseen voidaan lisätä kiteytymiskeskukseksi elektrolyyttisiä mangaanidioksidipartikkeleita (EMD), jolloin reaktiotuote saostuu suoraan EMD:n päälle. Tämä johtaa hyvin tiheään hybridigamma- MnO_2 :een, jonka ulompi pinta koostuu P-CMD-päällystyksessä, jossa on filamenttimaisia ulkonemia ja suuri pinta-ala, kun taas partikkelin yleismuoto ja sisäkerroksen rakenne on EMD:lle tyypillinen. Tätä MnO_2 :n hybridimuotoa voidaan käyttää edullisesti elektrokemiallisten kennojen katodiaktiivisena materiaalina, erityisesti alkali- tai litiumkennoissa. Erityisen houkuttelevaa on sen käyttö litiumkennoissa, koska keksinnön mukaisessa menetelmässä EMD-partikkelien altistuminen H_2SO_4 :lle uuttaa pieniä määriä natriumia, jotka joutuvat EMD-partikkelien sisälle. Tämä vähentää natriumepäpuhtauksien määrää P-CMD tuotteessa, mikä on erityisen edullista, mikäli tuotetta käytetään katodiaktiivisena aineena litiumkennoissa. On myös havaittu, että reaktioseokseen voidaan edullisesti lisätä kiteytymiskeskukseksi grafiitti- tai hiilimustapartikkeleita. Tällaisessa tapauksessa MnO_2 -reaktiotuote saostuu suoraan näiden partikkelien pinnalle muodostaen hybridihienojakoisen materiaalin, jota voidaan myös käyttää katodiaktiivisena materiaalina elektrokemiallisissa kennoissa.

Edellä mainittu reaktio (I) voidaan tyypillisesti suorittaa lämpötilavälillä noin 30-100 °C, edullisesti välillä 70-90 °C. Reaktio (I) suoritetaan edullisesti lämpötilavälillä n. 70-80 °C, silloin kun P-CMD on tarkoitettu käytettäväksi alkalikennojen katodiaktiivisena materiaalina ja välillä n. 80-90 °C, kun P-CMD on tarkoitettu käytettäväksi litiumkennojen katodiaktiivisena materiaalina (mikäli P-CMD:n loppukäyttö on alkalikennoissa, on edullista pitää loppulämpötila alle 85 °C:ssa, sellaisen gamma- MnO_2 -tuotteen saamiseksi, jolla on korkeampi käyttöjännite ja kapasiteetti kuin EMD:llä). Sen jälkeen kun reaktio on mennyt loppuun, MnO_2 -sakka kerätään ja sitä

huuhdotaan tislattulla vedellä kunnes sen pH on 7. Tämän jälkeen sakka voidaan kuivata huoneenlämpötilassa, mikäli se on tarkoitettu käytettäväksi alkalikennojen katodiaktiivisena materiaalina. Vaihtoehtoisesti sakka voidaan kuivata korotetussa lämpötilassa sen kuivaamiseksi perusteellisemmin, mikäli se on tarkoitettu käytettäväksi litiumkennojen katodiaktiivisena materiaalina. Tuloksena saatavalla kuivalla gamma-MnO₂:lla on korkea puhtausaste ja alhainen natriumpitoisuus; n. alle 500 ppm. Kuiva P-CMD sisältää vähintään 95 % gamma-MnO₂:ta hienojakoisena (mitään muuta MnO₂:n kidemuotoa ei ole havaittu keksinnön mukaisessa kuivassa P-CMD:ssä, mutta 95 % on MnO₂:lle käytetyn röntgensäde-diffraktioanalyysin erotuskyvyn raja-arvo). Jokainen keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu MnO₂-partikkeli, havaittuna 200-2000-kertaisella suurennuksella, osoittaa omaavan filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat säteittäisesti ulospäin partikkelin pinnalta. Nämä ulkonemat osoittautuvat olevan tasaisesti jakaantuneina partikkelin pinnalla. Näin valmistettua P-CMD:tä voidaan jatkokäsittellä tavanomaiseen tapaan sen muuttamiseksi haluttaessa gamma-beta muunnokseksi. Tätä käsittelyä pidetään edullisena, mikäli MnO₂:n loppukäyttö on litiumkennojen katodiaktiivisena materiaalina. Lämpökäsittely on hyvin tunnettua, sopiva lämpökäsittelymenetelmä on kuvattu US-patentissa 4 921 689.

On todettu, että MnO₂-tuotteen erilaisia ominaisuuksia voidaan muuttaa ja kontrolloida, kontrolloimalla reaktioseoksen lämmitysnopeutta. Yleisesti ottaen saadaan tiheämpää P-CMD:tä, mikäli reaktio suoritetaan hitaammin, so. mikäli reaktiolämpötilaa nostetaan hitaammin. Hitaammassa reaktiossa MnO₂:n yksittäisillä partikkeleilla on aikaa kasvaa suuremmiksi, tiiviimmiksi partikkeleiksi. Nopeammassa reaktiossa, so. sellaisessa, jossa reaktiolämpötilaa nostetaan nopeammin, P-CMD:n yksittäisillä partikkeleilla ei ole riittävää aikaa kasvaa muodostaakseen suurempia partikkeleita. Tämän vuoksi yksittäiset partikkelit ovat pienempiä ja vähemmän tiiviitä. Ne ovat ulkonäöltään nukkaisia ja niillä on pienempi keskimääräinen tiheys kuin partikkeleilla, jotka on saatu hitaammalla lämmitysnopeudella.

Riittävän hidas reaktionopeus P-CMD-tuotteen massatiheyteen n. 15-32 g/in³ (0,9 ja 2 g/cm³) SAD (Scott Apparent Density) saavutetaan, mikäli MnSO₄:n ja Na₂S₂O₈ vesipitoinen reaktioseos pidetään n. 50 °C:n alkulämpötilassa 18 tunnin ajan ja tämän jälkeen lämpötilaa nostetaan hitaasti, lähes vakionopeudella 5-10 tunnin ajan kunnes loppulämpötila n. 70-90 °C on saavutettu. Reaktioseos voidaan tämän jälkeen jättää seisomaan 1 tunnin ajaksi tähän loppulämpötilaan maksimisaannon saamiseksi, tyypillisesti n. 70 % MnSO₄:n stökiometrisestä määrästä MnO₂:ksi muutettuna. Tällä tavoin voidaan saada patterilaatuista P-CMD:tä, jonka tiheys on ver-

rattavissa tai on jopa suurempi kuin elektrolyyttisen mangaanidioksidin tiheys, joka on tyypillisesti tasolla n. 25-28 g/in³ (1,5-1,7 g/cm³) SAD (Scott Apparent Density). Yleensä P-CMD:n massatiheys välillä 15-32 g/in³ (0,9-2 g/cm³) voidaan saavuttaa kuumentamalla MnSO₄:n ja Na₂S₂O₈ vesipitoista reaktioseosta alkulämpötilasta n. 5 välillä 40-70 °C, reaktion aikana keskimäärin pienemmällä nopeudella kuin 7 °C per tunti vähintään 5 tunnin ajan, tyypillisesti noin 1-7 °C tunnissa vähintään 5 tunnin ajan.

Riittävä reaktionopeus P-CMD-tuotteen massan tiheyteen n. 8-15 g/in³ (0,5 ja 0,9 g/cm₃) SAD (Scott Apparent Density) saavutetaan, mikäli MnSO₄:n ja Na₂S₂O₈ 10 vesipitoista reaktioseosta kuunnetaan noin vakionopeudella huoneenlämpötilasta siten, että lopullinen lämpötila välillä 70-90 °C saavutetaan noin yhden tai kahden tunnin kuluttua. Reaktioseos voidaan jättää seisomaan tähän loppulämpötilaan n. yhdeksi tunniksi maksimisaannon saamiseksi, tyypillisesti n. 70 % MnSO₄:n stökiometrisestä määrästä P-CMD:ksi muutettuna. Yleensä MnO₂:n massatiheys välillä 8- 15 15 g/in³ (0,5-0,9 g/cm³) voidaan saavuttaa kuumentamalla MnSO₄:n ja Na₂S₂O₈ vesipitoista reaktioseosta reaktion aikana alkulämpötilasta noin 30-100 °C keskimäärin suuremmalla nopeudella kuin 7 °C per tunti alle 5 tunnin ajan, tyypillisesti noin 7-20 °C tunnissa enintään 5 tunnin ajan.

On todettu, että MnO₂:n stökiometristä saantoa voidaan lisätä dramaattisesti noin 20 95 %:iin lisäämällä sopivaa alkaliemästä reaktioseokseen. Reaktion edetessä emäs reagoi muodostuvan H₂SO₄:n kanssa parantaen näin reaktion kinetiikkaa ja MnO₂:n loppusaantoa. Li₂CO₃-emästä pidetään edullisena. Vaihtoehtoisia emäksiä voidaan käyttää reagoimaan H₂SO₄:n kanssa aikaansaamaan saman MnO₂-saannon lisäyksen. Tällaisiin yhdisteisiin kuuluvat Na₂CO₃, LiOH, NaOH ja MgO.

25 MnO₂-tuotteen loppukäytön ollessa litiumkennoissa on edullista lisätä reaktioseokseen saannon lisäämiseksi sellaisia yhdisteitä kuin Li₂CO₃ ja LiOH. MnO₂-tuotteen loppukäytön ollessa alkalikennoissa on edullista lisätä reaktioseokseen sellaisia yhdisteitä kuin Na₂CO₃ tai NaOH. Mikäli tällaisia yhdisteitä lisätään, tulisi niiden lisäyksen olla hidasta, ettei seoksen pH äkillisesti nouse noin pH 3:n yli.

30 Keksinnön mukainen MnO₂-reaktiotuote muodostuu erillisinä partikkeleina, joilla on pallomainen muoto ja gammakiderakenne. P-CMD:n partikkelikokoa voidaan myös säädellä muuttamalla reaktioseoksen lämmitysnopeutta. Mikäli reaktioseosta lämmitetään siten, että lämpötila nousee vakionopeudella, niin MnO₂-partikkelien kokojakauma tulee olemaan tasalaatuinen, so. yksittäisten MnO₂-partikkelien halkaisijoissa ei tule olemaan isoja eroja. Mikäli reaktioseosta lämmitetään hitaasti vakio-

35

- nopeudella esim. n. 1-7 °C vähintään 5 tuntia, MnO_2 -tuote muodostuu suhteellisen isoina, tasalaatuisina pallonmuotoisina partikkeleina kuten on aikaisemmin todettu. Mikäli reaktioseosta lämmitetään nopeasti vakionopeudella esim. välillä n. 7 °C per tunti ja 20 °C per tunti vähemmän kuin n. 5 tuntia, P-CMD-tuotteella on taipumus
- 5 muodostua suhteellisen pieninä, pallonmuotoisina partikkeleina. Mikäli reaktioseosta kuumennetaan alussa hitaasti vakiolämmitysnopeudella ja myöhemmin nopeasti vakiolämmitysnopeudella, reaktiotuote tulee sisältämään sekä suuria että pieniä MnO_2 -partikkeleita.
- Seuraavat esimerkit havainnollistavat patterilaatuisen MnO_2 :n valmistusta keksinnön mukaisella menetelmällä. Kaikki osat ovat paino-osina ellei muuta ole mainittu.
- 10

Esimerkki 1

Suuritiheyksistä gamma- MnO_2 :ta valmistetaan keksinnön mukaisella menetelmällä seuraavasti:

- 120 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:ta liuotetaan 1800 ml:aan tislattua vettä. Tämän jälkeen lisätään
- 15 selkeään vaaleanpunaiseen liuokseen stökiometrinen määrä $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:ta (169 g) reaktanttiliuoksen muodostamiseksi. Sekoittamisen aikana liuoksen lämpötilaa nostetaan noin yli 2 tunnin aikana huoneenlämpötilasta (20 °C) 50 °C:seen ja liuos pidetään lämpötilassa 50 °C yön yli (noin 18 tuntia) samalla koko ajan sekoittaen. Tämä lisää
- ytimenmuodostumisprosessia. Reaktio etenee edellä mainitun reaktion (I) mukaisesti. Selkeä vaaleanpunainen liuos muuttuu hitaasti ruskeaksi ja lopulta mustaksi kun
- 20 yhä enemmän MnO_2 :ta saostuu. Tämän 18 tunnin ajanjakson jälkeen liuosta kuumennetaan noin 50 °C:sta vakiolämmitysnopeudella noin 25 °C per tunti noin yhden tunnin ajan noin lämpötilaan 75 °C ja lämpötilaa pidetään 75 °C:ssa noin 3 tunnin ajan. Sitten liuosta kuumennetaan vakionopeudella noin 10 °C tunnissa noin yhden
- 25 tunnin ajan lämpötilaan 85 °C ja lämpötila pidetään 85 °C:ssa 1 tunnin ajan. Liuosta kuumennetaan jälleen vakionopeudella 30 °C per tunti noin puolen tunnin ajan noin lämpötilaan 100 °C ja lämpötila pidetään 100 °C:ssa noin 1 1/2 tunnin ajan, jona aikana reaktion eteneminen päättyy. Liuoksen pH on reaktion lopussa vähemmän kuin 0,5. Tämän jälkeen liuos jäähdytetään huoneenlämpötilaan (20 °C) noin yhden tun-
- 30 nin aikana. Liuos suodatetaan ja kiinteätä MnO_2 :ta huuhdellaan jatkuvasti tislattulla vedellä, kunnes suodosvirran pH on noin neutraali 7. Tuloksena saatu musta pulveri kuivataan 100 °C:ssa pintaveden poistamiseksi. P-CMD:n kokonaissaanto on 41 g tai 67 % teoreettisesta.

Tuloksena saatava tuote on patterilaatuista MnO_2 :a, josta vähintään 95 %:lla on vahvistettu röntgensädediffraktiolla olevan gammakiderakenne (mitään muuta MnO_2 :n kidemuotoa ei ole havaittu, mutta 95 % on MnO_2 :lle käytetyn röntgensädediffraktioanalyysin erotuskyvyn raja-arvo). P-CMD-tuotteella on korkea massatiheys noin 23 g/in^3 ($1,4 \text{ g/cm}^3$) SAD (Scott Apparent Density). Tätä MnO_2 -tuotetta edustava elektronimikroskooppikuva on esitetty kuvioissa 1A ja 1B. Kuviossa 1A on esitetty 199X-kertaisella suurennuksella P-CMD-partikkelien yhdenmukainen pallonmuotoinen rakenne (esim. partikkeli 10). Filamenttimaiset (esim. hiusmaiset) ulkonemat 15, jotka ulkonevat jokaisen pallonmuotoisen partikkelin pinnalta, ovat selvästi näkyvillä kuviossa 1B, joka esittää yksittäisen partikkelin 2,030X suurennuksella. Vertailun vuoksi on patterilaatuisten kaupallisten CMD (WSLi) partikkelien elektronimikroskooppikuva esitetty kuvioissa 5A ja 5B, jotka on otettu vastaavasti 202X- ja 2060X-suurennuksilla (CMD:n WSLi-tavaramerkkiä on saatavilla Sedemalta, Sadacemin alajaostolta, S.A., Terte, Belgia). Kuvioden 5A ja 5B perusteella on selvää, etteivät esitetyt partikkelit 70 edusta keksinnön mukaiselle MnO_2 -tuotteelle ominaisia filamenttimaisia ulkonemia (kuviot 1A ja 1B).

Esimerkki 2

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetaan pienemmän tiheyden omaavaa gamma- MnO_2 :ta seuraavasti:

20 P-CMD valmistetaan muuten samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 1, paitsi että lämmitysnopeus on suurempi, mikä johtaa pienempikokoisiin ja vähemmän tiiviisiin partikkeleihin. Tarkemmin sanottuna käytetään samaa valmistusmenetelmää ja -olosuhteita kuin esimerkissä 1, paitsi että liuosta kuumennetaan 50°C :sta 100°C :seen noin 17°C per tunti alle 5:ssä tunnissa, nimittäin noin 3 tunnissa. Kuvioissa 2A ja 2B on esitetty tuloksena olevan MnO_2 -tuotteen elektronimikroskooppikuvat. Kuvioissa 2A ja 2B esitetyllä tuotenäytteellä on massatiheys noin $8,7 \text{ g/in}^3$ ($0,53 \text{ g/cm}^3$) (Scott Apparent Density) ja siinä on vähintään 95 % gamma- MnO_2 :ta.

Yksittäisten partikkelien filamenttimaiset (esim. jouhimaiset) pinnan ulkonemat 20 ja 25 voidaan nähdä vastaavasti kuvioissa 2A ja 2B. Tässä esimerkissä kuvattujen kaltaisia P-CMD-partikkeleita voidaan käyttää elektrokemiallisten kennojen kato-diaktiivisena materiaalina, erityisesti alkali- ja litiumkennoissa. Mikäli sen käyttötarkoitus on litiumkennoissa, voidaan gamma- MnO_2 :ta kuumentaa lämpötilavälillä noin $300\text{--}400^\circ\text{C}$ tyypillisesti noin 6 tuntia 350°C :ssa tai 32 tuntia 300°C :ssa gamma- MnO_2 -kiderakenteen muuttamiseksi gamma-beeta-kiderakenteeksi ja MnO_2 -partikkeleihin sitoutuneen jäännöskosteuden haihduttamiseksi.

Esimerkki 3

P-CMD-tuote valmistetaan muuten samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 1, paitsi että reaktioseokseen lisätään Li_2CO_3 :a MnO_2 -saannon lisäämiseksi. Ensin liuotetaan 583 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:ta 8 litraan tislattua vettä 12 litran vetoisessa pyöreä-

5 pohjaisessa pullossa. Sitten lisätään stökiometrinen määrä $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:a (822 g) hieman vaaleanpunaiseen liuokseen. Liuosta kuumennetaan hitaalla vakionopeudella 6 tun-

10 nin aikana huoneenlämpötilasta (20 °C) 55 °C:seen. Tämän jälkeen lisätään hitaasti Li_2CO_3 :a ja liuosta pidetään 18 tunnin ajan noin 55 °C:n lämpötilassa, samalla koko ajan sekoittaen. 18 tunnin kuluttua lisätään uusi 69 g:n erä Li_2CO_3 :a ja liuosta kuu-

15 mennetaan vakionopeudella noin 6 °C per tunti, 2,5 tunnin ajan, lämpötilaan 70 °C saakka. Sitten lisätään uusi 36 g:n erä Li_2CO_3 :a ja liuosta kuumennetaan vakiono-

peudella 5 °C per tunti 2 tunnin ajan noin lämpötilaan 80 °C saakka. Tämän jälkeen liuosta kuumennetaan pienemmällä vakionopeudella, noin 3,3 °C per tunti, 3 tunnin

ajan, lämpötilaan 90 °C saakka. Liuoksen lämpötila pidetään tässä noin 18 tunnin

15 ajan ja sitten liuos jäähdytetään noin yhdessä tunnissa huoneenlämpötilaan (20 °C). P-CMD kerätään ja kuivataan esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. Vähintään 95 %:n MnO_2 -tuotteesta vahvistetaan röntgensäde-diffraktiolla olevan gamma- MnO_2 :ta. P-

CMD:n massantiheydeksi mitataan 20 g/in³ (1,2 g/cm³) (Scott Apparent Density). Tätä P-CMD-tuotetta voidaan käsitellä kuten esimerkissä 1, jolloin siitä tulee erityi-

20 sen sopivaa käytettäväksi litiumkennojen katodiaktiivisena materiaalina.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki osoittaa EMD-partikkelien käytön substraattina keksinnön mukai-

sesti valmistetun MnO_2 :n saostuksessa.

120 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liuotetaan 1,6 litraan tislattua vettä 2 l:n koelasissa samalla se-

25 koittaen. Sitten lisätään hieman vaaleanpunaiseen, selkeään liuokseen, 120 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:a ja 20 g EMD:tä (Kerr-McGeeltä).

Lämmitysmenetelmä on seuraavanlainen. Ensin koko seos kuumennetaan huoneen-

lämpötilasta (20 °C) 55 °C:seen noin 2 tunnissa ja pidetään tässä lämpötilassa 18

30 tunnin ajan samalla koko ajan sekoittaen. Tämän jälkeen koko seos kuumennetaan hitaasti vakionopeudella noin 5,5 tunnin aikana noin 75 °C:n lämpötilaan. Sitten ko-

ko seos kuumennetaan yhden tunnin aikana vakionopeudella lämpötilaan 100 °C. Sitten seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan (20 °C) noin 1 tunnin aikana.

Hybridi-MnO₂ -tuotetta huuhdotaan tislattulla vedellä kunnes se on neutraali. Sitten se suodatetaan ja kuivataan 100 °C:ssa pintaveden poistamiseksi. Hybridi-MnO₂:n kokonaissaanto on 60 g ja massatiheys 24 g/in³ (1,5 g/cm³) (Scott Apparent Density). Hybridi-MnO₂ -tuote sisältää noin 67 p-% saostunutta gamma-MnO₂:ta ja
5 33 p-% EMD:tä.

MnO₂-tuote sisältää gamma-MnO₂:ta, joka on saostunut tasaisesti yksittäisten EMD-partikkelien pinnalle muodostaen hybridi-MnO₂-tuotteen. Jokainen hybridi-MnO₂-tuotteen partikkeli säilyttää EMD-partikkelien yleisen säännöttömän muodon, mutta omaa pinnan, joka muodostuu tasaisesti jakaantuneista filamenttimaisista ulkone-
10 mista, jotka ovat luonteenomaisia gamma-MnO₂:lle, joka on valmistettu keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti. Hybridi-MnO₂-partikkeleita edustavia elektronimikroskooppikuvia on esitetty kuviossa 4A ja 4B. Vertailun vuoksi on kuvioissa 3A ja 3B elektronimikroskooppikuvat EMD-partikkeleista. Nämä kuvat näyttävät sel-
västi jokaisen EMD-partikkelin säännöttömän muodon ja tasaisen pinnan. Kuviossa
15 4A esitetään jokaisen hybridipartikkelin yleismuoto, esim. partikkeli 60 (450 kertaisella suurennuksella) muistuttaa muodoltaan EMD-partikkeleita, esim. partikkelia 50 (kuvio 3A). Kuten voidaan nähdä kuvioista 4B, jokaisen hybridi-MnO₂ -partikkelin pinnalla esiintyy kuitenkin filamenttimaisia ulkonemia, esim. ulkonemia 65, jotka ulkonevat ja peittävät tasaisesti jokaisen hybridipartikkelin pinnan. Tällaisen
20 hybridin etuna on se, että sillä on suurempi pinta-ala kuin EMD:llä, mutta silti sillä on myös suuri massatiheys. Se on myös halvempaa valmistaa kuin vastaava määrä gamma-MnO₂:ta, joka on valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä. Näin valmistettua hybridi-MnO₂:ta voidaan käyttää elektrokemiallisten kennojen katodiaktiivisena materiaalina. Mikäli se lämpökäsitellään ennen käyttöä, esim. kuten esimerk-
25 kissä 1, sitä voidaan käyttää litiumkennojen katodiaktiivisena aineena.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki havainnollistaa suuritiheyksisen P-CMD:n valmistuksen, jota voidaan käyttää erityisesti katodiaktiivisena materiaalina alkalikennoissa.

583 g MnSO₄·H₂O:ta liuotetaan 8000 ml:aan tislattua vettä, joka on 12 litran pyöreäpohjaisessa pullossa. Sitten lisätään hieman vaaleanpunaiseen, selkeään liuokseen stökiometrinen määrä Na₂S₂O₈:a (822 g). Liuos kuumennetaan huoneenlämpötilasta (20 °C) 50 °C:seen noin 2 tunnissa. Tämän jälkeen liuos kuumennetaan hitaasti 50 °C:sta 65 °C:seen 8 tunnin aikana ja sen lämpötila pidetään 18 tuntia
35 65 °C:ssa samalla koko ajan sekoittaen. Reaktio etenee aikaisemmin viitatus reaktion (I) mukaisesti. Kirkkaan vaaleanpunainen liuos muuttuu hitaasti ruskeaksi ja lo-

- pulta mustaksi, kun yhä enemmän MnO_2 :ta saostuu. Tämän 18 tunnin ajanjakson jälkeen liuos lopulta kuumennetaan hitaasti noin vakionopeudella $65\text{ }^\circ\text{C}$:sta $80\text{ }^\circ\text{C}$:seen 8 tunnin aikana. Liuos jäädytetään huoneenlämpötilaan ($20\text{ }^\circ\text{C}$) noin 1 tunnissa. Gamma- MnO_2 -tuote otetaan talteen suodattamalla lopullinen liuos ja huuhtelemalla sitä jatkuvasti tislattulla vedellä kunnes filtraatin pH on noin neutraali 7. Tuloksena oleva musta jauhe kuivataan kuten edellisissä esimerkeissä on kuvattu pintaveden poistamiseksi. Tuloksena oleva tuote on patterilaatuista MnO_2 :ta, jolla röntgensäde-diffraktio vahvistaa olevan gammakiderakenteen. MnO_2 -tuotteella on suuri massatiheys, noin 28 g/in^3 ($1,7\text{ g/cm}^3$) (Scott Apparent Density) (alkaliken-
- 5 huuhtelemalla sitä jatkuvasti tislattulla vedellä kunnes filtraatin pH on noin neutraali 7. Tuloksena oleva musta jauhe kuivataan kuten edellisissä esimerkeissä on kuvattu pintaveden poistamiseksi. Tuloksena oleva tuote on patterilaatuista MnO_2 :ta, jolla röntgensäde-diffraktio vahvistaa olevan gammakiderakenteen. MnO_2 -tuotteella on suuri massatiheys, noin 28 g/in^3 ($1,7\text{ g/cm}^3$) (Scott Apparent Density) (alkaliken-
- 10 noihin käytettävällä, keksinnön mukaisella MnO_2 -tuotteella tulisi edullisesti olla korkea SAD, edullisesti vähintään 25 g/in^3 ($1,5\text{ g/cm}^3$), jonka puolestaan on havaittu johtavan korkeaan käyttöjännitteeseen ja kapasiteettiin.

Suorituskykykokeet

Esimerkki 6

- 15 Keksinnön mukaisen P-CMD:n elektrokemiallinen suorituskyky AA-kennoissa arvioidaan. P-CMD:n suorituskyky katodiaktiivisena materiaalina AA-kennossa on esitetty kuviossa 6A verrattuna tavanomaisen EMD-katodiaktiivisen materiaalin (yhtiöltä Kerr-McGee) suorituskykyyn samantyyppisessä kennossa. On selvää, että P-CMD osoittaa hieman korkeampaa käyttöjännitettä ja suurempaa kapasiteettia
- 20 (ampeeerituntia) kuin samalle kennolle on saatavissa käyttäen EMD:tä katodimateriaalina. P-CMD-tuotteen uskotaan olevan ensimmäinen CMD, joka osoittaa parempaa suorituskykyä alkalikennoissa kuin EMD.

Esimerkki 7

- Arvioidaan P-CMD:n suorituskyky ylivuoto-alkalikennossa. Tässä kennossa käytetään tavanomaista sinkkianodia ja KOH-elektrolyyttiä sekä paperierottajaa, kuten kaupallisissa alkalikennoissa. Ylivuotokenno on muodoltaan levy, jonka läpimitta on sama kuin Duracell AA -kennossa. Ylivuotokennon suorituskykyä rajoittaa katodi, minkä vuoksi käytetään ylimäärin elektrolyyttiä ($1,5\text{ g}$) ja sinkkiä ($5,6\text{ g}$), jotta voitaisiin arvioida MnO_2 -tuotteen ($0,17\text{ g}$) sisäinen suorituskyky katodiaktiivisena
- 25 aineena. Ylivuotokenno valmistetaan kaatamalla tyhjän AA-kokoisen, nikkelipäällystettyyn ruostumattomaan teräsrasian pohjalle ensin seos, jossa on MnO_2 -pulveria, grafiittia ja KOH:ta ($60\text{ p-}\%\text{ MnO}_2$, $34,5\text{ p-}\%\text{ grafiittia}$ ja $5,5\text{ p-}\%\text{ KOH:ta}$). Rasia on avoin toisesta päästään ja suljettu toisesta. MnO_2 -pulveri tiivistetään tämän jälkeen levyn muotoon. MnO_2 -levyn päälle asetetaan sitten paperierottaja. Erottaja
- 30

täytetään tämän jälkeen KOH-elektrolyytillä ja rasian lopputilavuus täytetään sinkkilietteellä. Rasian avoin pääty peitetään ruostumattomasta teräksestä olevalla kannella. Kansi on sähköisessä kontaktissa lietteeseen naulalla, joka tunkeutuu kannen läpi lietteeseen.

- 5 Ylivuotokennot (flooded cells) valmistetaan muuten kuten edellä on kuvattu paitsi, että toinen niistä sisältää P-CMD:tä katodimateriaalina ja toinen tavanomaista patterilaatuista EMD:tä (Kerr-McGee Co.) katodimateriaalina. Näiden kahden kennon suorituskykyä verrataan ottovirralla $0,3 \text{ milliampeeria/cm}^2$ ja tulokset on esitetty kuviossa 6B. Kuviossa 6B esitetyistä jänniteprofiileista voidaan havaita, että ylivuotoalkaalikennon, jossa on käytetty P-CMD:tä, suorituskyky on ylivoimainen verrattuna sellaiseen, jossa on käytetty EMD:tä.

Esimerkki 8

Esimerkissä 3 kuvatulla tavalla valmistettu P-CMD-tuote kuumennetaan noin 350°C :seen 6 tunnin ajaksi gamma- MnO_2 :n muuttamiseksi gamma-beeta-faasiksi.

- 15 Kolikon muotoinen kenno valmistetaan käyttäen katodiaktiivisena materiaalina seosta, joka on valmistettu sekoittamalla MnO_2 :ta, grafiittia ja polytetrafluorietyleenisitojaa massasuhteessa 6:3:1. Katodiseos tiivistetään painesulattamalla se ruostumattomasta teräksestä olevan verkon päälle ja pistehitsaamalla tämä teräskalvon päälle, joka muodostaa positiivisen elektrodin. Katodimateriaalin sisältävä positiivinen
- 20 elektrodi upotetaan tavanomaiseen litiumsuolaelektrolyyttiin, joka koostuu litiumheksafluorifosfaatista (LiPF_6), joka on liuotettu orgaanisiin liuottimiin (propyleenikarbonaatti ja dimetoksietaani). Voidaan myös käyttää muita tavanomaisia litiumsuolaelektrolyyttejä kuten litiumperkloraattia ja sellaisia orgaanisia liuottimia kuten propyleenikarbonaattia, etyleenikarbonaattia, dimetoksietaania ja näiden seoksia.
- 25 Negatiivinen elektrodi muodostetaan painesulattamalla litiumalusta ruostumattomasta teräksestä olevalle verkolle, mikä puolestaan pistehitsataan teräskalvolle. Litiumalustan päällä käytetään ei-kudotusta verasta olevaa erotinta. Positiivinen elektrodi asetetaan negatiivisen elektrodin päälle siten, että niiden välissä on erotin. Asentaminen suoritetaan argonilla täytetyssä kuivassa kammiossa. Koko kokoonpano täytetään nestemäisellä elektolyytillä ja suljetaan tämän jälkeen kääntämällä kennon reuna.
- 30

Kahden edellä mainitulla tavalla valmistetun kolikon muotoisen kennon varaus puretaan $1,2 \text{ volttiin}$ vakio-ottovirroilla $0,17$ ja $1 \text{ milliampeeria/cm}^2$. Saadut jänniteprofiilit tällaisille kennoille, joissa on käytetty P-CMD:tä, on esitetty vastaavasti kuvi-

oissa 7A ja 7B, 0,17 ja 1 milliampeerin ottovirroille. Kummassakin kuviossa esitetään myös vertailevat jänniteprofiilit muuten samanlaisille kennoille ja samoilla ottovirroilla, paitsi että niissä on käytetty tavanomaista EMD:tä katodiaktiivisena aineena (Kerr-McGee Co:lta), joka on lämpökäsitelty ja painesulattettu litiumkennoissa käytettäväksi. Kuten näistä kuvioista voidaan havaita, P-CMD:llä on suurempi kapasiteetti (milliampeeria $\cdot$ h/g) kuin EMD:llä. P-CMD:n kapasiteettiparannus EMD:hen nähden, ottovirroilla 0,17 ja 1 milliampeeri/cm², on vastaavasti noin 20 % ja 28 %. Näin P-CMD osoittaa suorituskyvyn paranemista EMD:hen nähden litiumkennoissa, erityisesti korkeammilla virranarvoilla.

10 Esimerkki 9

Suoritetaan samat kokeet kuin esimerkissä 8 käyttäen samanlaisia yhteenliitettyjä litiumkennokokoonpanoja kuin edellä on kuvattu, kuitenkin sillä poikkeuksella, että P-CMD:n suorituskkyä verrataan CMD:n vastaavaan. Valittu CMD on kaupallisesti Sedemalta saatavilla oleva CMD, joka on tarkoitettu käytettäväksi erityisesti litiumkennossa.

Kaksi kolikon muotoista litiumkennoa valmistetaan kuten on kuvattu esimerkissä 8, kuitenkin sillä poikkeuksella, että toinen kennoista sisältää Sedema-CMD:tä ja toinen P-CMD:tä katodiaktiivisena materiaalina. Näiden kahden kennon jänniteprofiilit ottovirroilla 0,17 ja 1,0 milliampeeria/cm² on havainnollistettu vastaavasti kuvioissa 8A ja 8B. Kuten näistä kuvioista voidaan havaita, on P-CMD:llä merkittävästi suurempi kapasiteetti (milliampeeria $\cdot$ h/g) kuin Sedema-CMD:llä kokeilluilla ottovirroilla.

Vaikka käsillä oleva keksintöä on kuvattu esitetyillä spesifisillä toteutusmuodoilla, on huomattava, että muunnelmat ovat mahdollisia keksinnön piirissä. Tämän vuoksi keksintöä ei ole tarkoitettu rajoitettavan tiettyihin toteutusmuotoihin vaan se on pikemminkin määritelty vaatimuksilla ja niille ekvivalenteilla ratkaisuilla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paristolaatuisen gamma-mangaanidioksidin valmistamiseksi, joka gamma-mangaanidioksidi koostuu partikkeleista, **tunnettu** siitä, että partikkeleilla on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat säteittäisesti mainittujen partikkeleiden pinnoilta, ja että mainittu menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:
- 5 a) MnSO_4 :n ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:n annetaan reagoida liuoksessa reaktiotuoteseoksen muodostamiseksi, joka sisältää gamma- MnO_2 -sakan, mutta ei sisällä MnSO_4 :n ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:n seoksia tai liuoksia sinkkisulfaattia käsittävässä liuoksessa;
- b) gamma- MnO_2 -sakka poistetaan mainitusta reaktiotuoteseoksesta; ja
- 10 c) kuivataan mainittu sakka.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että filamenttimaiset ulkonemat voidaan nähdä n. 200-2000 kertaisilla suurennuksilla todellisesta koosta.
3. Hybridi- MnO_2 -materiaali, **tunnettu** siitä, että se koostuu gamma- MnO_2 :sta, joka on saostunut elektrolyyttisen mangaanidioksidin (EMD) pinnalle, jolloin mainitussa gamma- MnO_2 -materiaalissa on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat ulospäin mainittujen partikkelien pinnalta, jolloin mainitut ulkonemat voidaan nähdä todellisen koon n. 200-2000-kertaisilla suurennuksilla.
- 15 4. Hybridi- MnO_2 -materiaali, **tunnettu** siitä, että se koostuu gamma- MnO_2 :sta, joka on saostunut hiilimateriaalin pinnalle, joka on valittu ryhmästä grafiitti ja hiili-musta, jolloin mainitussa gamma- MnO_2 -materiaalissa on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat säteittäisesti ulospäin mainittujen partikkelien pinnalta, jolloin mainitut ulkonemat voidaan nähdä todellisen koon n. 200-2000-kertaisilla suurennuksilla.
- 20 5. Hybridi- MnO_2 -materiaali, **tunnettu** siitä, että se koostuu gamma- MnO_2 :sta, joka on saostunut jonkin muun materiaalin pinnalle, jolloin mainitussa gamma- MnO_2 -materiaalissa on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat säteittäisesti ulospäin mainitun materiaalin pinnalta, jolloin mainitut filamenttimaiset ulkonemat voidaan nähdä todellisen koon n. 200-2000-kertaisilla suurennuksilla.
- 25 6. Elektrokemiallinen kenno, jossa on MnO_2 :ta katodiaktiivisena materiaalina mainitussa kennossa, **tunnettu** siitä, että ainakin 95 % mainitusta MnO_2 -materiaalista
- 30

koostuu gamma-MnO₂-partikkeleista, jolloin mainituilla gamma-MnO₂-partikkeleilla on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat säteittäisesti ulospäin mainittujen partikkelien pinnalta, jolloin mainitut filamenttimaiset ulkonemat voidaan nähdä todellisen koon n. 200-2000-kertaisilla suurennuksilla.

- 5 7. Elektrokemiallinen kenno, jossa on MnO₂:ta katodiaktiivisena materiaalina mainitussa kennossa, **tunnettu** siitä, että mainitussa elektrokemiallisessa kennossa on anodi, joka koostuu litiumista ja edelleen tunnettu siitä, että mainittu MnO₂-materiaali koostuu MnO₂-partikkeleista, joilla on filamenttimaisia ulkonemia, jotka ulkonevat säteittäisesti mainittujen partikkelien pinnalta, jolloin mainitut filamenttimaiset ulkonemat voidaan nähdä todellisen koon n. 200-2000-kertaisilla suurennuksilla.
- 10 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen elektrokemiallinen kenno, **tunnettu** siitä, että gamma-MnO₂-partikkelit, joissa on ulkonemat, ovat saostuneet elektrolyyttisen MnO₂:n tai hiilen partikkeleille.
- 15 9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen elektrokemiallinen kenno, **tunnettu** siitä, että filamenttimaiset ulkonemat ovat oleellisesti tasaisesti jakaantuneita mainittujen partikkeleiden pinnalla ja filamenttimaisilla ulkonemilla on pituus-leveys-suhde noin 2:1-20:1.

Patentkrav

- 20 1. Förfarande för tillverkning av gamma-mangandioxid av batterikvalitet, bestående av partiklar, **kännetecknat** av att partiklar har filamentliknande utsprång som strålar ut utåt från ytan av partiklarna, vilket förfarande innefattar följande steg:
- 25 a) MnSO₄ och Na₂S₂O₈ omsättes i en lösning för att producera en reaktionsproduktblandning som innehåller en utfällning av gamma-MnO₂, men som exkluderar blandningar eller lösningar av MnO₄ och Na₂S₂O₈ i en zinksulfatbärande lösning;
- b) att gamma-MnO₂-utfällningen avlägsnas från reaktionsproduktblandningen;
- c) att utfällningen torkas.
- 30 2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att de filamentliknande utsprången är synliga vid en förstoring mellan ungefär 200 och 2000 gånger den faktiska storleken.

3. Hybridmaterial av MnO_2 , **kännetecknat** av att det innefattar gamma- MnO_2 avsatt på ytan av elektrolytisk mangandioxid (EMD), där gamma- MnO_2 materialet har filamentliknande utsprång som strålar ut utåt från dess yta, varvid utsprången är synliga vid en förstoring mellan ungefär 200 och 2000 gånger faktisk storlek.
- 5 4. Hybridmaterial av MnO_2 , **kännetecknat** av att det innefattar gamma- MnO_2 avsatt på ytan av ett kolmaterial valt ur en grupp som består av grafit och kimrök, där gamma- MnO_2 -materialet har filamentliknande utsprång som strålar ut utåt från dess yta, varvid utsprången är synliga vid en förstoring mellan ungefär 200 och 2000 gånger faktisk storlek.
- 10 5. Hybridmaterial av MnO_2 , **kännetecknat** av att det innefattar gamma- MnO_2 avsatt på ytan av ett något annat material, där gamma- MnO_2 -materialet har filamentliknande utsprång som strålar ut utåt från dess yta, varvid utsprången är synliga vid en förstoring mellan ungefär 200 och 2000 gånger faktisk storlek.
- 15 6. Elektrokemisk cell som har ett katodaktivt material baserat på MnO_2 i nämnda cell, **kännetecknad** av att åtminstone 95 % av nämnda MnO_2 innefattar gamma- MnO_2 -partiklar som har filamentliknande utsprång som strålar ut utåt från dess yta, varvid utsprången är synliga vid en förstoring mellan ungefär 200 och 2000 gånger faktisk storlek.
- 20 7. Elektrokemisk cell som har MnO_2 som katodaktivt material i nämnda cell, **kännetecknad** av att i nämnda elektrokemiska cell finns en anod som består av litium, vidare kännetecknad av att nämnda MnO_2 -material består av MnO_2 -partiklar som har filamentliknande utsprång som strålar ut utåt från nämnda partiklars yta, varvid nämnda filamentliknande utsprång är synliga vid en förstoring mellan ungefär 200 och 2000 gånger faktisk storlek.
- 25 8. Elektrokemiska cell enligt patentkrav 7, **kännetecknad** av att gamma- MnO_2 -partiklar med utsprången har utfällt på partiklar av elektrolytisk MnO_2 eller på kolpartiklar.
- 30 9. Elektrokemisk cell enligt patentkrav 7, **kännetecknad** av att de filamentliknande utsprången är väsentligen likformigt fördelade över ytan av nämnda partiklar, och att de filamentliknande utsprången har ett förhållande mellan längd och vidd som uppgår till mellan ungefär 2:1 och 20:1.

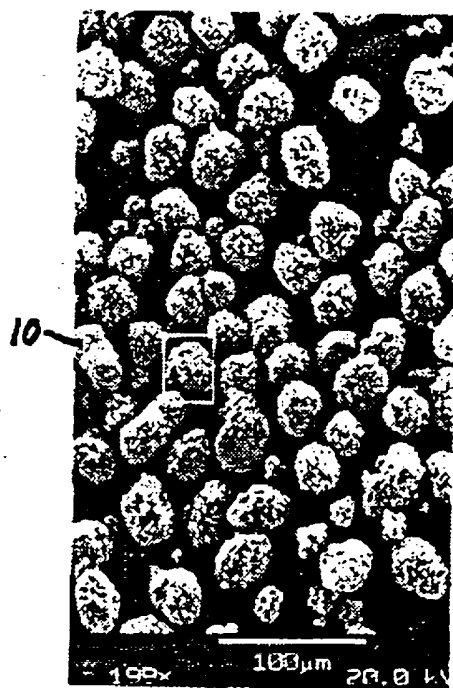


FIG. 1A

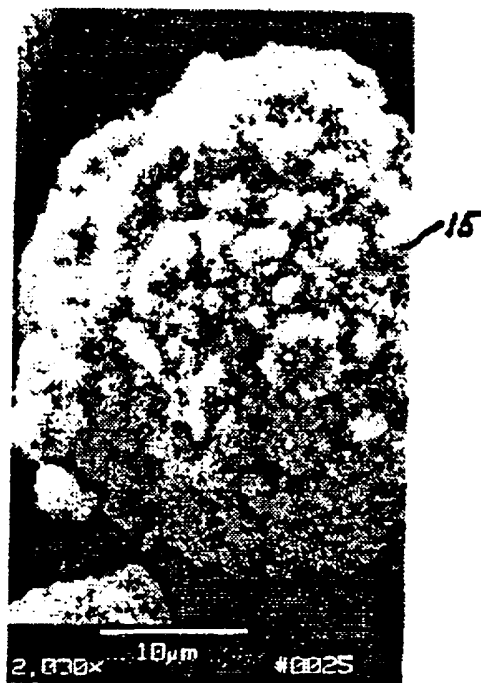


FIG. 1B

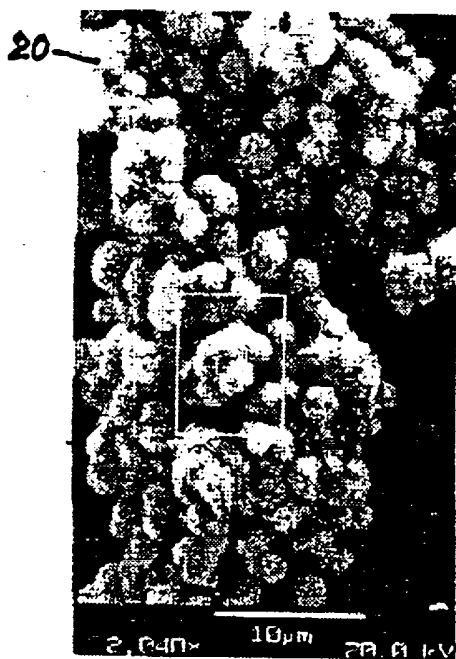


FIG. 2A

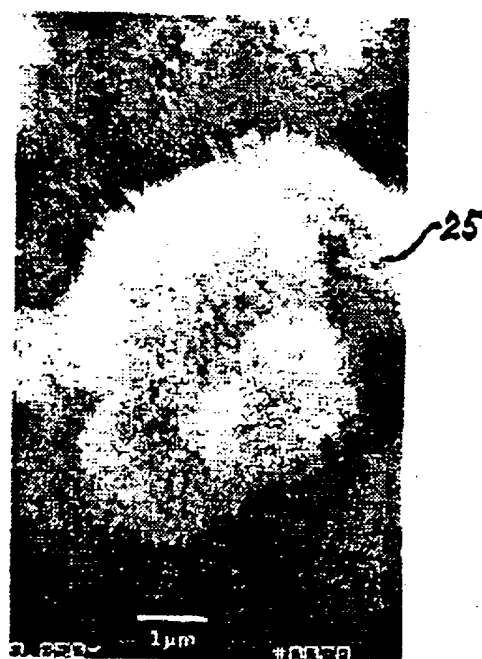


FIG. 2B



FIG.3A

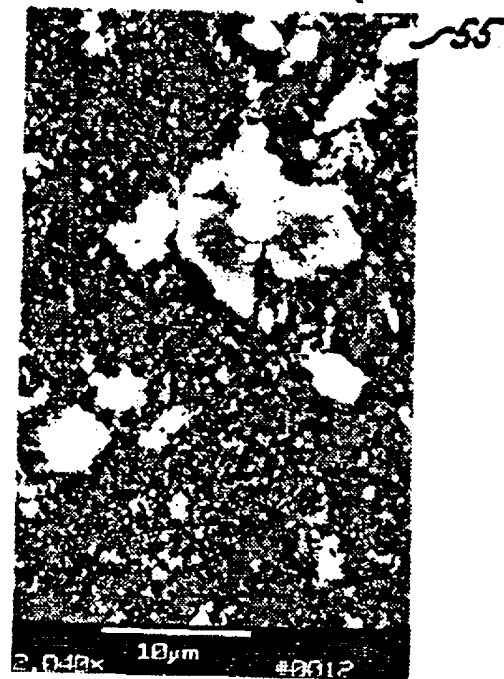


FIG.3B

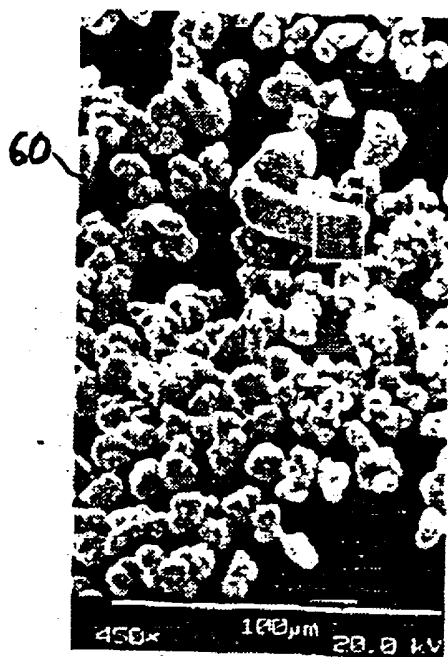


FIG.4A

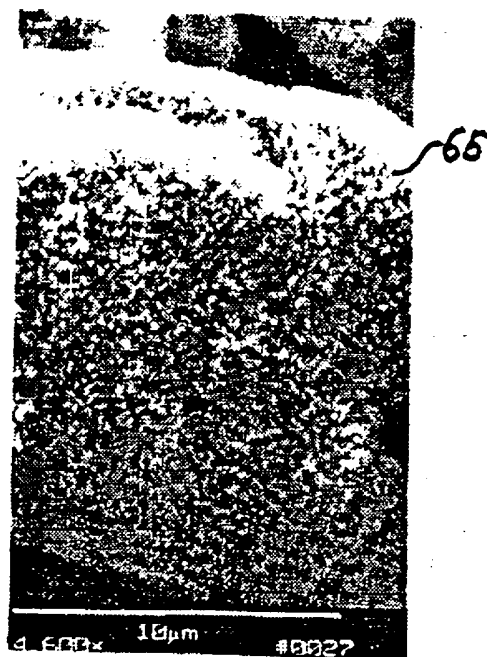


FIG.4B

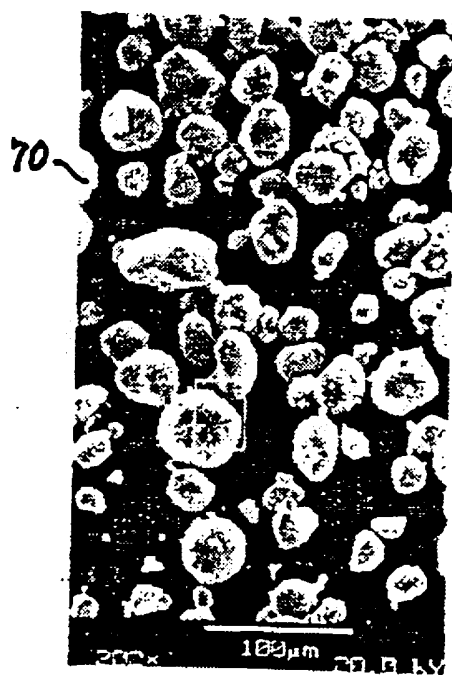


FIG. 5A



FIG. 5B

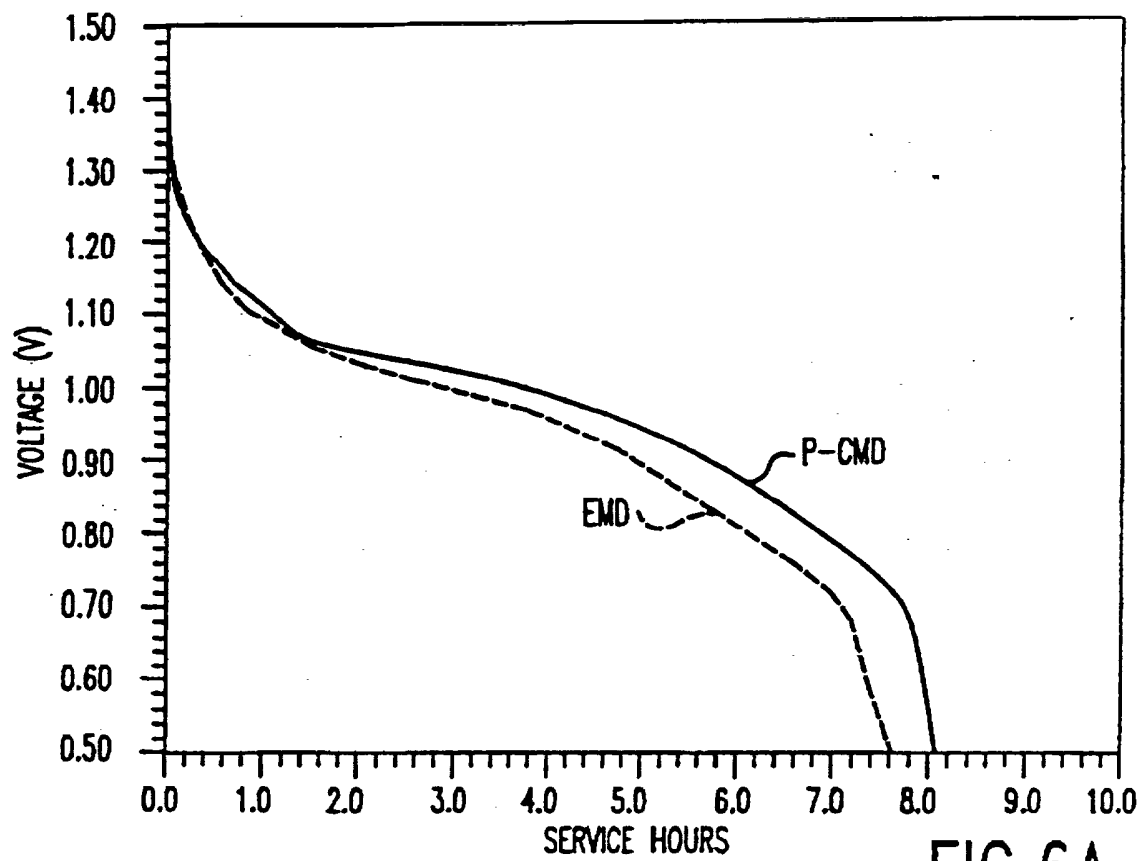


FIG.6A

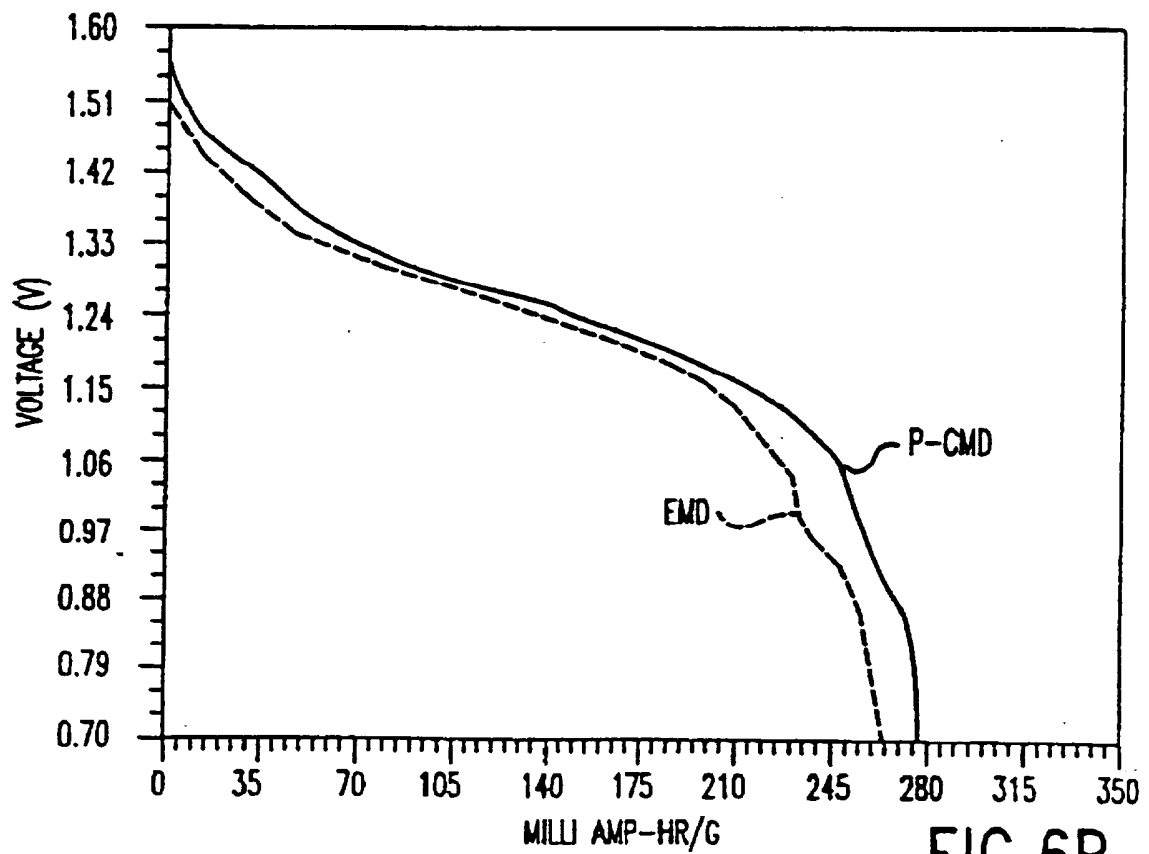


FIG.6B

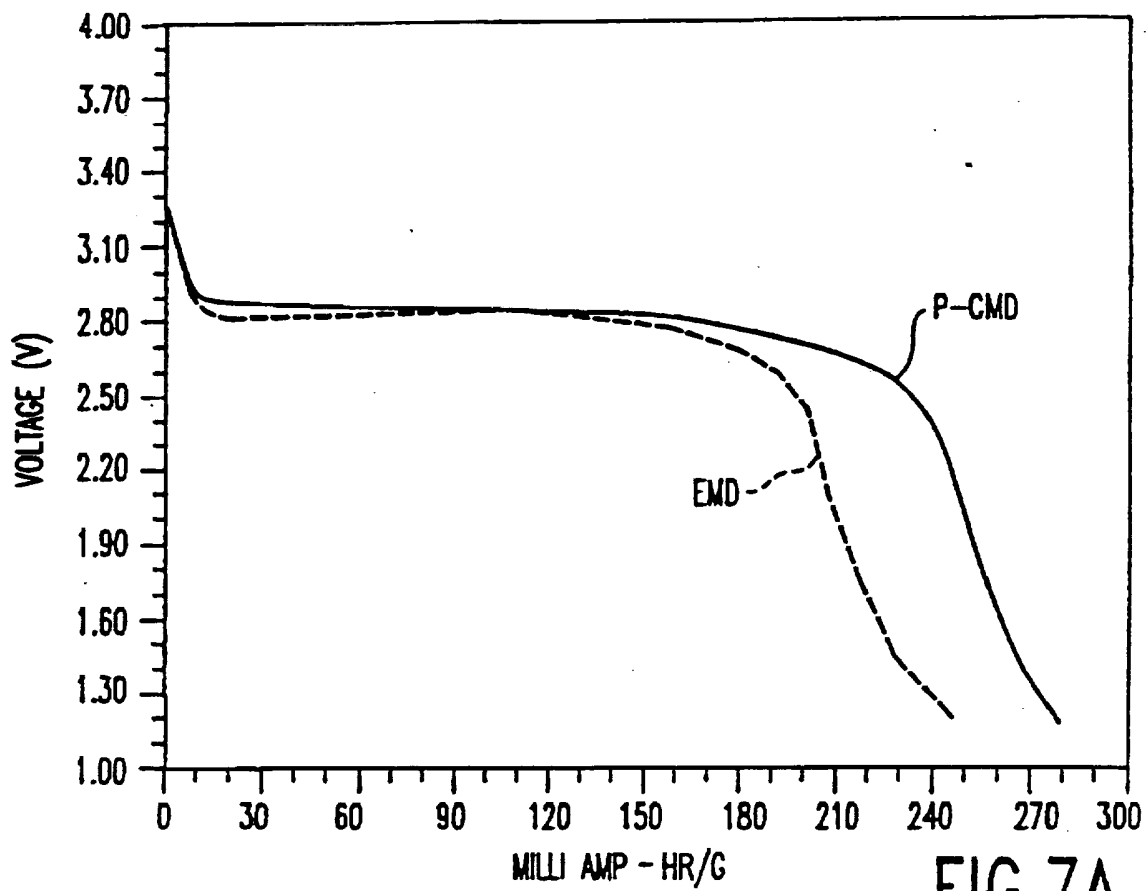


FIG. 7A

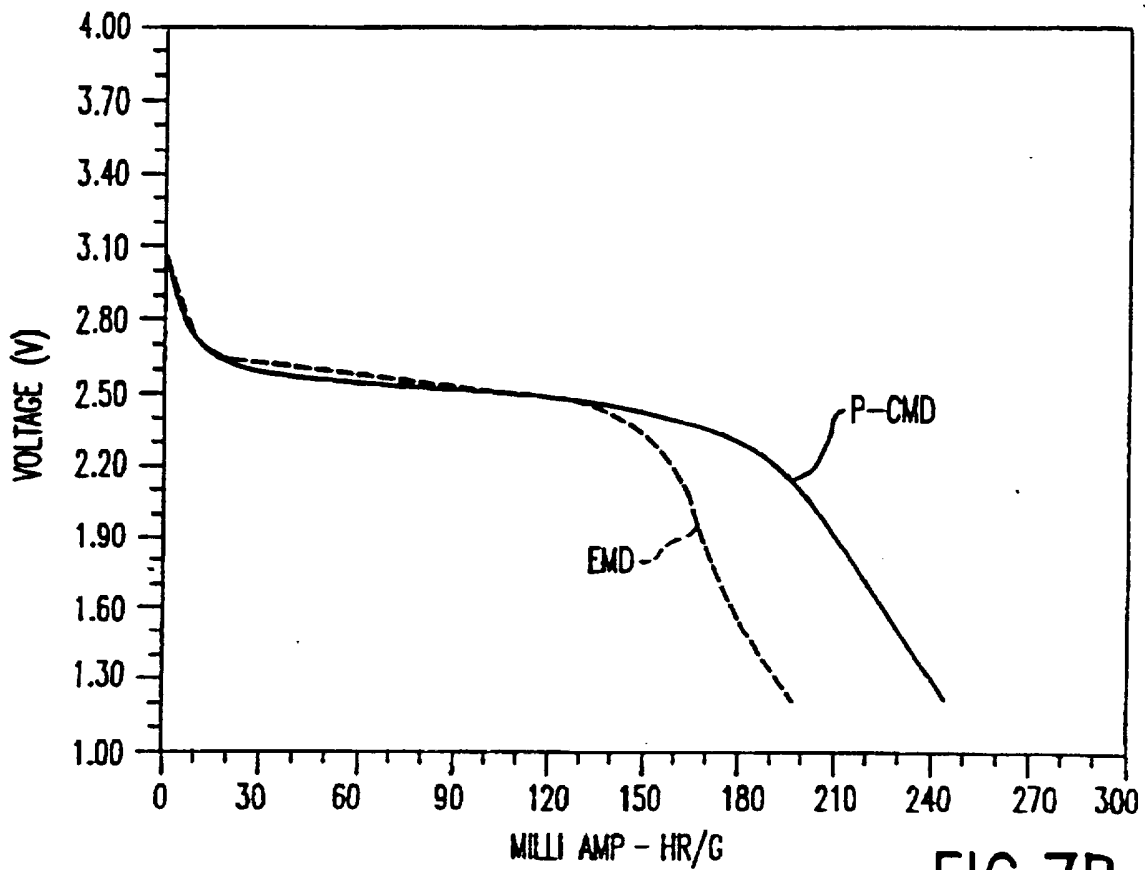


FIG. 7B

105180

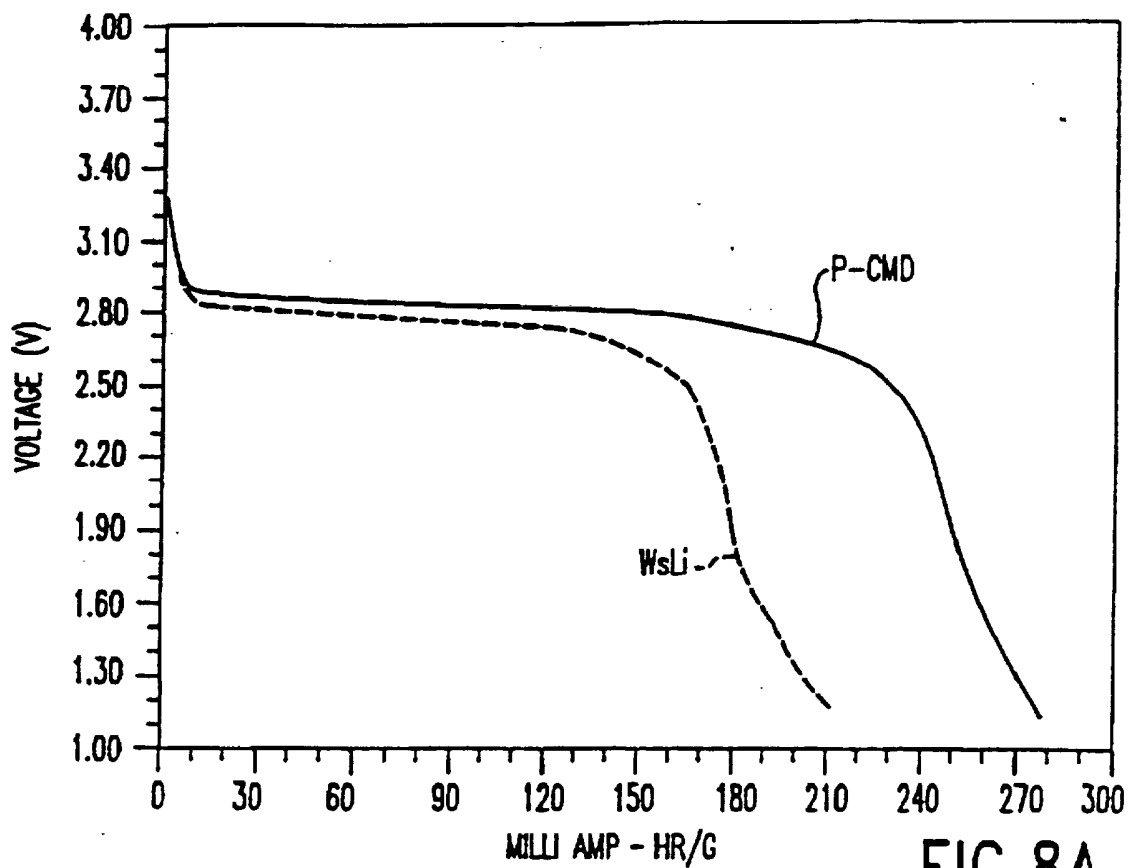


FIG.8A

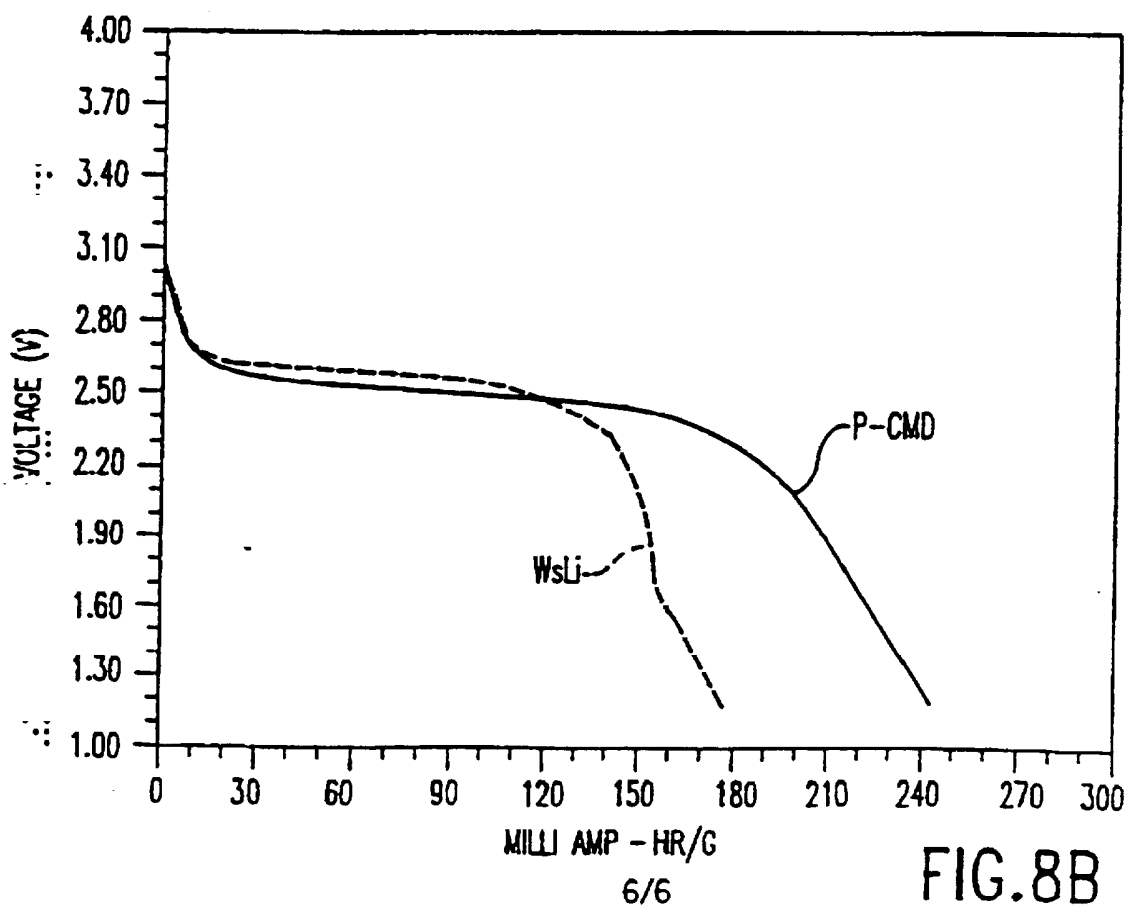


FIG.8B