



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 933 A5

4(51) C 25 B 1/00
C 01 G 45/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 B / 312 672 1
(31) P3703616.5(22) 04.02.88
(32) 06.02.87(44) 16.08.89
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Preisler, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Holzem, Johannes; Mietens, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Nolte, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) Hoechst AG, Frankfurt (M.) 80, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Elektrolytmangandioxid

(55) Elektromangandioxid, flockige Keime, Manganoxidhydrat, dispergieren, Mangansulfatlösung, Natronlauge, pH-Wert

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektrolytmangandioxid, wobei man im Elektrolyten flockige Keime eines Manganoxidhydrates dispergiert. Diese Keime werden zusammen mit der Mangansulfatlösung dem Elektrolyten in der Zelle zugeführt. Zur Erzeugung der Keime wird der Mangansulfatlösung Natronlauge bis zu einem pH-Wert von mindestens 7,8 zugesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Mangandioxid auf elektrolytischen Wege mit Hilfe von Titananoden in einer Zelle, die eine schwefelsaure Lösung von Mangansulfat als Elektrolyten enthält, dessen Konzentrationen an Mangansulfat und Schwefelsäure konstant gehalten werden, indem man kontinuierlich einen Volumenanteil des verbrauchten Elektrolyten abzieht und durch Zuführung eines entsprechenden Volumens frischer Mangansulfatlösung ersetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man in dieser Mangansulfatlösung flockige Keime eines Manganoxidhydrates erzeugt und diese Keime zusammen mit der Mangansulfatlösung dem Elektrolyten in der Zelle zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung der Keime der Mangansulfatlösung Natronlauge bis zu einem pH-Wert von mindestens 7,8 zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig mit der Zugabe der Natronlauge oder im Anschluß daran Sauerstoff oder Luft in die Mangansulfatlösung einleitet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nur in einem Teil der Mangansulfatlösung, die der Zelle zwecks Konstanthaltung der Mangankonzentration zugeführt wird, flockige Keime von Mangandioxidhydrat erzeugt, indem man von der Mangansulfatlösung einen Teilstrom mit einer Menge von Mangansulfat abzweigt, wie sie zur Flockenbildung benötigt wird, dann mit Natronlauge auf pH 11,5–12,5 einstellt und Luft hindurchleitet, bevor man die entstandene Aufschlammung von flockigen Keimen der Mangansulfatlösung wieder zufügt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Mangansulfatlösung in ausreichenden Mengen Natriumhypochlorid zusetzt zur Bildung von $MnO_x \cdot nH_2O$, wobei $x = 1,8-1,9$ und $n = < 1$ ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Mangansulfatlösung Natronlauge und Wasserstoffperoxid in ausreichenden Mengen zusetzt zur Bildung von $MnO_x \cdot nH_2O$, wobei $x = 1,8-1,9$ und $n = < 1$ ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mangansulfatlösung, welche die Manganoxidhydratkeime enthält, in der Menge dem Elektrolyten in der Zelle zuführt, daß sich im Elektrolyten eine Keimkonzentration von 10 bis 200 mg/l einstellt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mangansulfatlösung in der Menge dem Elektrolyten zuführt, daß sich im Elektrolyten eine Keimkonzentration von 30 bis 60 mg/l einstellt.

Hierzu 3 Seiten Tabellen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mangandioxid auf elektrochemischen Weg (EMD) mit Hilfe von Titananoden in einer Zelle, die eine schwefelsaure Lösung von Mangansulfat als Elektrolyten enthält, dessen Konzentrationen an Mangansulfat und Schwefelsäure konstant gehalten werden, indem man kontinuierlich einen Volumenanteil des verbrauchten Elektrolyten abzieht und durch Zuführung eines entsprechenden Volumens frischer Mangansulfatlösung ersetzt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In modernen Elektrolyseverfahren wird EMD auf Graphit- oder Titananoden abgeschieden, wobei Titananoden den Vorzug haben, daß sie viele Jahre lang verwendet werden können, während die Lebensdauer von Graphit von dessen Qualität abhängt und im allgemeinen nur etwa 1 Jahr beträgt. Titananoden neigen jedoch zur Ausbildung einer den Stromdurchgang behindernden Oxidschicht auf ihrer Oberfläche. Sie wird in manganfreien wäßrigen Lösungen — wie allgemein bekannt — bereits bei sehr niedrigen Stromdichten ($< 1 A \cdot m^{-2}$) verstärkt gebildet, während sie in manganhaltigen Elektrolyten retardiert wird, wenn die Elektrolysebedingungen die Bildung einer zusammenhängenden, dichten Mangandioxidschicht erlauben. Dies ist bei hohen Temperaturen, niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen und relativ niedrigen Stromdichten der Fall (vgl. Chemie-Ingenieur-Technik, 49347 [1977]).

Bei höheren Stromdichten und Temperaturen $< 95^\circ C$ nimmt die Tendenz zur Ausbildung einer Passivschicht in der Phasengrenze Titan/Mangandioxid jedoch zu, weswegen die Elektrolyse bei konstantem Strom dann nur mit erhöhter und ständig steigender Klemmenspannung fortgeführt werden kann.

Einen besonders starken Einfluß nehmen Temperaturen, Stromdichte und Schwefelsäurekonzentrationen dann, wenn sie die Bildung fehlerhafter Abscheidungen von Mangandioxid verursachen. Aufgrund von inneren Spannungen reißt der EMD-Belag auf der Anode an verschiedenen Stellen auf und ermöglicht dem Elektrolyten, in die Phasengrenze Titan/EMD einzudringen, dort Sauerstoff zu entwickeln und damit das Wachstum einer TiO_2 -Schicht zu verstärken. Aus diesem Grunde ist die Erscheinung von Rißbildungen, Aufbruch und Abhebung von Schollen von der Titananodenoberfläche besonders unerwünscht, zumal die Erfahrung lehrt, daß sich in solchen Fehlerstellen ein Mangandioxidschlamm bildet, der die β - MnO_2 -Struktur hat und zum Einsatz in Hochleistungsprimärzellen ungeeignet ist.

Feiner sind Abblätterungen und Aufbrüche auch deswegen unerwünscht, weil abgeblätterte Schollen oft zwischen Anode und Kathode hängenbleiben und das Herausziehen der Anoden am Ende der Elektrolyseperiode erschweren und oft Schäden an den Kathoden verursachen. Außerdem kann alles von der Anode herabgefallene Material nicht mehr im Fertigungsprozeß für EMD gebraucht werden, da es den Reinheitsanforderungen, die sehr hoch sind, nicht mehr entspricht.

Es besteht daher von seiten eines störungsfreien Betriebs ein erhebliches Bedürfnis nach guten, fehlerarmen EMD-Belägen auf den Anoden, wobei die Wirtschaftlichkeit von eventuellen Maßnahmen beachtet werden muß.

Naheliegende Maßnahmen wie eine Temperaturerhöhung des Elektrolyten oder eine Verminderung der Stromdichte und/oder der Schwefelsäurekonzentration haben natürliche (Siedepunkte des Elektrolyten) oder technische (mehr Regenerativolumen bei niedrigerer Schwefelsäurekonzentration) oder ökonomische Grenzen (Unwirtschaftlichkeit einer Anlage bei Verminderung der Produktionsleistung).

Unter diesem Aspekt gewann eine bereits früher gemachte Beobachtung eine große Bedeutung, als für ein Phänomen, daß bereits seit langem bekannt war, eine Erklärung gefunden werden konnte.

Die üblichen EMD-Abscheidungen haben im allgemeinen eine Stärke von 1-1,5 cm, besitzen eine glatte Oberfläche und zeigen einen glasartigen Bruch. Bei einem Schlag auf eine solche Schicht zersplittern sie leicht in viele unregelmäßige Teile.

Röntgenographisch findet man, daß sie aus MnO_2 bestehen, eine Modifikation, wie sie von de Wolff, Visser, Giovanoli und Brütsch (Chimica 32, 257/259 [1978]) beschrieben wurde. In Laboratoriumszellen mit kleinen Abmessungen ist dies die Abscheidungsform, welche in hohem Maß zu den oben beschriebenen Fehlerbildungen neigt.

Auf größerformatigen technischen Anoden findet man häufig noch eine andere Abscheidungsform, die wir REMD nennen, weil sie eine rauhe — an eine Rasper erinnernde — Oberflächenstruktur besitzt. Sie bildet sich meist im unteren Viertel einer Anode und zieht sich an den Kanten auch etwas höher hinaus. Insgesamt kann man abschätzen, daß schwankend von Elektrolyse zu Elektrolyse etwa $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ einer Anode mit REMD bedeckt sein kann, was auch von der Anodengröße abhängt.

In seinen Eigenschaften zeigt der REMD zudem wichtige Unterschiede zum konventionellen EMD:

1. Es gibt niemals Aufbrüche mit Schlamm Bildung,
2. niemals Abplatzungen,
3. REMD hat keine glasartigen, sondern einen körnigen Bruch,
4. REMD splittet nicht so leicht bei Schlag mit dem Hammer, das Material ist sehr viel bruchfester.

Da die batterietechnische Eignung von REMD in Alkalimanganzellen derjenigen des glasartigen EMD im wesentlichen entspricht, konnte eine Lösung der oben genannten Schwierigkeiten darin bestehen, daß man die REMD-Form nicht nur auf einem Teil der Anode, sondern auf der ganzen Anodenfläche erzeugt.

Es ist bereits ein Mangandioxid-Elektrolyseverfahren bekannt, in dem dem Elektrolyten Partikel einer Manganverbindung zugesetzt werden (Japan Metals & Chemicals Corp., DE-A-3046913). Damit wird auf eine noch nicht geklärte Weise bewirkt, daß die Stromdichte bei der Elektrolyse erhöht werden kann. Nach dieser bekannten Arbeitsweise werden dem Elektrolyten Mangandioxidteilchen beige mischt, die jedoch besonders gemahlen werden müssen, um eine Feinheit von weniger als $44 \mu\text{m}$ Teilchendurchmesser zu erhalten. Auch dann noch haben diese festen, pulverförmigen Teilchen, die dem Elektrolyten in Form eines Schlammes zugemischt werden, eine starke Neigung zu Sedimentieren und verteilen sich in der Tiefenrichtung einer Elektrolysezelle mit einem ausgeprägten Gradienten. Um Teilchen einer geeigneten Größe zu erhalten, werden die gemahlene Oxide des Mangans mit Elektrolyt aufgeschlämmt, nach kurzer Verweilzeit die noch schwebenden Teilchen in die Zelle befördert und die sedimentierten Teilchen erneut einer Naßmahlung in einer Aluminiumoxidmühle unterworfen. Eine zusätzliche Behandlung mit Ultraschall soll die Schwebefähigkeit verbessern.

Versuche, nach diesem bekannten Verfahren auf der gesamten Anodenoberfläche einer technischen Zelle einen Niederschlag von REMD zu erzeugen, schlugen fehl. Dabei wurden als Schwebeteilchen feingemahlener Elektrolytbraunstein (Korngröße $30 \mu\text{m}$, mittlerer Durchmesser $\approx 15 \mu$) eingesetzt und etwa $0,3 \text{ g/l}$ MnO_2 eingespeist, was einer Menge von etwa 200 mg/l Mn^{4+} entspricht. Diese Maßnahme erwies sich jedoch als ungeeignet, den REMD-Typ mit rauher Oberfläche auf einem größeren Flächenanteil der Anode zu erzeugen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik weitgehend zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Elektrolytmangandioxid zur Verfügung zu stellen. Dagegen wurde überraschend gefunden, daß sich das gewünschte Ziel leicht erreichen läßt, wenn man in der frischen Mangansulfatlösung flockige Keime eines Manganoxidhydrates erzeugt und diese Keime zusammen mit dieser Mangansulfatlösung dem Elektrolyten in der Zelle zuführt. Beispielsweise gelingt die Erzeugung der Keime, wenn man der Mangansulfatlösung Natronlauge in einer solchen Menge zusetzt, daß Manganhydroxid gebildet wird, dies ist bei pH-Werten von mindestens 7,8 der Fall.

Leitet man danach oder vorteilhafterweise gleichzeitig mit der Zugabe der Natronlauge Sauerstoff oder Luft, insbesondere in feiner Verteilung in die Mangansulfatlösung ein, entstehen aus den Manganhydroxidflocken durch Oxidation höheroxidierte Manganoxidhydrate, z. B. $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mit $n < 1$).

Andere Wege der Keimbildung bestehen darin, daß man der Mangansulfatlösung ein Oxidationsmittel, wie Natriumhypochlorid allein oder Wasserstoffperoxid mit einer äquivalenten Menge Natronlauge zusetzt, wobei Manganoxidhydratflocken $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mit $x \sim 1,8-1,9$ und $n < 1$) entstehen.

Es ist empfehlenswert, die Mangansulfatlösung, welche die Manganoxihydrat-Keime enthält, in der Menge dem Elektrolyten in der Zelle zuzuführen, daß sich im Elektrolyten eine Keimkonzentration von 10–200 mg/l, vorzugsweise von 30–60 mg/l einstellt. Die Keimkonzentration bestimmt man analytisch, in dem man an zahlreichen Stellen des Elektrolytbehälters Flüssigkeitsproben entnimmt und auf ihren Gehalt an 4wertigem Mangan untersucht, der ja durch die Anwesenheit der Keimbildner entsteht, weil diese Mangan in höherer als der zweiwertigen Form enthalten. Die analytische Bestimmung wurde durch Umsetzung einer Lösungsprobe mit einer bekannten Menge arseniger Säure durchgeführt, worin der Überschuß der arsenigen Säure mit einer Standard-Ce(IV)sulfatlösung zurücktitriert wurde (diese Methode ist allgemein bekannt zur Bestimmung von „aktivem Sauerstoff“ in Braunstein und anderen Manganoxiden).

Der Einsatz der aufgeführten Keimbildner ist deswegen besonders vorteilhaft, weil sie sich sehr gleichmäßig im Elektrolysebad verteilen, ohne daß irgendwelche Maßnahmen zur Zerkleinerung der Keime oder Rückführung ungeeigneten Materials notwendig wären.

Eine genaue Untersuchung der REMD-Abscheidung führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß außer der grob-rauen Oberfläche noch eine Feinrauhigkeit besteht, die aus kleinen, dicht nebeneinander stehenden Dendriten gebildet wird. Die grob-raue Struktur legte den Gedanken nahe, daß die Strömung in der Elektrolysezelle, die hauptsächlich durch die kathodische Wasserstoffentwicklung verursacht wird, am Zustandekommen des REMD beteiligt sein müßte. Die Feinrauhigkeit könnte daher durch Kristallisationskeime ausgelöst sein, welche durch den Elektrolyten herangeschwemmt und an der Oberfläche adsorbiert werden.

Die effektive, elektrochemisch wirksame Oberfläche kann somit um wenigstens eine Größenordnung größer sein als die geometrische Oberfläche der Anode. Daraus folgt, daß die effektive Stromdichte auch um etwa eine Größenordnung kleiner ist als die formale Stromdichte der REMD-Abscheidung. (Bei technischen Angaben wird stets die letztere angegeben;). Somit ist ein REMD ein EMD mit einer sehr niedrigen Abscheidungsstromdichte von $i_{eff} < 0,1 - 0,2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ bei $i_{form.} \sim 1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, wobei jedoch die Richtung des Wachstums außerordentlich stark streut, wenn man die Gestalt der kolbenartigen Gebilde betrachtet und was zu einer wirksamen Verzahnung der MnO_2 -Kristallite führt. Der elektrische Widerstand eines REMD mit einer Abscheidungsstromdichte $i_{form} = 1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ beträgt $6-10 \Omega \cdot \text{cm}$, der eines EMD mit der gleichen Abscheidungsstromdichte $100-150 \Omega \cdot \text{cm}$, während man bei einem EMD ($i_{formal} = i_{real}$) einen Widerstand von $6-10 \Omega \cdot \text{cm}$ nur mit einer Abscheidungsstromdichte von $0,05-0,10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ erreichen kann.

Eine ähnliche Beziehung läßt sich zwischen Stromdichte und spezifischer Oberfläche (BET-Methode der N_2 -Adsorption) finden. Mit Adsorption der Keimbildner auf der Elektrodenoberfläche (dies ist nicht nur die Titanmetallbasis, sondern die Elektrolytbraunsteinoberfläche zu jedem Zeitpunkt der Elektrolyse) beginnt das Kolben- oder Dendritenwachstum, das immer wieder unterbrochen und neu begonnen wird. Diese Keimbildungsvorstellung erklärt auch, warum grobe Partikel wenig wirksam sind, sogar dann, wenn sie die Anodenoberfläche berühren sollten. Ihre Zahl ist pro Masseinheit viel geringer als bei den erfindungsgemäßen Keimbildnern und die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Adsorption viel kleiner.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1 (Darstellung von EMD in guter Qualität)

In einer trogförmigen Elektrolysezelle der Abmessungen $70 \times 50 \times 15 \text{ cm}$ wurden an den Seitenwänden 2 Graphitplatten $20 \times 40 \times 2 \text{ cm}$ als Kathoden und dazwischen eine Platte aus Titanblech $11 \times 40 \times 0,3 \text{ cm}$ als Anode mit den entsprechenden elektrischen Anschlüssen angeordnet. Die Zelle war mit einer Elektrolytlösung gefüllt, die 0,7 Mol/l Mangansulfat und 0,5 Mol/l Schwefelsäure enthielt. Ein Vorratsgefäß enthielt neutrale Mangansulfatlösung (pH zwischen 5–7), die über ein Dosierorgan in die Elektrolysezelle eingetragen werden konnte. Ein diesem Eintrag entsprechendes Flüssigkeitsvolumen verließ über einen Überlauf die Zellen, so daß das Zellenfüllvolumen konstant blieb. Da durch die Elektrolyse der Elektrolyt an Mangan verarmt und sich an Schwefelsäure anreichert, bewirkte dieser Eintrag neutraler Mangansulfatlösung, daß die Konzentrationen an Mangan und Schwefelsäure konstant gehalten wurden. Das für dieses Ziel notwendige Zulaufvolumen wurde an Hand analytischer Konzentrationsbestimmungen dem Bedarf angepaßt. Es hängt von der Stromaufnahme der Zelle und den gewünschten Konzentrationen ab. Das Elektrolysebad wurde auf eine konstante Temperatur von 95°C eingestellt. Nach Einschalten eines Stromes von $7,5 \text{ Ampere} \triangleq 0,85 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ wurde eine Zellenspannung von 2,4V gemessen. Nach einer Elektrolyseperiode von 10 Tagen war die Zellenspannung auf 3,2V angestiegen. Nach 10 Tagen wurde die Elektrolyse beendet und die Anode aus dem Bad entfernt. Es hat sich eine 8 mm dicke Schicht von EMD mit einer glatten Oberfläche und einer Reihe von feinen Rissen gebildet. Diese Form der Abscheidung war gut. Röntgenographisch wurde nur $\epsilon\text{-MnO}_2$ gefunden.

Beispiel 2 (Darstellung von EMD bei höherer Stromdichte)

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in Beispiel 1 jedoch wurde die Zelle mit einem Strom von $10,6 \text{ A} (\triangleq 1,20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2})$ betrieben. Die Zellenspannung lag am Anfang bei 2,6V, gegen Ende der Elektrolyse bei 3,5V. Die Abscheidung hatte wiederum eine glatte Oberfläche, zeigte jedoch an einigen Stellen Aufbrechungen, die mit schmierigem Braunstein aufgefüllt sind. Ein Teil der Abscheidung hatte sich von der Elektrodenbasis gelöst. Röntgenographisch wurde neben $\epsilon\text{-MnO}_2$ auch die β -Modifikation gefunden, die batterieinaktiv ist. Diese Abscheidung war unbefriedigend.

Beispiel 3 (Darstellung von REMD)

Es wurde die gleiche Grundversuchsanordnung wie in Beispiel 2 benutzt, jedoch konnte durch das Vorratsgefäß mit der neutralen Mangansulfatlösung zusätzlich Luft durchgeleitet werden, so daß die darin befindliche Lösung ständig lebhaft bewegt wurde. Dann wurde vor Beginn der Elektrolyse eine bestimmte Natronlaugemenge in das Vorratsgefäß gegeben. Der Lösungsvorrat war so bemessen, daß er für eine 10 Tage dauernde Elektrolyse zur Aufrechterhaltung der Elektrolytkonzentration in der Zelle ausreichte (siehe nachfolgende Tabelle I).

In Tabelle I ist in der zweiten Spalte die NaOH-Menge pro Kubikmeter, die der Vorratslösung zugesetzt wurde, angegeben. Die Konzentration an eingespelsten Keimen von Hydrohausmannit, welche sich unter diesen Bedingungen bilden, ist dieser Natronlaugemenge proportional.

Diese Versuchsreihe zeigt, daß sie bei einer Stromdichte von $1,2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ bereits bei einer ziemlich geringen Keimkonzentration eine zusammenhängende, fehlerfreie und weit überwiegend rauhe Abscheidung gebildet hat. Auch eine ziemlich hohe Dosierung von Keimbildnern führt keineswegs zu einer schlechten REMD-Schicht. Man erkennt, daß mit zunehmender Keimkonzentration die spezifische Oberfläche des REMD kleiner wird. Bei niedrigerer Temperatur (90°C) ergeben sich ganz analoge Resultate, jedoch nimmt die BET-Oberfläche nicht ganz so stark ab.

Beispiel 4

In einer Elektrolysezelle der Abmessungen 180 cm Länge, 120 cm Breite und 260 cm Tiefe befanden sich zwischen 11 senkrecht hängenden Kathoden des Formats $90 \times 230 \text{ cm}$ 10 Anoden des gleichen Formats. Die Zelle war heizbar und wurde aus einem 3 cm^3 Mangansulfatlösung enthaltenden Vorratsbehälter mit Frischelektrolyt versorgt. Dieser Vorratsbehälter konnte ebenfalls mit Luft begast werden. Abgezogene Mangansulfatlösung wurde durch frische Mangansulfatlösung ergänzt. Ferner wurde regelmäßig eine bestimmte Natronlaugemenge hinzugefügt. Diese ist in der zweiten Spalte der Tabelle zu diesem Beispiel angegeben. In dieser Tabelle ist neben üblichen Angaben auch in Spalte 6 die Mangan(IV)-Konzentration, die nach der o. g. Analysenmethode im Elektrolyten der Elektrolysezelle als stationärer Wert ermittelt wurde, angegeben (siehe nachfolgende Tabelle II).

Dieses Beispiel zeigt, daß auch bei großformatigen Zellen auf diese Weise weitgehend flächendeckend REMD erzeugt werden kann. Bei schwankender Dosierung können Zonen von EMD in eine Abscheidung vom REMD zwischengelagert sein, oder aber ein Anteil an glattem EMD bleibt erhalten.

Beispiel 5

In einem weiteren Satz von Elektrolysen wurde bei einer Versuchsanordnung, wie in Beispiel 4, die Stromdichte der Elektrolyse variiert (siehe nachfolgende Tabelle III):

Bei einer Stromdichte von $0,85 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ohne Zusatz von Keimbildnern wurde eine glatte, glasartige EMD-Abscheidung mit einigen kleineren Fehlern und mit einer REMD-Form am unteren Viertel der Anode, die sich an den Seiten bis zur halben Höhe hochgezogen hatte, gebildet.

Nach Zugabe von Hydrohausmannit-Keimen gemäß Beispiel 4 wurde wiederum eine sehr gute Abscheidung von REMD erhalten, und zwar bis zur Stromdichte von $1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Höhere Stromdichten konnten in den Zellen dieses Formats nicht geprüft werden. Nr. 2 dieser Tabelle enthält als Vergleich das Beispiel der Eindosierung von Elektrolytmangandioxid in die Elektrolysezelle unter Aufrechterhaltung einer ziemlich hohen Konzentration von EMD-Teilchen (entsprechend $200 \text{ mg/l} \sim \text{Mn}^{+4}$). Es wurde keine ausgedehntere Bildung von REMD beobachtet als in Nr. 1 ohne EMD-Zusatz.

TABELLE I

Nr.	NaOH- Aufwand $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Strom- dichte $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	H_2SO_4 - Konz. $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Tempe- ratur $^{\circ}\text{C}$	Mn^{4+} Konz. $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	BET- Oberfl. $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Zustand der Ober- fläche	Qualität der Abscheidung
1	-	1,2	40-45	95	-	48	glatt, mit Aufbrü- chen, Schlamm darin, Risse	schlecht
2	0,4	1,2	40-45	95		46	schwach rau, gleich- mäßig, geringe glatte Bereiche	gut
3	0,8	1,2	40-50	95		38	rau, sehr gleich-	sehr gut
4	2,3	1,2	35-45	95		21	rau, sehr gleich- mäßig	sehr gut
5	4,6	1,2	40-45	95		16	rau, sehr gleich- mäßig	sehr gut
6	-	1,2	40-45	90		55	glatt, zahlreiche Baufehler, Abhe- bungen, Schlammbil- dung in Spalten	sehr schlecht
7	0,4	1,2	40-45	90		45	rau, gleichmäßig	sehr gut
8	0,8	1,2	40-45	90		39	rau, gleichmäßig	sehr gut
9	2,3	1,2	40-45	90		17	rau, gleichmäßig	sehr gut
10	4,6	1,2	40-45	90		23	rau, gleichmäßig	sehr gut

TABELLE II

Nr.	NaOH- Aufwand kg·m ⁻³	Strom- dichte A·dm ⁻²	H ₂ SO ₄ - Konz. kg·m ⁻³	Tempe- ratur °C	Mn ⁴⁺ Konz. g·m ⁻³	BET- Oberfl. ·2 ⁻¹ m·g	Zustand der Ober- fläche	Qualität der Abscheidung
1	-	1,05	45-50	93	-	51	glatte EMD-Oberfläche Aufbrüche und zahl- reiche Risse, Abhe- bung von Schollen	schlecht
2*	-	1,05	45-50	93	-	35	raue Oberfläche, keine Aufbrüche	zufrieden- stellend
3	2,5	1,05	45-50	95	10-15	27	rauh, gleichmäßig, einige glatte Stellen dazwischen	sehr gut
4	2,5	1,05	45-50	93	10-15	30	rauh, gleichmäßig	sehr gut
5	0,5-2,5	1,05	45-50	92-93	0-15	42	teils rauh, teils glatt, einige Auf- platzungen	nicht voll zu- friedenstellend
6	0,5-3	1,05	45-47	92-93	0-17	b.b.	überwiegend rauh wenige Bereiche glatt, kaum Risse	gut

* gleiche Elektrode wie 1, Randbezirk

270933

TABELLE III

Nr.	NaOH- Aufwand* kg·m ⁻³	Strom- dichte A·dm ⁻²	H ₂ SO ₄ - Konz. kg·m ⁻³	Tempe- ratur °C	Mn ⁴⁺ Konz. g·m ⁻³	BET- Oberfl. m ² ·g ⁻¹	Zustand der Ober- fläche	Qualität der Abscheidung
1	-	0,85	40	95	-	52	glatt, in Randzonen rauh (ca. 25 % der Fläche einige Ab- blätterungen	zufrieden- stellend
2	-	0,85	30-40	94	200**	48	glatt, in Randzonen rauh, wie unter 1. einige Abblätterungen	zufrieden- stellend
3	2,5	0,85	35	95	30	23	rauh, gleichmäßig, keinerlei Abhebungen	sehr gut
4	2,5	1,1	30-40	95	45	15	rauh, gleichmäßig, keinerlei Risse oder Abhebungen	sehr gut
5	2,5	1,3	35	95	30	18	rauh, gleichmäßig wenige Bereiche glatt u. glasartig im Bruch	gut
6	2,5	1,5	35	95	20-120	23	rauh, gleichmäßig fehlerfrei	sehr gut

* zugesetzte Menge NaOH pro in die Zelle eingespeistem Kubikmeter Frischlösung

** durch Einspeisung von sehr feinteiligem Elektrolytmangandioxid ($\phi < 30 \mu\text{m}$, $\bar{\phi} \sim 15 \mu\text{m}$)