

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 869 907**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/21** (2006.01)

**H01M 4/50** (2010.01)

**H01M 6/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2013 PCT/JP2013/054215**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13125594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2013 E 13752318 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021 EP 2818583**

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

30 Prioridad:

**21.02.2012 JP 2012034980**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.10.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUETSUGU, KAZUMASA y  
SEKITANI, KAZUO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 869 907 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, procedimiento de producción del mismo, y uso del mismo

### **Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a dióxido de manganeso electrolítico para uso como un material activo catódico para celdas primarias tal como celdas secas de manganeso y celdas secas de álcali-manganeso, y a un procedimiento para su producción y aplicación.

### **Técnica anterior**

10 El dióxido de manganeso electrolítico se ha utilizado como material activo catódico para celdas primarias, en particular celdas secas de álcali-manganeso. Hasta ahora, se han deseado celdas secas adecuadas para una aplicación para la que se requiere una corriente de descarga alta (alta tasa de descarga), denominadas celdas secas excelentes en la característica de alta tasa de descarga. En consecuencia, como dióxido de manganeso electrolítico para uso como material activo catódico para las celdas secas de álcali-manganeso, se ha estudiado el dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de alta tasa de descarga (por ejemplo, Documento de Patente 1).

15 Sin embargo, junto con el ahorro de energía eléctrica de un dispositivo electrónico portátil en los últimos años, se han requerido celdas secas que requieren una corriente de descarga inferior a la alta tasa de descarga, las denominadas celdas secas excelentes en la característica de descarga de tasa media. Por lo tanto, se ha requerido dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de tasa media.

20 Como dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de tasa media, los inventores de la presente han informado que el dióxido de manganeso electrolítico tiene potencial y cristalinidad controlados (por ejemplo, Documento de Patente 2).

### **Documentos de la técnica anterior**

#### **Documentos de patente**

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

Documento de Patente 2: JP-A-2011-68552

25 Documento de Patente 3: EP 0751241 A1

Documento de Patente 4: WO 2011024765 A1

### **Divulgación de la invención**

#### **Problema técnico**

30 Los inventores de la presente han informado que el dióxido de manganeso electrolítico es excelente en la característica de descarga de tasa media. Sin embargo, junto con un aumento en la funcionalidad de un dispositivo electrónico tal como un dispositivo electrónico portátil, se ha requerido el dióxido de manganeso electrolítico capaz de descarga de tasa media por un tiempo más largo.

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de tasa media en comparación con convencional dióxido de manganeso electrolítico, y un procedimiento para su producción y aplicación.

#### **Solución al problema**

40 Los inventores de la presente han realizado amplios estudios sobre el dióxido de manganeso para uso como material activo catódico para celdas secas de álcali-manganeso. Como resultado, se ha descubierto que los diferentes tipos de dióxido de manganeso electrolítico que difieren en los poros tienen características de descarga de tasa media diferentes aunque tienen el mismo potencial, y dióxido de manganeso electrolítico con poros que tienen un tamaño específico controlado es excelente en la característica de descarga de tasa media en comparación con el dióxido de manganeso electrolítico convencional, y se ha logrado la presente invención.

Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente.

45 (1) dióxido de manganeso electrolítico caracterizado porque el potencial medido en una solución acuosa de KOH 40% en peso utilizando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como estándar es superior a 250 mV e inferior a 310 mV, y el volumen de poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 50 nm es como máximo de 0,0055 cm<sup>3</sup>/g, en el que el volumen de poros con un diámetro de

poro de al menos 2 nm y como máximo 200 nm es como máximo de 0,0555 cm<sup>3</sup>/g, y en el que el área de superficie específica BET es de al menos 12 m<sup>2</sup>/g y menor que 36 m<sup>2</sup>/g.

(2) el dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con el apartado (1) anterior, en el que la densidad a granel es de al menos 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

5 (3) el dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (2) anteriores, en el que la densidad aparente de partículas es de al menos 3,4 g/cm<sup>3</sup>.

(4) el dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (3) anteriores, en el que el ancho completo a la mitad del máximo de la línea de difracción del plano (110) en la vecindad de  $2\theta=22\pm 1^\circ$  en un estándar de medición de DRX usando radiación CuK $\alpha$  como la fuente de luz es de al menos 1,6° y como máximo 2,6°.

10

(5) un procedimiento de producción del dióxido de manganeso electrolítico definido en uno cualquiera de los apartados (1) a (4) anteriores, por suspensión del óxido de manganeso en una solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, caracterizado porque las partículas de óxido de manganeso se mezclan continuamente con la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, y la electrólisis se lleva a cabo a una concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso superior a 3 mg/L y como máximo 30 mg/L, a una concentración de ácido sulfúrico en la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso de al menos 25 g/L y como máximo 55 g/L, a una densidad de corriente de electrólisis de al menos 0,55 A/dm<sup>2</sup> y como máximo 0,88 A/dm<sup>2</sup>.

15

(6) el procedimiento de producción del dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con el apartado (5) anterior, en el que la concentración de ácido sulfúrico al final de la electrólisis es mayor que la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis.

20

(7) un material activo catódico que contiene el dióxido de manganeso electrolítico definido en uno cualquiera de los apartados (1) a (4) anteriores.

### **Efectos ventajosos de la invención**

25 De acuerdo con el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, puede proporcionarse un material activo catódico para celdas primarias excelente en la característica de descarga de tasa media. Particularmente cuando el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención se utiliza como un material activo catódico para celdas de álcali-manganeso, se logra una eficiencia de embalaje excelente, y la descarga de tasa media puede llevarse a cabo durante un período de tiempo más largo.

### **Breve descripción de los dibujos**

30

La Fig. 1 es una vista que ilustra esquemáticamente el concepto de la densidad a granel y la densidad aparente de partículas mediante una técnica de intrusión de mercurio ((a): densidad a granel, (b): densidad aparente de partículas).

La Fig. 2 ilustra una distribución del tamaño de partículas de dióxido de manganeso utilizadas en el Ejemplo 1.

35

### **Descripción de realizaciones**

A continuación, se describe el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

El volumen de poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 50 nm (en adelante en la presente memoria, denominado "mesoporos") del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es como máximo 0,0055 cm<sup>3</sup>/g. Por el volumen de los mesoporos que están dentro del rango anterior, el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es dióxido de manganeso electrolítico excelente en la característica de descarga de tasa media. Además, cuanto más pequeño es el volumen de los mesoporos, más alta tiende a ser la característica de descarga de tasa media del dióxido de manganeso electrolítico. Por consiguiente, el volumen de los mesoporos del dióxido de manganeso electrolítico es preferentemente inferior a 0,004 cm<sup>3</sup>/g, más preferentemente a lo sumo 0,0035 cm<sup>3</sup>/g, más preferentemente como máximo 0,0028 cm<sup>3</sup>/g, aún más preferentemente como máximo 0,0025 cm<sup>3</sup>/g, en especial preferentemente como máximo 0,002 cm<sup>3</sup>/g.

40

45

Como una razón, se considera lo siguiente. Es decir, en una celda seca de álcali-manganeso, una reacción de descarga ocurre en la interfaz entre el dióxido de manganeso electrolítico y un electrolito. Sin embargo, dado que los mesoporos tienen un tamaño de poro pequeño, el electrolito apenas se infiltra en su interior. En consecuencia, en el interior de los mesoporos, la interfaz entre el dióxido de manganeso electrolítico y el electrolito apenas se forma, y la reacción de descarga apenas se produce en el interior de los mesoporos. El dióxido de manganeso electrolítico que contribuye a la reacción de descarga aumenta al reducir los mesoporos. Por lo tanto, se considera que el dióxido de

50

manganeso electrolítico de la presente invención es capaz de descarga de tasa media durante un período más largo de tiempo.

5 Cuanto menor sea el volumen de los mesoporos, mayor tiende a ser la característica de descarga de tasa media del dióxido de manganeso electrolítico obtenido. Por consiguiente, el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención preferentemente sustancialmente no contiene mesoporos. Sin embargo, el dióxido de manganeso electrolítico que no tiene ningún mesoporo es difícilmente obtenible. En consecuencia, teniendo en cuenta los errores de medición, etc., el volumen sustancial de los mesoporos puede ser de al menos 0,00 cm<sup>3</sup>/g, de al menos 0,0001 cm<sup>3</sup>/g o de al menos 0,0003 cm<sup>3</sup>/g.

10 El potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es mayor que 250 mV. Si el dióxido de manganeso electrolítico que tiene un potencial alcalino de al menos 250 mV se utiliza como material activo catódico para las celdas secas de álcali-manganeso, el voltaje de circuito abierto de la celda tiende a ser bajo, y el tiempo de descarga durante el cual se puede realizar la descarga de tasa media tiende a ser corto.

15 Cuanto más alto sea el potencial alcalino, más largo tiende a ser el tiempo de descarga. En consecuencia, el potencial alcalino es preferentemente de al menos 255 mV, más preferentemente de al menos 265 mV, más preferentemente de al menos 270 mV.

20 Para que el dióxido de manganeso electrolítico tenga una característica de descarga de tasa media alta, es requerido que el potencial alcalino sea alto en cierta medida. Sin embargo, si el potencial alcalino es mayor que un determinado nivel, la característica de descarga de la tasa media tiende a disminuir nuevamente. En consecuencia, del dióxido de manganeso electrolítico, el potencial alcalino es inferior a 310 mV, preferentemente como máximo de 300 mV, preferentemente como máximo de 290 mV, más preferentemente como máximo de 285 mV.

25 Se considera que los poros que tienen un diámetro de poro mayor que 50 nm y como máximo 200 nm (en adelante, denominados "submesoporos") del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención contribuyen a la reacción de descarga. En consecuencia, el volumen de los submesoporos es de al menos 0,005 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente de al menos 0,01 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente de al menos 0,015 cm<sup>3</sup>/g, y preferentemente de al menos 0,02 cm<sup>3</sup>/g, con mayor preferencia de al menos 0,03 cm<sup>3</sup>/g, por lo que la reacción de descarga tiende a proceder fácilmente.

Sin embargo, si los submesoporos son demasiado numerosos, la densidad de empaquetado tiende a ser baja. En consecuencia, el volumen de los submesoporos es como máximo de 0,05 cm<sup>3</sup>/g, y como máximo de 0,04 cm<sup>3</sup>/g.

30 Por otra parte, si tanto los mesoporos como los submesoporos, es decir, los poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 200 nm (en adelante denominados "poros secundarios") son demasiado numerosos, la eficiencia de empacado del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser baja. Por consiguiente, el volumen de los poros secundarios del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es como máximo de 0,0555 cm<sup>3</sup>/g, puede ser más preferentemente como máximo de 0,045 cm<sup>3</sup>/g, más preferentemente como máximo de 0,025 cm<sup>3</sup>/g, aún más preferentemente como máximo de 0,02 cm<sup>3</sup>/g, aún más preferentemente como máximo de 0,016 cm<sup>3</sup>/g.

35 Si el volumen de poros con un diámetro de poro superior a 200 nm es grande, la eficiencia de empaquetado del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser baja. Por consiguiente, el volumen de poros mayor que 200 nm del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es preferentemente como máximo de 0,35 cm<sup>3</sup>/g.

40 La densidad a granel del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es preferentemente de al menos 1,5 g/cm<sup>3</sup>, puede ser más preferentemente de al menos 1,7 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de al menos 1,8 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferentemente de al menos 2,0 g/cm<sup>3</sup>. Cuando la densidad a granel es de al menos 1,5 g/cm<sup>3</sup>, cuando tal dióxido de manganeso electrolítico se mezcla con un material eléctricamente conductivo y similar para preparar una mezcla de cátodo, su eficacia de empaquetado tiende a ser alta. Por otro lado, la densidad a granel no es necesariamente extremadamente alta. Por consiguiente, la densidad a granel puede ser como máximo de 3,0 g/cm<sup>3</sup>, y como máximo de 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

45 La densidad aparente de partículas del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es preferentemente de al menos 3,4 g/cm<sup>3</sup>, puede ser más preferentemente de al menos 3,5 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente al menos 3,7 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferentemente de al menos 3,8 g/cm<sup>3</sup>, en particular preferentemente de al menos 3,9 g/cm<sup>3</sup>. Cuando la densidad aparente de partículas del dióxido de manganeso electrolítico es de al menos 3,4 g/cm<sup>3</sup>, la cantidad de dióxido de manganeso electrolítico que puede ser empaquetada en una celda seca con un volumen interno determinado como una celda de álcali-manganeso tiende a ser grande.

50 Del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el ancho completo en la mitad del máximo (en adelante simplemente denominado "FWHM") de la línea de difracción del plano (110) en la vecindad de  $2\theta=22\pm 1^\circ$  en un polvo difracción de estándar de rayos X (en adelante denominado "XRD") utilizando la radiación CuK $\alpha$  como la fuente de luz, es preferentemente de al menos 1,6° y como máximo de 2,6°, puede ser más preferentemente de al menos 1,7° y como máximo de 2,5°, más preferentemente de al menos 2,1° y como máximo de 2,4°. Cuando el FWHM está dentro de tal intervalo, la eficiencia de empaque del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser alta, y la característica de descarga de tasa media tiende a ser alta. En este caso, la medición de XRD en la presente invención

puede ser la medición usual de difracción de rayos X en polvo utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  como la fuente de luz. La medición usual de la difracción de rayos X en polvo puede, por ejemplo, ser un procedimiento de medición utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  como fuente de luz con un barrido por etapas de  $0,05^\circ$  como máximo durante un tiempo de medición de al menos 3 segundos, o un procedimiento empleado en ejemplos.

5 Del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, el área de superficie específica BET es de al menos  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ , puede ser más preferentemente de al menos  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ , más preferentemente de al menos  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , aún más preferentemente de al menos  $22 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cuando el área de superficie específica BET es de al menos  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ , el área de contacto entre el dióxido de manganeso electrolítico y el electrolito tiende a aumentar, por lo que la capacidad de descarga en la tasa media de descarga de una celda seca utilizando el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención como un material activo catódico tiende a ser grande. Por otro lado, cuando el área de superficie específica BET es inferior a  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ , puede además ser como máximo de  $32 \text{ m}^2/\text{g}$ , aún más como máximo de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , la característica de descarga de la tasa media no se reducirá, y la eficiencia de empaque del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser alta.

15 El dióxido de manganeso electrolítico es tal que la relación de intensidad de pico del plano (110) al pico del plano (021) (en adelante denominado "relación de intensidad de pico (110)/(021)") en el estándar de DRX es preferentemente de al menos 0,6, más preferentemente de al menos 0,7, más preferentemente mayor que 0,8. La relación de intensidad de pico (110)/(021) es como máximo de 1,1, aún más como máximo de 1,05, aún más como máximo de 1,0.

20 En la medición de DRX del dióxido de manganeso electrolítico, el pico del plano (110) aparece en la vecindad de  $2\theta=22\pm 1^\circ$ , y el pico del plano (021) aparece en la vecindad de  $2\theta=37\pm 1^\circ$ . Estos picos son los dos picos principales de DRX del cristal de dióxido de manganeso. La relación de estas intensidades de pico se considera como un índice de la cristalinidad del dióxido de manganeso electrolítico.

A continuación, se describe el procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

25 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención puede ser producido por un procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico por la suspensión de dióxido de manganeso en una solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso, caracterizado porque las partículas de óxido de manganeso son continuamente mezcladas con la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso, y la electrólisis se realiza a una concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso superior a  $3 \text{ mg/L}$  y como máximo de  $30 \text{ mg/L}$  a una concentración de ácido sulfúrico en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso de al menos  $25 \text{ g/L}$  y como máximo  $55 \text{ g/L}$  con una densidad de corriente de electrólisis de al menos  $0,55 \text{ A/dm}^2$  y como máximo  $0,88 \text{ A/dm}^2$ .

35 El procedimiento de producción de la presente invención es un procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico por la suspensión de óxido de manganeso en un electrolito, es decir, un procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico por electrólisis de un electrolito que contiene óxido de manganeso, y es un denominado procedimiento de electrólisis por suspensión. Por lo tanto, el procedimiento de producción de la presente invención es diferente de un procedimiento de producción de dióxido de manganeso electrolítico por electrólisis de un electrolito que substancialmente no contiene óxido de manganeso, un denominado procedimiento claro de electrólisis de electrolito, tal como un procedimiento de electrólisis de una solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso sin utilizar óxido de manganeso. Por el procedimiento de electrólisis de la suspensión, es posible producir el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención cuya estructura de poro, estructura del cristal y área específica de la superficie BET son controladas. Además, por el procedimiento de electrólisis en suspensión, la eficiencia de la corriente de electrólisis se mejorará en comparación con un procedimiento de electrólisis de clarificación sin utilizar óxido de manganeso.

45 Además, por electrólisis de electrolitos claros, el dióxido de manganeso precipitado durante el período de electrólisis puede pelarse y caerse del electrodo de electrólisis e incluirse en el electrolito en algunos casos (en adelante denominado "caída e inclusión"). La caída e inclusión se producen irregularmente y localmente. Si se produce la caída e inclusión, la electrólisis tiende a ser inestable, y las propiedades físicas del dióxido de manganeso electrolítico obtenido tienden a dispersarse, por ejemplo, tiende a obtenerse dióxido de manganeso electrolítico que tiene muchos mesoporos.

50 En el procedimiento de producción de la presente invención, tal como el electrolito, se utiliza una solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso. A diferencia de un procedimiento de electrólisis que utiliza una solución acuosa de sulfato de manganeso como electrolito, mediante un procedimiento de electrólisis que utiliza una solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso como electrolito, es posible controlar la concentración de ácido sulfúrico durante el período de electrólisis. En consecuencia, incluso cuando la electrólisis se lleva a cabo durante un largo período de tiempo, la concentración de ácido sulfúrico puede establecerse opcionalmente, por lo que el dióxido de manganeso electrolítico puede producirse de manera estable y, además, el estado de los poros del dióxido de manganeso electrolítico obtenido tiende a ser uniforme. La solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso es más preferentemente una solución acuosa de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso.

En el procedimiento de producción de la presente invención, partículas de óxido de manganeso son continuamente mezcladas con la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso, por medio de la concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso puede hacerse estable durante el período de electrólisis, y se electroliza un electrólito que contiene óxido de manganeso a una determinada concentración durante un período de electrólisis. Por lo tanto, las propiedades físicas, particularmente el estado de los poros del dióxido de manganeso electrolítico que se puede obtener durante todo el período de electrólisis, tienden a ser uniformes.

Para mezclar continuamente las partículas de óxido de manganeso con la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, puede emplearse un procedimiento de mezcla de las partículas de óxido de manganeso con la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, un procedimiento de mezcla de un agente oxidante con un electrólito para formar las partículas de óxido de manganeso en la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, o ambas.

En el procedimiento de producción de la presente invención, "mezcla continua" significa no sólo mezclar las partículas de óxido de manganeso con la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso en una cierta proporción durante todo el período de electrólisis, sino también mezclar intermitentemente las partículas de óxido de manganeso con la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso sean constantes durante el período de electrólisis (por ejemplo, la concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso es el valor deseado  $\pm$  20%).

En el caso de que las partículas de óxido de manganeso se mezclen con la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, como las partículas de óxido de manganeso a mezclar, se puede ejemplificar el uso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ), sesquióxido de manganeso ( $Mn_2O_3$ ) y tetraóxido de trimanganeso ( $Mn_3O_4$ ), y preferentemente se puede ejemplificar el uso de  $MnO_2$ . Estas partículas de óxido de manganeso pueden formarse en forma preliminar en una suspensión espesa y luego mezclarse con la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, o las partículas de óxido de manganeso pueden mezclarse directamente con la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso.

En caso de mezcla de un agente oxidante con la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso para formar partículas de óxido de manganeso, el tipo de agente oxidante no está especialmente limitado a condición de que los iones de manganeso en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso precipiten como partículas de óxido de manganeso. El agente oxidante puede ser, por ejemplo, un persulfato, preferentemente persulfato de sodio ( $Na_2S_2O_8$ ). Por la mezcla del agente oxidante con la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, se oxida el manganeso bivalente ( $Mn^{2+}$ ) en la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso y se precipita en forma de partículas de óxido de manganeso.

Las partículas de óxido de manganeso tienen un tamaño promedio de partículas de preferentemente 5  $\mu m$  como máximo, más preferentemente como máximo 3  $\mu m$ , más preferentemente como máximo 1  $\mu m$ , aún más preferentemente como máximo 0,9  $\mu m$ . Cuando el tamaño promedio de partículas es como máximo de 5  $\mu m$ , las partículas de óxido de manganeso tienen menos probabilidades de asentarse y es probable que se dispersen uniformemente en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso. De este modo, las partículas de óxido de manganeso tienen preferentemente un tamaño promedio de partículas hasta tal punto que la dispersibilidad no se reduce, y el valor práctico puede ser de al menos 0,5  $\mu m$ .

La concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso es superior a 3 mg/L y como máximo 30 mg/L. Dentro de un intervalo de la densidad de corriente de electrólisis en el procedimiento de producción de la presente invención, si la concentración de las partículas de óxido de manganeso excede 50 mg/L, el dióxido de manganeso electrolítico obtenido tiende a ser tal que el volumen de los submesoporos eficaz para la reacción de descarga es demasiado pequeño, o el potencial alcalino se reduce. Con tal dióxido de manganeso electrolítico, el tiempo durante el cual la descarga de la tasa media es posible tiende a ser corto.

Con el fin de obtener dióxido de manganeso electrolítico con el que es posible la descarga de tasa media durante un período de tiempo más largo, la concentración de las partículas de óxido de manganeso es como máximo de 30 mg/L, más preferentemente como máximo de 25 mg/L, más preferentemente como máximo de 20 mg/L, aún más preferentemente como máximo de 15 mg/L, en especial preferentemente como máximo de 10 mg/L.

Por otra parte, si la concentración de las partículas de óxido de manganeso es inferior a 2,5 mg/L, no se obtendrá el efecto por la mezcla de las partículas de óxido de manganeso con la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso. En la presente invención, para aumentar el efecto por la mezcla de las partículas de óxido de manganeso, la concentración de las partículas de óxido de manganeso es mayor que 3 mg/L, más preferentemente de al menos 5 mg/L, más preferentemente de al menos 6 mg/L.

De la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso utilizada en el procedimiento de producción de la presente invención, la concentración de ácido sulfúrico es de al menos 25 g/L, preferentemente mayor que 30 g/L,

más preferentemente de al menos 32 g/L. Cuando la concentración de ácido sulfúrico de la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso está dentro de tal intervalo, el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico obtenido está dentro de un intervalo del potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención. Por otro lado, si la concentración de ácido sulfúrico es demasiado alta, la corrosión del sustrato del electrodo de la celda electrolítica procederá, y difícilmente se obtendrá el dióxido de manganeso electrolítico. Además, en tal estado, tiende a ocurrir un fenómeno tal que el dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado se pele del electrodo de electrólisis, el denominado pelado. En consecuencia, incluso si el dióxido de manganeso electrolítico se obtiene en tal estado, su potencial alcalino tiende a ser bajo. Por lo tanto, la concentración de ácido sulfúrico de la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso es como máximo de 55 g/L, preferentemente como máximo de 50 g/L, más preferentemente como máximo de 45 g/L.

En este caso, la concentración de ácido sulfúrico es un valor como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) excluyendo aniones bivalentes ( $SO_4^{2-}$ ) contenidos en sulfato de manganeso en la solución de la mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso.

En el procedimiento de producción de la presente invención, a condición de que la concentración de ácido sulfúrico de la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso esté dentro del intervalo anterior, la concentración de ácido sulfúrico durante el período de electrólisis no es necesariamente constante. Por ejemplo, la concentración de ácido sulfúrico puede modificarse opcionalmente durante el período de electrólisis, y es preferente que la concentración de ácido sulfúrico al final de la electrólisis sea mayor que la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis. Cuando la concentración de ácido sulfúrico al final de la electrólisis es mayor que la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis, la corrosión del sustrato del electrodo de la celda electrolítica se suprime y además, se obtendrá dióxido de manganeso electrolítico con un potencial adecuado para la característica de descarga de tasa media.

Como tal procedimiento de electrólisis, es preferente llevar a cabo la electrólisis a una concentración constante de ácido sulfúrico durante un período determinado a partir del inicio de la electrólisis (en adelante denominado "primer término de electrólisis"), después cambiar la concentración de ácido sulfúrico y llevar a cabo la electrólisis a una concentración constante de ácido sulfúrico superior a la del período anterior de electrólisis durante un período posterior al cambio de la concentración de ácido sulfúrico hasta el final de la electrólisis (en adelante, "último término de electrólisis"), no cambiar continuamente la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito desde el inicio de la electrólisis hasta el final de la electrólisis.

En caso de que la concentración de ácido sulfúrico al final de la electrólisis sea superior a la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis, la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis es preferentemente de al menos 25 g/L y como máximo de 40 g/L, más preferentemente superior a 30 g/L y como máximo de 35 g/L. Además, la concentración de ácido sulfúrico al final de la electrólisis es preferentemente de al menos 32 g/L y como máximo de 55 g/L, más preferentemente de al menos 34 g/L y como máximo de 50 g/L, más preferentemente superior a 40 g/L y como máximo de 45 g/L.

En un caso en que la concentración de ácido sulfúrico se modifique entre el primer término de electrólisis y el último término de electrólisis, se prefiere que la concentración de ácido sulfúrico sea la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis en el primer término de electrólisis y sea la concentración de ácido sulfúrico al final de la electrólisis en el último término de electrólisis. Además, opcionalmente, se puede determinar la relación entre el período de electrólisis durante el cual la electrólisis se lleva a cabo a la concentración de ácido sulfúrico en el primer término de electrólisis y el período de electrólisis durante el cual la electrólisis se lleva a cabo a la concentración de ácido sulfúrico en el último término de electrólisis. La proporción del período de electrólisis en el primer término de electrólisis al último término de electrólisis puede ser de 1:9 a 9:1, 3:7 a 7:3. El período durante el cual se cambia la concentración de ácido sulfúrico entre el primer término de electrólisis y el último término de electrólisis es preferentemente suficientemente más corto que el primer término de electrólisis y el último término de electrólisis.

En el procedimiento de producción de la presente invención, la densidad de corriente de electrólisis es de al menos  $0,55 A/dm^2$ . Si la densidad de corriente de electrólisis es inferior a  $0,5 A/dm^2$  en la concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso de la presente invención, el volumen de los submesoporos efectivos para la reacción de descarga del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser demasiado pequeño, o el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser demasiado bajo.

Por el otro lado, si la densidad de corriente de electrólisis en la concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de mezcla de ácido sulfúrico / sulfato de manganeso en la presente invención es demasiado alta, el área de superficie específica BET del dióxido de manganeso electrolítico tiende a ser demasiado grande, y el volumen de los submesoporos que contribuyen a la reacción de descarga tiende a ser demasiado grande, o el potencial alcalino tiende a ser demasiado bajo. En consecuencia, la densidad de corriente de electrólisis en el procedimiento de producción de la presente invención es como máximo de  $0,88 A/dm^2$ . Con el fin de obtener de manera más estable el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, la densidad de corriente de electrólisis es como máximo de  $0,88 A/dm^2$ , más preferentemente de al menos  $0,8 A/dm^2$ , más preferentemente como máximo de  $0,75 A/dm^2$ . En la presente invención, la densidad de corriente de electrólisis significa la densidad de corriente de electrólisis en el ánodo.

La concentración de manganeso en la solución de alimentación de electrolitos de la presente invención no está particularmente limitada, y puede, por ejemplo, ser de al menos 40 g/L y como máximo 60 g/L.

5 Cuanto mayor sea la temperatura de electrólisis, mayor será la eficiencia para la producción del dióxido de manganeso electrolítico. Una temperatura de electrólisis preferente puede, por ejemplo, ser de al menos 90°C y como máximo de 98°C. Además, cuando la temperatura de electrólisis es superior a 92°C, además de al menos 95,5°C, es probable que se obtenga dióxido de manganeso electrolítico con menos mesoporos.

El procedimiento de producción de la presente invención comprende la etapa anterior como una etapa de electrólisis y después de esta etapa, puede tener lugar al menos una de una etapa de molienda, una etapa de lavado y una etapa de neutralización.

10 En la etapa de molienda, el dióxido de manganeso electrolítico es molido en un tamaño de partícula opcional. El procedimiento de molienda puede ser un procedimiento opcional, tal como molienda húmeda o molienda en seco.

En la etapa de lavado, el dióxido de manganeso electrolítico obtenido por electrólisis se lava para eliminar el electrolito adjunto, etc. El lavado puede realizarse sumergiendo el dióxido de manganeso electrolítico en un baño de agua o en un baño de agua caliente.

15 En la etapa de neutralización, el pH del dióxido de manganeso electrolítico puede ajustarse, por ejemplo, sumergiendo el dióxido de manganeso electrolítico en una solución acuosa de metal alcalino, tal como una solución acuosa de hidróxido de sodio o una solución acuosa de amoníaco.

El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención puede usarse como un material activo catódico para las celdas primarias tal como celdas de manganeso y celdas de álcali-manganeso.

20 En un caso en el que el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención se utiliza como un material activo catódico para las celdas primarias, el procedimiento de uso no está particularmente limitado. Por ejemplo, el dióxido de manganeso electrolítico y un material conductor eléctricamente como el grafito se mezclan para preparar un polvo mezclado, que se forma bajo una presión opcional en una forma opcional para obtener un producto formado. Utilizando el producto formado como una mezcla de cátodo para las celdas primarias, puede constituirse una celda seca.

## 25 Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención en detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no está restringida en modo alguno a tales ejemplos específicos.

### (Medición del potencial de dióxido de manganeso electrolítico)

30 El potencial de dióxido de manganeso electrolítico se midió en una solución acuosa de KOH al 40% de peso, como se indica a continuación.

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

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

40 Los volúmenes de poro de poros secundarios, mesoporos y submesoporos, la densidad aparente de partículas y la densidad a granel se obtuvieron mediante una técnica de intrusión de mercurio (nombre comercial: Poresizer 9510 fabricado por Micrometrics).

45 Como un tratamiento previo a la medición, la muestra se dejó en reposo y se secó a 80°C. A continuación, el intervalo de presión del mercurio se cambió etapa a etapa de la presión atmosférica a 414 MPa para realizar la medición. Mediante esta medición, se obtuvo la distribución de poros (distribución de volumen), y los poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 50 nm se consideraron "mesoporos", los poros con un diámetro de poro superior a 50 nm y como máximo 200 nm se consideraron "submesoporos", y los poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 200 nm se consideraron "poros secundarios".

Mediante esta medición, el mercurio no se llenará en poros con un diámetro de poro inferior a 2 nm, incluso si la presión del mercurio aumenta. Por consiguiente, no se puede medir la distribución de los poros dentro de un intervalo del diámetro de poros inferior a 2 nm.

50 La densidad a granel del dióxido de manganeso electrolítico se determinó a partir de la cantidad de mercurio cuando se introdujo mercurio bajo presión atmosférica, y la densidad aparente de partículas se obtuvo a partir de la cantidad de mercurio cuando se introdujo mercurio bajo una presión de hasta 410 MPa. La Fig. 1 es una vista que ilustra el

concepto de la densidad a granel y la densidad aparente de partículas de dióxido de manganeso electrolítico particulado.

Como se muestra en la Fig. 1, cuando se mide la densidad a granel, el mercurio se introduce bajo presión atmosférica. Por lo tanto, el mercurio no se llena en los poros (con un diámetro de poro de al menos 200 nm) 2 y los poros (con un diámetro de poro inferior a 200 nm) 3 en dióxido de manganeso electrolítico 1. Por otra parte, cuando se mide la densidad aparente de partículas, el mercurio 4 se llena en los poros (con un diámetro de poro de al menos 200 nm) 2 y los poros (con un diámetro de poro inferior a 200 nm) 3 por una presión alta. Sin embargo, bajo una presión bajo la cual se mide la densidad aparente de partículas, el mercurio 4 no se llena en poros muy finos (menos de 2 nm) entre los poros (con un diámetro de poro inferior a 200 nm) 3 en el dióxido de manganeso electrolítico 1.

#### 10 **(Medición de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) en la medición de DRX)**

El FWHM del dióxido de manganeso electrolítico se midió utilizando un aparato de difracción de rayos X habitual (MXP-3 fabricado por MAC Science Co., Ltd.). La medición se llevó a cabo utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5405\text{\AA}$ ) como la fuente de radiación, el modo de medición era barrido por etapas, la condición de barrido era de  $0,04^\circ$  por segundo, el tiempo de medición era de 3 segundos, y el intervalo de medición estaba dentro de un intervalo de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ .

#### 15 **(Cálculo de la relación de intensidad de pico (110)/(021))**

En el gráfico XRD obtenido de la misma manera que para FWHM, la línea de difracción en la vecindad de  $2\theta=22\pm 1^\circ$  se tomó como un pico correspondiente al plano (110), y la línea de difracción en la vecindad de  $2\theta=37\pm 1^\circ$  se tomó como un pico correspondiente al plano (021). La intensidad de pico del plano (110) se dividió por la intensidad de pico del plano (021) para obtener la relación de intensidad de pico (110)/(021).

#### 20 **(Medición del área de superficie específica BET)**

El área de superficie específica BET del dióxido de manganeso electrolítico se midió por adsorción de nitrógeno por procedimiento de un punto BET. Como aparato de medición, se utilizó un aparato de medición de superficie específico de adsorción gaseosa (FlowSorb III fabricado por Shimadzu Corporation). Antes de la medición, la muestra de medición fue sometida a tratamiento de desaireación por calentamiento a  $150^\circ\text{C}$  durante 40 minutos.

#### 25 **(Medición de la densidad de mezcla de cátodo formada)**

Se mezclaron 4,29 g de dióxido de manganeso electrolítico, 0,365 g de grafito y 0,345 g de solución acuosa de hidróxido de potasio que contenía 40% de hidróxido de potasio para obtener un polvo mezclado. El polvo mezclado se formó en un anillo bajo una presión de formación de 2 toneladas, y el anillo fue considerado como una mezcla de cátodo. La densidad de la mezcla de cátodo formada se midió a partir de la masa y las dimensiones de la mezcla de cátodo obtenida. La densidad de la mezcla de cátodo formada en cada ejemplo es un valor relativo en base a una densidad de la mezcla de cátodo formada en el Ejemplo Comparativo 1 del 100%.

#### 30 **(Medición de la característica de descarga de tasa media)**

Dos piezas de la mezcla de cátodo fueron preparadas con el mismo procedimiento anterior.

Usando las dos piezas de la mezcla de cátodo como cátodo y un material de ánodo que contenía zinc como ánodo, se preparó una celda de álcali-manganeso de batería AA. La celda de manganeso alcalino preparada se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas, y luego se midió la característica de descarga de tasa media.

Para medir la característica de descarga de tasa media, la celda se descargó continuamente a una corriente de descarga de 250 mA, y se midió el tiempo de descarga hasta que la tensión alcanzó una tensión de corte de 0,9 V. El tiempo de descarga de la descarga de tasa media en cada ejemplo fue un valor relativo basado en un tiempo de descarga en el Ejemplo Comparativo 1 del 100%.

#### 40 **(Medición de partículas de óxido de manganeso)**

0,5 g de dióxido de manganeso electrolítico se vertió en 50 ml de agua pura, irradiada con ondas ultrasónicas durante 10 segundos, una cantidad predeterminada de la suspensión espesa de dispersión preparada se cargó en un aparato de medición (Microtrac HRA fabricado por HONEWELL), y la distribución del tamaño de las partículas se midió mediante un procedimiento de difracción láser. A partir de los datos de distribución del tamaño de las partículas obtenidas, se obtuvo la distribución del tamaño de las partículas y el tamaño promedio de las partículas de óxido de manganeso. Para la medición, el índice de refracción del agua pura fue de 1,33, y el índice de refracción del dióxido de manganeso fue de 2,20.

#### 50 **EJEMPLO 1**

Dióxido de manganeso electrolítico disponible comercialmente (nombre comercial: HH-S fabricado por Tosoh Corporation) fue molido por un molino de chorro para preparar partículas electrolíticas de dióxido de manganeso con un tamaño promedio de partículas (volumen de tamaño promedio de partículas) de  $0,63\ \mu\text{m}$ . Las partículas de dióxido

de manganeso electrolítico obtenidas se consideraron partículas de óxido de manganeso. La distribución del tamaño de las partículas de óxido de manganeso se muestra en la Fig. 2. Las partículas de óxido de manganeso se dispersaron en agua a una concentración de 30 g/L para preparar una suspensión espesa.

5 Como un electrólito, se utilizó una solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso. La electrólisis se llevó a cabo añadiendo continuamente la suspensión espesa en el electrólito de modo que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrólito sea de 8 mg/L y añadiendo una solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de iones de manganeso de 40 g/L al electrólito para que la concentración de ácido sulfúrico en el electrólito sea de 34 g/L.

10 El aglomerado de dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado en el ánodo fue separado, lavado, molido y neutralizado para obtener dióxido de manganeso electrolítico pulverulento, que se consideró como el dióxido de manganeso electrolítico en este Ejemplo.

Las condiciones de electrólisis fueron tales que la densidad de corriente de electrólisis fue de 0,6 A/dm<sup>2</sup>, la temperatura de electrólisis fue de 96°C y el período de electrólisis fue de 14 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,65 V.

15 Las condiciones de producción de este ejemplo se muestran en la Tabla 1, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

### EJEMPLO 2

20 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrólito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrólito fuera de 5 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrólito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrólito fuera de 33,2 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,59 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 15 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,58 V.

25 Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo se muestran en la Tabla 1, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

### EJEMPLO 3

30 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrólito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrólito sea de 7,7 mg/L, y la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrólito para que la concentración de ácido sulfúrico en el electrólito sea de 34,3 g/L. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,66 V.

Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo se muestran en la Tabla 1, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

### EJEMPLO 4

35 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrólito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrólito sea de 6,9 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrólito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrólito sea de 32,8 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,62 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 15 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,7 V.

Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo se muestran en la Tabla 1, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

### EJEMPLO 5

45 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrólito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrólito sea de 6,9 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrólito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrólito en el primer término de electrólisis sea de 32 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrólito en el segundo término de electrólisis sea de 35 g/L, la densidad de corriente de electrólisis fue de 0,62 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 10 días en el primer término de electrólisis y de 5 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en estos ejemplos fue de 2,7 V.

Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo se muestran en la Tabla 1, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 2.

En este caso, el volumen de poros con un diámetro de poro superior a 200 nm del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo fue de 0,17 cm<sup>3</sup>/g. De esta manera, el volumen de poros con un diámetro de poro superior a 200 nm del dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 5 fue tan pequeño como de como máximo 0,2 cm<sup>3</sup>/g.

**EJEMPLO 6**

5 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito de modo que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 6,6 mg/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,62 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 12 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,6 V.

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

**EJEMPLO 7**

15 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 6,6 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sea de 33 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sea de 35 g/L, la densidad de corriente de electrólisis fue de 0,62 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 7 días en el primer término de electrólisis y de 5 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en estos ejemplos fue de 2,6 V.

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

**EJEMPLO 8**

25 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 24 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de iones de manganeso de 43 g/L se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito sea de 35 g/L, y la densidad de corriente de electrólisis era de 0,75 A/dm<sup>2</sup>. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,2 V.

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

**EJEMPLO 9**

35 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 18 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de iones de manganeso de 43 g/L se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito sea de 35 g/L, y la densidad de corriente de electrólisis era de 0,86 A/dm<sup>2</sup>. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,31 V.

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

40 **EJEMPLO 10**

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito de modo que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 6,4 mg/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,61 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 15 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 2,67 V.

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

[Tabla 1]

Condiciones de electrólisis									
	Concentración de iones de manganeso (g/L) de solución de alimentación de sulfato de manganeso	Concentración de sulfúrico (g/L) de mezcla de sulfúrico/sulfato de manganeso		Densidad de corriente de electrólisis (A/dm <sup>2</sup> )	Período de electrólisis (días)	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Tensión de electrólisis (V) al fin de la electrólisis		
		Primer término de electrólisis	Último término de electrólisis						
Ejemplo 1	40	34	-	0,6	14	8	2,65		
Ejemplo 2	40	33,2	-	0,59	15	5	2,58		
Ejemplo 3	40	34,3	-	0,6	14	7,7	2,66		
Ejemplo 4	40	32,8	-	0,62	15	6,9	2,7		
Ejemplo 5	40	32	35	0,62	15	6,9	2,7		
Ejemplo 6	40	34	-	0,62	12	6,6	2,6		
Ejemplo 7	40	33	35	0,62	12	6,6	2,6		
Ejemplo 8	43	35	-	0,75	14	24	2,2		
Ejemplo 9	43	35	-	0,86	14	18	2,31		
Ejemplo 10	40	34	-	0,61	15	6,4	2,67		

[Tabla 2]

Dióxido de manganeso electrolítico											
	volumen de poro de 2-50 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 50-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 2-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	área de superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad aparente de partículas (g/cm <sup>3</sup> )	FWHM (grados)	Potencial alcalino (mV)	(110)/(021) (-)	Densidad (%) de producto formado	Característica de descarga de tasa media (%)
Ejemplo 1	0,0023	0,0339	0,0362	29,4	2,0	4,0	2,42	257	0,98	-	-
Ejemplo 2	0,0003	0,0207	0,0210	29,1	1,6	3,5	2,39	279	0,73	106	110
Ejemplo 3	0,0028	0,0399	0,0427	22,4	2,0	4,1	1,91	270	1,01	-	-
Ejemplo 4	0,0021	0,0087	0,0108	28,9	2,2	3,9	2,28	278	0,81	-	-
Ejemplo 5	0,0020	0,0077	0,0097	30,1	2,1	3,5	2,36	285	0,77	104	108
Ejemplo 6	0,0018	0,0096	0,0114	32,1	2,2	3,9	2,45	280	0,61	-	-
Ejemplo 7	0,0022	0,0145	0,0167	33,9	1,8	3,6	2,42	290	0,66	102	107
Ejemplo 8	0,0017	0,0134	0,0151	14,1	2,3	4,0	1,62	276	0,96	-	-
Ejemplo 9	0,0010	0,0116	0,0126	16,9	2,3	4,1	1,91	281	0,91	-	-
Ejemplo 10	0,0035	0,0120	0,0155	25,3	2,2	3,9	2,18	285	0,87	105	104

**EJEMPLO 11**

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito fuera de 20 mg/L. La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito fuera de 42 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,88 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 1 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 1,98 V.

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

**EJEMPLO 12**

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito fuera de 20 mg/L. La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito fuera de 28 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,88 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 1 días. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este Ejemplo fue de 1,95 V.

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

**EJEMPLO 13**

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito fuera de 20 mg/L. La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sería de 25 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sería de 40 g/L. La densidad de corriente de electrólisis fue de 0,88 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 días en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en estos ejemplos fue de 1,90 V.

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

**EJEMPLO 1 (Ejemplo de referencia)**

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito fuera de 20 mg/L. La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sería de 30 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sería de 45 g/L. La densidad de corriente de electrólisis fue de 0,5 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 días en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en estos ejemplos fue de 1,71 V.

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

**EJEMPLO 15 (Ejemplo de referencia)**

El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito fuera de 20 mg/L. La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sería de 30 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sería de 45 g/L. La densidad de corriente de electrólisis fue de 1,0 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 días en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en estos ejemplos fue de 1,98 V.

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

**EJEMPLO 16 (Ejemplo de referencia)**

- El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito fuera de 50 mg/L. La solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sería de 30 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sería de 45 g/L. La densidad de corriente de electrólisis fue de 0,88 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 días en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en estos ejemplos fue de 1,91 V.
- 5
- 10 Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este Ejemplo se muestran en la Tabla 3, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 3]

Condiciones de electrólisis									
Ejemplo	Concentración de iones de manganeso (g/L) de solución de alimentación sulfato manganeso	Concentración de mezcla de ácido sulfúrico (g/L) en solución de manganeso		Densidad de corriente de electrólisis (A/dm <sup>2</sup> )	Período de total electrólisis (días)	Electrólisis después del cambio (días)	Concentración de partículas de óxido manganeso (mg/L)	Tensión de electrólisis (V) al final de la electrólisis	
		Primer término de electrólisis	Ultimo término de electrólisis						
Ejemplo 11	40	42	-	0,88	1	-	20	1,98	
Ejemplo 12	40	28	-	0,88	1	-	20	1,95	
Ejemplo 13	40	25	40	0,88	3	1	20	1,90	
Ejemplo 14	40	30	45	0,5	3	1	20	1,71	
Ejemplo 15	40	30	45	1,0	3	1	20	1,98	
Ejemplo 16	40	30	45	0,88	3	1	50	1,91	

[Tabla 4]

	Dióxido de manganeso electrolítico								
	volumen de poro de 2-50 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 50-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 2-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	ÁREA de superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad aparente de partículas (g/cm <sup>3</sup> )	FWHM (grados)	Potencial alcalino (mV)	(110)/(021) (-)
Ejemplo 11	0,0000	0,005	0,0050	12,1	2,3	3,9	1,91	282	0,85
Ejemplo 12	0,0003	0,004	0,0043	17,1	2,2	3,6	2,55	257	0,68
Ejemplo 13	0,0000	0,004	0,0040	12,6	2,3	3,9	1,90	268	1,01
Ejemplo 14	0,0000	0,005	0,0050	14,7	2,2	3,9	1,77	279	0,87
Ejemplo 15	0,0002	0,005	0,0052	19,9	2,2	3,7	1,88	293	0,93
Ejemplo 16	0,0000	0,005	0,0050	12,8	2,4	4,0	1,60	272	1,10

### EJEMPLO COMPARATIVO 1

- 5 La electrólisis se llevó a cabo utilizando una solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso como electrolito y añadiendo una solución de alimentación de sulfato de manganeso con una concentración de iones de manganeso de 40 g/L al electrolito para que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito fuera de 34 g/L. La concentración de partículas de óxido de manganeso en la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso durante la electrólisis fue de 2,1 mg/L.
- 10 El aglomerado de dióxido de manganeso electrolítico electrodepositado en el ánodo fue separado, lavado, molido y neutralizado para obtener dióxido de manganeso electrolítico polvoriento, que fue considerado como dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo.
- Las condiciones de electrólisis fueron tales que la densidad de corriente de electrólisis fue de 0,6 A/dm<sup>2</sup>, la temperatura de electrólisis fue de 96°C y el período de electrólisis fue de 15 días. El voltaje de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 3,2 V.
- 15 Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 5, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 6.
- 20 Del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo, el volumen de los mesoporos era más grande que el del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención. Además, la FWHM del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo era tan grande como 2,95°. Así, se encontró que el dióxido de manganeso electrolítico obtenido por un procedimiento de electrólisis en una concentración baja de partículas de óxido de manganeso es diferente del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención no sólo en la estructura de poro, sino también en la cristalinidad.
- 25 Además, del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo, la característica de la descarga de la tasa media era más baja que la del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención aunque su potencial álcali era el mismo nivel como el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

**EJEMPLO COMPARATIVO 2**

5 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto que la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito fuera de 25 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,2 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 30 días. El voltaje de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 2,3 V.

Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 5, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 6.

10 Se encontró que del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo, el volumen de los mesoporos es más grande que el del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, y el potencial álcali es más bajo que el del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

15 Además, la relación de intensidad de pico (110)/(021) en este ejemplo comparativo fue de 1,75, y se confirmó que del dióxido de manganeso electrolítico obtenido en condiciones de baja densidad de corriente de electrólisis, no sólo el volumen de los mesoporos y el potencial alcalino, sino también la cristalinidad son diferentes de los del dióxido de manganeso electrolítico en el ejemplo.

**EJEMPLO COMPARATIVO 3**

20 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 30 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito sea de 25 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 1,5 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 4 días. El voltaje de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 3,48 V.

25 Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 5, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 6.

30 Del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo, el volumen de los mesoporos era más grande que el del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención, y el potencial alcalino era más bajo. En consecuencia, se encontró que el dióxido de manganeso electrolítico obtenible bajo condiciones de electrólisis con una alta densidad de corriente de electrólisis no tiene ninguno del volumen de los mesoporos y el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

[Tabla 5]

	Condiciones de electrólisis					
	Concentración de iones de manganeso (g/L) de solución de alimentación de sulfato de manganeso	Concentración de ácido sulfúrico (g/L) en solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso	Densidad de corriente de electrólisis (A/dm <sup>2</sup> )	Período de electrólisis (días)	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Tensión de electrólisis (V) al final de la electrólisis
Ejemplo comparativo 1	40	34	0,6	15	2,1	2,8
Ejemplo comparativo 2	40	25	0,2	30	-	2,3
Ejemplo comparativo 3	40	25	1,5	4	30	3,48

[Tabla 6]

Dioxido de manganeso electrolitico											
	volumen de poro de 2-50 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 50-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 2-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	área de superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad a granel (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad aparente de partículas (g/cm <sup>3</sup> )	FWHM (grados)	Potencial alcalino (mV)	(110)/(021) (-)	Densidad (%) de producto formado	Característica de descarga de tasa media (%)
Ejemplo comparativo 1	0,0059	0,0096	0,0155	38	1,9	3,5	2,95	275	0,56	100	100
Ejemplo comparativo 2	0,0087	0,0098	0,0185	38	1,7	3,2	1,75	238	1,08	-	-
Ejemplo comparativo 3	0,0264	0,0145	0,0409	48	1,7	3,5	3,46	235	0,58	-	-

5 Como es evidente a partir de estos resultados, del dióxido de manganeso electrolítico en cada ejemplo, la densidad del producto formado fue mayor que la del dióxido de manganeso electrolítico en cada ejemplo comparativo. Particularmente con respecto al dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo 2, aunque su densidad a granel es menor que la del dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo Comparativo 1, la densidad de la mezcla de cátodo formada que lo usa y la característica de descarga de tasa media son más altas que las del dióxido de manganeso electrolítico en el Ejemplo Comparativo 1.

A partir de estos resultados, se ha descubierto que el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es excelente en la característica de descarga de tasa media dado que tiene ambos del volumen de los mesoporos y el potencial alcalino.

#### 10 **EJEMPLO COMPARATIVO 4**

15 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 20 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito sea de 56 g/L, la densidad de corriente de electrólisis era de 0,88 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis era de 1 día. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 2,06 V.

Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este Ejemplo Comparativo se muestran en la Tabla 7, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 8.

20 Por electrólisis en este ejemplo comparativo, un fenómeno tal que el dióxido de manganeso electrolítico depositado fue pelado del electrodo, denominado pelado, ocurrió con frecuencia durante el período de la electrólisis, y el rendimiento del dióxido de manganeso electrolítico fue muy bajo. Además, el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico obtenido era bajo. De este modo, se confirmó que por electrólisis con una concentración alta de ácido en el electrolito, no sólo el dióxido de manganeso electrolítico apenas se obtiene, sino que tampoco se obtiene el dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención.

#### 25 **EJEMPLO COMPARATIVO 5**

30 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 20 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sea de 30 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sea de 45 g/L, la densidad de corriente de electrólisis fue de 1,1 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 día en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 3,14 V.

35 Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este Ejemplo Comparativo se muestran en la Tabla 7, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 8.

40 Por electrólisis en este Ejemplo Comparativo, un fenómeno tal que el dióxido de manganeso electrolítico depositado fue pelado del electrodo, denominado pelado, ocurrió durante el período de la electrólisis. Además, el dióxido de manganeso electrolítico obtenido fue tal que el volumen de los mesoporos tendía a ser ligeramente mayor y el potencial alcalino era bajo.

#### **EJEMPLO COMPARATIVO 6**

45 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 20 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sea de 30 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sea de 45 g/L, la densidad de corriente de electrólisis fue de 0,4 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 día en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 1,68 V.

Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este Ejemplo Comparativo se muestran en la Tabla 7, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 8.

55 Del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo, el volumen de los mesoporos era pequeño, pero el potencial alcalino era bajo.

**EJEMPLO COMPARATIVO 7**

5 El dióxido de manganeso electrolítico se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la suspensión espesa se añadió continuamente al electrolito para que la concentración de las partículas de óxido de manganeso en el electrolito sea de 60 mg/L, la solución de alimentación de sulfato de manganeso se añadió al electrolito de modo que la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el primer término de electrólisis sea de 30 g/L y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito en el segundo término de electrólisis sea de 45 g/L, la densidad de corriente de electrólisis fue de 0,88 A/dm<sup>2</sup> y el período de electrólisis fue de 1 día en el primer término de electrólisis y de 2 días en el último término de electrólisis. La tensión de electrólisis al final de la electrólisis en este ejemplo comparativo fue de 1,86 V.

10 Las condiciones para la producción del dióxido de manganeso electrolítico en este Ejemplo Comparativo se muestran en la Tabla 7, y los resultados de la evaluación del dióxido de manganeso electrolítico obtenido se muestran en la Tabla 8.

Del dióxido de manganeso electrolítico en este ejemplo comparativo, el volumen de los mesoporos era pequeño, pero el potencial alcalino era bajo.

15

[Tabla 7]

Condiciones de electrólisis									
	Concentración de iones de manganeso (g/L) de solución de alimentación de sulfato de manganeso	Concentración de ácido sulfúrico (g/L) en solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso		Período total de electrólisis (días)	Electrólisis después del cambio (días)	Concentración de partículas de óxido de manganeso (mg/L)	Tensión de electrólisis (V) al final de la electrólisis		
		Primer término de electrólisis	Último término de electrólisis						
Ejemplo comparativo 4	40	56	-	1	-	20	2,06		
Ejemplo comparativo 5	40	30	45	3	1	20	3,14		
Ejemplo comparativo 6	40	30	45	3	1	20	1,68		
Ejemplo comparativo 7	40	30	45	3	1	60	1,86		

[Tabla 8]

	Dióxido de manganeso electrolítico								
	volumen de poro de 2-50 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 50-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	volumen de poro de 2-200 nm (cm <sup>3</sup> /g)	área de superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad a granel (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad aparente de partículas (g/cm <sup>3</sup> )	FWHM (grados)	Potencia l alcalino (mV)	(110)/(021) (-)
Ejemplo comparativo 4	0,0004	0,006	0,0064	15,3	2,3	3,7	2,49	240	0,64
Ejemplo comparativo 5	0,0029	0,006	0,0089	31,4	2,1	3,6	3,20	216	0,49
Ejemplo comparativo 6	0,0000	0,004	0,0040	15,0	2,2	3,8	1,71	245	0,97
Ejemplo comparativo 7	0,0000	0,005	0,0050	8,9	2,2	3,8	1,62	232	1,11

**Aplicabilidad industrial**

5 El dióxido de manganeso electrolítico de la presente invención es convenientemente utilizado como un material activo catódico para las celdas primarias tal como celdas secas de manganeso y celdas secas de álcali-manganeso.

**Símbolos de referencia**

- 1: Dióxido de manganeso electrolítico
- 2: Poro (con un diámetro de poro superior a 200 nm)
- 3: Poro (con un diámetro de poro máximo de 200 nm)
- 10 4: Mercurio (Hg)

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Dióxido de manganeso electrolítico **caracterizado porque** el potencial medido en una solución acuosa de KOH 40% en peso utilizando un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio como estándar es superior a 250 mV e inferior a 310 mV, y el volumen de poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 50 nm es como máximo de 0,0055 cm<sup>3</sup>/g,
- en el que el volumen de poros con un diámetro de poro de al menos 2 nm y como máximo 200 nm es como máximo de 0,0555 cm<sup>3</sup>/g, y
- en el que el área de superficie específica BET es de al menos 12 m<sup>2</sup>/g y menor que 36 m<sup>2</sup>/g.
- 10 2. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la densidad a granel es de al menos 1,5 g/cm<sup>3</sup>.
3. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la densidad aparente de partículas es de al menos 3,4 g/cm<sup>3</sup>.
- 15 4. El dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ancho completo a la mitad del máximo de la línea de difracción del plano (110) en la vecindad de  $2\theta=22\pm 1^\circ$  en un estándar de medición de DRX usando radiación CuK $\alpha$  como la fuente de luz es de al menos 1,6° y al menos 2,6°.
- 20 5. Un procedimiento de producción del dióxido de manganeso electrolítico definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, por suspensión del óxido de manganeso en una solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, **caracterizado porque** las partículas de óxido de manganeso se mezclan continuamente con la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso, y la electrólisis se lleva a cabo a una concentración de las partículas de óxido de manganeso en la solución de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso superior a 3 mg/L y como máximo 30 mg/L, a una concentración de ácido sulfúrico en la solución de mezcla de ácido sulfúrico/sulfato de manganeso de al menos 25 g/L y como máximo 55 g/L, a una densidad de corriente de electrólisis al ánodo de al menos 0,55 A/dm<sup>2</sup> y como máximo 0,88 A/dm<sup>2</sup>.
- 25 6. El procedimiento de producción del dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la concentración de ácido sulfúrico en la terminación de la electrólisis es más alta que la concentración de ácido sulfúrico al inicio de la electrólisis.
- 30 7. Un material activo catódico que contiene el dióxido de manganeso electrolítico definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

Fig. 1

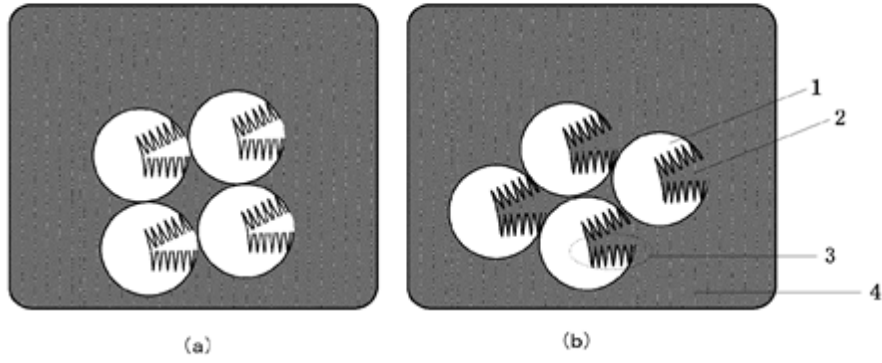


Fig. 2

