

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 915**

51 Int. Cl.:

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/42 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2020** **E 20197382 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 3806219**

54 Título: **Material catódico para baterías acuosas secundarias de dióxido de manganeso**

30 Prioridad:

07.10.2019 SE 1930318

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

02.07.2024

73 Titular/es:

**ENERPOLY AB (100.0%)
Teknikringen 38
114 28 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**CHAMOUN, MYLAD;
SKÅRMAN, BJÖRN y
VIDARSSON, HILMAR**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 974 915 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

Material catódico para baterías acuosas secundarias de dióxido de manganeso

5 **Campo técnico**

El presente documento se refiere a un material catódico para una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, a una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso que comprende dicho material catódico y a un método para la producción de dicho material catódico.

10

Antecedentes de la técnica

Existe una creciente preocupación por la dependencia de las baterías de iones de litio de una disponibilidad limitada de materiales básicos, unos materiales caros para baterías de alta densidad de energía y seguridad poco fiable. Esto ha reavivado el interés en las baterías que emplean electrolitos a base de agua y materiales de abundantes recursos.

15

La batería alcalina tradicional de dióxido de manganeso y cinc tiene una alta densidad de energía comparable a la de las baterías de iones de litio, ofrece un precio más bajo por kilovatio-hora y es segura. La ciclabilidad de la batería es limitada debido a las inestabilidades estructurales en el electrodo de cinc y las fases irreversibles formadas durante el ciclo en el electrodo de dióxido de manganeso. En el electrodo de dióxido de manganeso, la irreversibilidad surge de las fases espinela, Mn_3O_4 y $ZnMn_2O_4$, que son electroquímicamente inactivas. Superar estas fases inactivas es posible con un electrolito acuoso a base de sulfato de cinc, donde el pH es ligeramente ácido o neutro y da lugar a un cambio en la química redox, que se describe, por ejemplo, en el documento US 8.663.844 B2.

20

En un electrolito acuoso a base de sulfato de cinc, el hidroxisulfato de cinc pentahidratado, $Zn_4(OH)_6(SO_4) \cdot 5H_2O$, precipita durante la descarga tras la inserción de protones en dióxido de manganeso. Este precipitado actúa como un tampón de pH y consume iones de hidróxido generados a partir de los protones insertados y al mismo tiempo bloquea los sitios activos del electrodo. Esto puede tapar los poros y finalmente dificultar la difusión de iones a la superficie y aumentar la resistencia de la batería. Por lo tanto, es necesario limitar y facilitar la precipitación a partir del aislamiento de la superficie activa.

30

El electrodo positivo de las baterías acuosas secundarias de sulfato de cinc y dióxido de manganeso normalmente consiste en polimorfos amorfos de dióxido de manganeso en capas o en túneles, tales como α -, β -, δ -, γ -dióxido de manganeso o ramsdellita, y mezclas de los mismos, así como aditivos conductores y aglutinantes. El precipitado de hidroxisulfato de cinc electroquímicamente inactivo que se forma durante la descarga necesita una afinidad elevada para evitar el bloqueo de las partículas activas. Ninguno de estos componentes facilita suficientemente el precipitado. Por lo tanto, el precipitado que surge en el electrodo de dióxido de manganeso formado durante el ciclo de las baterías secundarias acorta su vida útil y limita la energía específica aplicable y la densidad de energía requerida para las soluciones aplicadas.

35

40

Sumario de la invención

Un objeto de la presente divulgación es proporcionar un material catódico para una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso que comprende dicho material catódico y un método para la producción de dicho material catódico, en donde cuando el material catódico se utiliza en una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso hay una conductividad eléctrica mejorada y una formación reducida de precipitados durante la descarga en comparación con soluciones conocidas.

45

La invención se define mediante las reivindicaciones independientes de la patente adjuntas. De las reivindicaciones dependientes de la patente surgen realizaciones no limitantes, los dibujos adjuntos y la siguiente descripción.

50

De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un material catódico para una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, de acuerdo con la reivindicación 1.

Las partículas de manganeso pueden tener una morfología que incluye hilos, fibras, cubos, plaquetas, esferas y morfología desigual. Las partículas pueden tener un diámetro promedio de 5 nm a 50 μm , preferentemente de 1 a 10 μm .

55

Las partículas de dióxido de manganeso no modificadas tienen una estructura gamma monofásica que consiste en una base que construye octaedros de MnO_6 que forman polimorfos de dióxido de manganeso adheridos; ramsdellita y pirolusita (β dióxido de manganeso).

60

Del 20 al 100 % de una composición global promedio de partículas de dióxido de manganeso modificadas tiene una estructura de β dióxido de manganeso, siendo el resto otras estructuras polimorfas de dióxido de manganeso, Mn_3O_4 o combinaciones de las mismas (medidas con difracción de rayos X en polvo). Otras de dichas estructuras polimorfas de dióxido de manganeso pueden ser, por ejemplo, α , β , δ , γ , λ y ramsdellita. En algunas realizaciones del 30 al 100 %,

65

del 40 al 100 %, del 50 al 100 %, del 60 al 100 %, del 70 al 100 %, del 80 al 100 % o del 90 al 100 % de una composición global promedio de partículas de dióxido de manganeso tiene una estructura de β dióxido de manganeso. Cuanto más cerca del 100 % de la estructura de β dióxido de manganeso, es decir, una estructura monofásica de β dióxido de manganeso, mejor será el rendimiento del material catódico cuando se utiliza en una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso.

Las técnicas de difracción de rayos X (DRX) en polvo son bien conocidas en la materia y se utilizan principalmente para la identificación de fases de un material cristalino. El material analizado se muele finamente, se homogeneiza y se determina la composición global promedio. Las posiciones y la intensidad relativa de las líneas en un patrón de difracción son indicativas de una fase y un material en particular. Una mezcla multifásica muestra más de un patrón superpuesto, lo que permite la determinación de las concentraciones relativas de fases en la mezcla.

El contenido de carbono de las partículas de dióxido de manganeso no modificadas es aproximadamente un 0,02 % en peso. Las partículas de dióxido de manganeso modificadas tienen un contenido de carbono inferior del 0,005 al 0,01 % en peso.

El contenido de carbono es el contenido total de carbono de las partículas de dióxido de manganeso, es decir, en la masa y en la superficie. El contenido de carbono se puede medir mediante un análisis LECO, que es un método para determinar la concentración de elementos en una muestra metálica, incluido el carbono. La absorción infrarroja y la conductividad térmica se utilizan para medir los gases de combustión en una muestra metálica. Este proceso determina la presencia y concentración de, por ejemplo, carbono.

El estado de valencia del manganeso de la superficie de las partículas de dióxido de manganeso, medido con espectroscopía de fotoelectrones de rayos X utilizando rayos X monocromáticos Al K_{α} , tiene una posición máxima para el borde Mn2p_{3/2} de 642 eV a 642,5 eV y una diferencia de posición máxima para los bordes Mn3s_{1/2} y Mn3s_{1/2} bordes de 4 a 5 eV. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se puede realizar utilizando rayos X monocromáticos Al K_{α} que tienen una energía fotónica de 1486,6 eV.

Antes de la modificación, las partículas de dióxido de manganeso pueden comprender β dióxido de manganeso, δ dióxido de manganeso, dióxido de manganeso electrolítico, pirolusita, birnessita, ramsdellita, hollandita, romanechita, todorokita, litioforita, calcofanita, birnessita rica en sodio o potasio, criptomelana, buserita, óxido de manganeso, una forma espinela de dióxido de manganeso y cualquier combinación de los mismos, preferentemente dióxido de manganeso electrolítico o β dióxido de manganeso.

El aditivo eléctricamente conductor puede ser uno cualquiera o más de carbono, níquel, cobre, cobalto, titanio y hierro.

El carbono puede ser grafito expandido o negro de carbono, o una mezcla de los mismos.

El aglutinante puede seleccionarse de uno cualquiera o más de polietileno, ácido poliacrílico, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estirenobutadieno (SBR), copolímero de estireno y butadieno modificado (PSBR), carboximetilcelulosa (CMC) de sodio, poli(acetato de vinilo) (PVA), polietilenglicol (PEG), poli(acrilato de butilo) (PBA), poliuretano (PU), poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, ácido perfluorosulfónico y poli(3,4-etilendioxitiofeno).

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, que comprende un cátodo que comprende el material catódico descrito anteriormente, un ánodo de cinc, un separador para separar dicho cátodo de dicho ánodo y un electrolito acuoso que comprende iones de cinc y manganeso.

Con dicha batería que comprende dicho material catódico se puede obtener una mejora significativa en la densidad de energía en comparación con las baterías que tienen aditivos de carbono convencionales en el cátodo, y la batería muestra un rendimiento de batería notable.

Se cree que con el presente material catódico hay una conductividad eléctrica mejorada y un mayor número de vacantes de oxígeno, que facilitan la inserción de cationes en el material en comparación con el material convencional.

Sin quedar ligados a teoría alguna, se cree que las partículas de dióxido de manganeso modificadas también pueden suprimir la formación de precipitados en la superficie, tal como la formación de $Zn_4(OH)_6(SO_4) \cdot 5H_2O$ cuando se utiliza con un electrolito acuoso a base de sulfato de cinc, y mantiene el electrodo electroquímicamente activo durante el ciclo de la batería. Como entre el 20 y el 100 % de una composición global promedio de partículas de dióxido de manganeso tiene una estructura de β dióxido de manganeso, la batería puede realizar ciclos repetidos y presentar una mejora en la capacidad específica a lo largo de los ciclos. Cuanto más se acerque al 100 % de estructura de β dióxido de manganeso, mejor será el rendimiento del material catódico cuando se utiliza en una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso.

El electrolito puede comprender iones de cinc y manganeso en un intervalo de 0,01 a 5 molar, preferentemente de 0,1 a 3 molar y tiene un pH de 1 a 7, preferentemente de 4 a 5.

- El electrolito acuoso puede comprender uno cualquiera o más de sulfato, acetato, citrato, yoduro, cloruro, perclorato, nitrato, fosfato, triflato, bis(trifluorometanosulfonil)imida, tetrafluoroborato y bromuro, preferentemente anión sulfato. El electrolito acuoso puede comprender, además de agua, uno cualquiera o más de alcoholes, nitrilos, carbonatos, éteres, sulfóxidos, glicoles, ésteres y aminas.
- La batería puede tener una configuración seleccionada de configuración cilíndrica, de pila de botón, de bobina, plana, prismática o líquida.
- La batería puede comprender además un separador, en donde el separador se selecciona de polietileno, celulosa, óxido de celulosa cerámica, fibra de vidrio de sílice, polipropileno, celofán, alcohol polivinílico, politetrafluoroetileno, poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), nailon, sílice porosa, membranas cerámicas de alúmina, fibras y cualquier combinación de las mismas.
- El ánodo de cinc puede ser una lámina de cinc sólida, una malla de cinc, una varilla de cinc, polvo de cinc comprimido o una capa de cinc sobre un colector de corriente. El cinc puede ser una aleación de cinc. Ejemplos no limitantes de aleaciones de cinc son cinc con plomo, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cadmio, wolframio, bismuto, estaño, indio, antimonio, cobre y/o titanio.
- La batería puede comprender además un colector de corriente positiva que comprende uno cualquiera o más de carbono, titanio, níquel, cobalto, cobre, hierro, molibdeno y acero inoxidable.
- La batería puede comprender además un colector de corriente negativa que comprende uno cualquiera o más de los metales carbono, boro, plomo, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cadmio, wolframio, bismuto, estaño, indio, antimonio, cobre, titanio y cinc.
- De acuerdo con un tercer aspecto, se proporciona un método para producir un material catódico para una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, comprendiendo el método: proporcionar partículas de dióxido de manganeso, proporcionar una solución de recubrimiento que comprende una fuente de carbono orgánico, teniendo la solución de recubrimiento una concentración de carbono orgánico del 0,5 al 3 % en peso de las partículas de dióxido de manganeso, recubrir las partículas de dióxido de manganeso con la solución de recubrimiento, secar las partículas de dióxido de manganeso recubiertas de carbono y calentar las partículas de dióxido de manganeso recubiertas de carbono secas.
- La concentración de carbono orgánico de la solución de recubrimiento puede ser del 0,5 al 3 % en peso de las partículas de dióxido de manganeso.
- La solución de recubrimiento puede comprender un disolvente seleccionado de agua, etanol en agua, por ejemplo, etanol al 20 %, u otros disolventes conocidos en la materia como adecuados para disolver carbonos orgánicos.
- Las partículas de dióxido de manganeso recubiertas de carbono se pueden secar a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas, tales como una temperatura entre 50 y 100 °C, o de 50 a 80 °C.
- El secado de las partículas de dióxido de manganeso recubiertas puede realizarse al vacío y/o durante la agitación.
- El calentamiento de las partículas secas de dióxido de manganeso recubiertas de carbono puede realizarse a una temperatura de hasta 450 °C durante un período de tiempo inferior o igual a 30 minutos, y a una velocidad de calentamiento de 2 a 20 °C/min y, opcionalmente, en una atmósfera inerte.
- El calentamiento puede realizarse a una temperatura de 410 a 430 °C durante un período de tiempo de 2 a 10 minutos y a una velocidad de calentamiento de 5 a 15 °C/min.
- La fuente de carbono orgánico puede seleccionarse de uno o más de monosacáridos, disacáridos, maltodextrina, almidón y celulosa hidrogenada.
- En un ejemplo, la fuente de carbono orgánico es un hidrato de carbono tal como sacarosa.
- Con este método, se puede obtener el material catódico descrito anteriormente.
- Breve descripción de los dibujos**
- En la figura 1 se muestra una imagen de microfotografía electrónica de barrido de un material de dióxido de manganeso convencional, material de referencia.
- En la figura 2 se muestra una imagen de microfotografía electrónica de barrido de un material de referencia tratado con calor con 0 % de sacarosa (0 % Sc).

En la figura 3 se muestra una imagen de microfotografía electrónica de barrido de un material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 1,5 % de sacarosa (1,5 % Sc).

- 5 En la figura 4 se muestra una imagen de microfotografía electrónica de barrido de un material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 7,5 % de sacarosa (7,5 % Sc).

En la figura 5 se muestra una imagen de microfotografía electrónica de barrido de un material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 15 % de sacarosa (15 % Sc).

- 10 En la figura 6 se muestran patrones de difracción de rayos X en polvo del material de referencia y del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 0 %, 1,5 %, 7,5 % y 15 % de Sc, respectivamente.

- 15 En la figura 7 se resume el ciclo del material de referencia y del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 0 %, 1,5 %, 7,5 % y 15 % de Sc, respectivamente, con sus respectivas cargas de masa activa durante 100 ciclos a razón de 60 mAh/g.

- 20 En la figura 8 se muestran datos de la técnica de valoración intermitente galvanostática (GITT, del inglés *galvanostatic intermittent titration technique*) del material de referencia tanto en descarga (figura superior) como en carga (figura inferior). En ambas indicaciones, se aplicó un impulso galvanostático de 2 minutos de 50 mAh/g con una etapa posterior de descanso de 30 minutos. La resistencia que se muestra en el eje de ordenadas derecho corresponde a la caída de IR en cada impulso galvanostático.

- 25 En la figura 9 se muestran los datos de la técnica de valoración intermitente galvanostática (GITT) de la muestra tratada con calor con 1,5 % de Sc tanto en descarga (figura superior) como en carga (figura inferior). En ambas indicaciones, se aplicó un impulso galvanostático de 2 minutos de 50 mA/g con una etapa posterior de descanso de 30 minutos. La resistencia que se muestra en el eje de ordenadas derecho corresponde a la caída de IR en cada impulso galvanostático.

- 30 En la figura 10 se muestran los datos de la técnica de valoración intermitente galvanostática (GITT) de la muestra tratada con calor con 7,5 % de Sc tanto en descarga (figura superior) como en carga (figura inferior). En ambas indicaciones, se aplicó un impulso galvanostático de 2 minutos de 50 mA·g⁻¹ con una etapa posterior de descanso de 30 minutos. La resistencia que se muestra en el eje de ordenadas derecho corresponde a la caída de IR en cada impulso galvanostático.

- 35 En la figura 11 se muestran voltamogramas cíclicos del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 1,5 % de Sc en función de la velocidad de barrido (0,2 a 10 mV/s) sobre la ventana de potencial de 0,9 a 2,0 V.

- 40 En la figura 12 se muestra la capacidad de descarga específica del material de referencia y del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con un 1,5 %, 7,5 % y 15 % de Sc, respectivamente, en función de sus voltamogramas cíclicos.

- 45 En la figura 13 se muestran patrones de difracción de rayos X en polvo de material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 0 %, 1,5 %, 3 %, 4,5 % y 6 % de Sc, respectivamente, para identificar la transformación de fase de dióxido de manganeso a Mn₃O₄.

- 50 En la figura 14 se muestran patrones de difracción de rayos X en polvo de material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 0 %, 0,25 %, 0,5 %, 1 % y 3 % de Sc para identificar la concentración óptima de adición de sacarosa en el proceso de reducción carbotérmica.

En la figura 15 se muestra la desconvolución de los espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de Mn2s y Mn3p medidos del material de referencia tratado con calor (0 % Sc).

- 55 En la figura 16 se muestra la desconvolución de los espectros de XPS de Mn2s y Mn3p medidos del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 0,25 % de Sc.

En la figura 17 se muestra la desconvolución de los espectros de XPS de Mn2s y Mn3p medidos del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 0,5 % de Sc.

- 60 En la figura 18 se muestra la desconvolución de los espectros de XPS de Mn2s y Mn3p medidos del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 1 % de Sc.

- 65 En la figura 19 se muestra la desconvolución de los espectros de XPS de Mn2s y Mn3p medidos del material de referencia tratado con calor y modificado en la superficie con 3 % de Sc.

En la figura 20 se resume el ciclo de los materiales de dióxido de manganeso modificados estudiados durante 20 ciclos a una velocidad de 10 mAh/g.

En la figura 21 se muestran las curvas de descarga de los materiales de dióxido de manganeso modificados estudiados durante el primer ciclo a una velocidad de descarga de 10 mAh/g.

En la figura 22 se muestran las curvas de descarga de los materiales de dióxido de manganeso modificados estudiados durante el segundo ciclo a una velocidad de descarga de 10 mAh/g.

10 PARTE EXPERIMENTAL

Cátodo

Material

El material catódico comprende una mezcla comprimida de partículas de dióxido de manganeso modificadas, un aditivo eléctricamente conductor y un aglutinante.

Partículas de dióxido de manganeso. Las partículas de dióxido de manganeso no modificadas pueden comprender β dióxido de manganeso, γ dióxido de manganeso, δ dióxido de manganeso, dióxido de manganeso electrolítico, pirolusita, birnessita, ramsdellita, hollandita, romanechita, todorokita, litioforita, calcofanita, birnessita rica en sodio o potasio, criptomelana, busserita, óxido de manganeso, una forma espinela de dióxido de manganeso y cualquier combinación de los mismos. Las partículas de dióxido de manganeso pueden tener una morfología que incluye hilos, fibras, cubos, plaquetas, esferas y morfología desigual. Las partículas de dióxido de manganeso pueden tener un diámetro promedio de 5 nm a 50 μ m, preferentemente de 1 a 10 μ m.

Aditivo conductor. Como aditivo conductor se puede utilizar uno cualquiera o más de carbono, níquel, cobre, cobalto, titanio y hierro. Si se utiliza carbono, puede ser grafito expandido o negro de carbono, o una mezcla de los mismos.

Aglutinante. El aglutinante puede seleccionarse de uno cualquiera o más de polietileno, ácido poliacrílico, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de estirenobutadieno (SBR), copolímero de estireno y butadieno modificado (PSBR), carboximetilcelulosa (CMC) de sodio, poli(acetato de vinilo) (PVA), polietilenglicol (PEG), poli(acrilato de butilo) (PBA), poliuretano (PU), poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, ácido perfluorosulfónico y poli(3,4-etilendioxitiofeno).

Modificación de partículas de dióxido de manganeso - tratamiento carbotérmico

Una fuente de carbono orgánico se disuelve en un disolvente acuoso, tal como agua o etanol en agua, por ejemplo, etanol al 20 %, a una concentración del 0,01 al 7,5 % en peso de las partículas de dióxido de manganeso a modificar.

La fuente de carbono orgánico puede ser uno cualquiera o más de monosacáridos, disacáridos, maltodextrina, almidón y celulosa hidrogenada.

La cantidad de disolvente se ajusta para alcanzar una cobertura total de las partículas de dióxido de manganeso, de manera que la fuente de carbono disuelto recubra de forma uniforme las superficies de las partículas.

A continuación, el polvo húmedo se seca lentamente a temperatura ambiente o en una placa calefactora ajustada a una temperatura máxima de 100 °C, por ejemplo, 80 °C. Opcionalmente, dicho secado puede facilitarse mediante la agitación del polvo húmedo mientras se seca y, opcionalmente, el secado puede facilitarse mediante vacío que puede permitir que la fuente de carbono orgánico disuelto penetre en la porosidad de las partículas de dióxido de manganeso y, por tanto, asegurar una modificación superficial completa.

A continuación, las partículas de dióxido de manganeso recubiertas y secas se tratan con calor, preferentemente en atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, a una temperatura máxima de 450 °C, preferentemente entre 410 y 430 °C, durante 1 a 30 min, preferentemente entre 2 y 10 min. La velocidad de calentamiento puede estar en el intervalo de 2 a 20 °C/min, preferentemente de 5 a 15 °C/min.

Batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso

Material

La batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso comprende:

Un cátodo. El cátodo comprende el material catódico que comprende partículas de dióxido de manganeso modificadas como se describió anteriormente.

Un separador. El separador puede ser uno cualquiera o una combinación de polietileno, celulosa, óxido de celulosa, cerámica, fibra de vidrio de sílice, polipropileno, celofán, alcohol polivinílico, politetrafluoroetileno, poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), nailon, sílice porosa, membranas cerámicas de alúmina y fibras.

- 5 **Un electrolito.** El electrolito contiene sal de cinc y sal de manganeso disueltas y el anión puede ser uno cualquiera o una combinación de sulfato, acetato, citrato, yoduro, cloruro, perclorato, nitrato, fosfato, triflato, bis(trifluorometanosulfonil)imida, tetrafluoroborato y bromuro, por mencionar algunos, sin embargo, el anión preferido es el anión sulfato. Las sales de cinc y de manganeso disueltas varían de aproximadamente 0,01 a 5 molar y preferentemente de 0,1 a 3 molar. El pH del electrolito varía entre 1 y 7, pero más preferentemente de 4 a 5. El
- 10 electrolito es un electrolito de base acuosa y además de agua también puede comprender alcoholes, nitrilos, carbonatos, éteres, sulfóxidos, glicoles, glicerol, ésteres y aminas.

- Un electrodo negativo.** El electrodo negativo puede ser una lámina sólida, malla, varilla o polvo de cinc o una capa de cinc en un colector de corriente. El electrodo negativo también puede ser una aleación de cinc. Ejemplos de aleaciones de cinc son cinc con plomo, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cadmio, wolframio, bismuto, estaño, indio, antimonio, cobre y/o titanio.
- 15

- Un colector de corriente positiva.** El colector de corriente positiva es un soporte eléctricamente conductor para dióxido de manganeso que puede estar compuesto por uno cualquiera o una combinación de carbono, titanio, níquel, cobalto, cobre, hierro, molibdeno y acero inoxidable.
- 20

- Un colector de corriente negativa.** El colector de corriente negativa es un soporte eléctricamente conductor para cinc que puede estar compuesto por uno cualquiera o una combinación de metales de carbono, boro, plomo, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cadmio, wolframio, bismuto, estaño, indio, antimonio, cobre, titanio y cinc.
- 25

Batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso utilizada en los experimentos

- El material catódico comprendió partículas electrolíticas de dióxido de manganeso modificadas mediante tratamiento carbotérmico utilizando sacarosa como fuente de carbono orgánico en una concentración del 0 al 15 % en peso de las partículas de dióxido de manganeso. Se utilizaron partículas de dióxido de manganeso irregulares que tenían un tamaño de aproximadamente 10 µm. Los diferentes materiales catódicos se secaron a 80 °C y se trataron con calor durante 5 minutos a 420 °C en atmósfera de N₂.
- 30

- El cátodo comprendió una mezcla comprimida de dichas partículas de dióxido de manganeso modificadas, siendo un aditivo eléctricamente conductor el grafito expandido y siendo un aglutinante el politetrafluoroetileno.
- 35

- En una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso utilizada en algunos de los siguientes experimentos, el material catódico comprendió el 88,5 % en peso de polvo de dióxido de manganeso modificado, el 7 % en peso de grafito expandido BNB90, el 6 % en peso de electrolito y el 1,5 % en peso de aglutinante politetrafluoroetileno. Las diferentes mezclas se trabajaron hasta formar una pasta y se laminaron hasta un espesor de 250 µm. Posteriormente, las diferentes pastas se prensaron en una malla de níquel utilizando una prensa uniaxial a 30 MPa. El electrolito se preparó mediante la disolución de sulfato de cinc 2 molar y sulfato de manganeso 0,1 molar en agua desionizada. Como contraelectrodos se utilizaron láminas de cinc con un espesor de 0,25 mm. Una capa de membrana de polietileno microporosa con un espesor de 0,175 mm separó los dos electrodos en cada celda. Las celdas se presionaron con piezas acrílicas y se sellaron antes de colocarlas en un recipiente con el electrolito. Todas las celdas se ensamblaron en una configuración de dos electrodos sin electrodo de referencia. Las celdas se ensamblaron en un diseño de celda de bolsa, se presionaron con abrazaderas y se sellaron después de inyectar la celda con electrolito. Todas las celdas se ensamblaron en una configuración de dos electrodos sin electrodo de referencia.
- 40
- 45

- En otra batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso utilizada en algunos de los siguientes experimentos, se mezclaron el 90 % en peso de dióxido de manganeso en polvo, el 8 % en peso de negro de carbono C45 y el 2 % en peso de aglutinante de copolímero de estireno y butadieno modificado PSBR100. La mezcla se transformó en una suspensión con agua desionizada y se vertió en una lámina de acero inoxidable hasta un espesor húmedo de 100 µm. Los contraelectrodos se prepararon de manera similar: se mezclaron el 99 % en peso de polvo de cinc y el 1 % en peso de aglutinante de copolímero de estireno y butadieno modificado PSBR100 y se vertieron en una lámina de cobre hasta un espesor húmedo de 20 µm. Una capa de membrana de polietileno con un espesor de 0,175 mm separó los dos electrodos en cada celda. Las celdas se ensamblaron en un diseño de celda de bolsa, se presionaron con abrazaderas y se sellaron después de inyectar la celda con electrolito. Todas las celdas se ensamblaron en una configuración de dos electrodos sin electrodo de referencia.
- 50
- 55
- 60

Resultados experimentales

- Los diferentes materiales catódicos se evaluaron en baterías acuosas secundarias de cinc y dióxido de manganeso. En el primer ejemplo, se evaluaron cinco materiales diferentes de dióxido de manganeso en electrolito de sulfato de cinc 2 molar y sulfato de manganeso 0,1 molar. Los cinco materiales diferentes de dióxido de manganeso se resumen en la tabla 1 con su respectivo contenido de carbono.
- 65

TABLA 1.

	Referencia	420 °C, 5 min, N ₂ , 0 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 1,5 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 7,5 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 15 % de Sc
C (%)	0,0198	0,0055	0,0060	0,270	1,95
Patrón de difracción de rayos X	γ -MnO ₂	β -MnO ₂	β -MnO ₂	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄

- 5 El γ dióxido de manganeso consiste en una base que construye octaedros de MnO₆ que forman dos polimorfos de dióxido de manganeso entrelazados, ramsdellita y β dióxido de manganeso (pirolusita). La ramsdellita tiene una estructura de túnel ortorrómbica de 2×1 y el β dióxido de manganeso tiene una estructura de túnel tetragonal de 1×1 . Los defectos provocados por el desorden de apilamiento y la geminación de la ramsdellita dan como resultado la estructura comúnmente conocida de γ dióxido de manganeso. En el presente documento, denominado proceso de reducción carbotérmica, el material de referencia se trató con calor durante 5 minutos a 420 °C en atmósfera de N₂ con diferentes concentraciones de sacarosa.

- 15 El tratamiento con calor del γ dióxido de manganeso (Referencia) sin sacarosa añadida (0 % Sc) transformó el material en un β dióxido de manganeso monofásico. Dependiendo de la cantidad de sacarosa utilizada para modificar el material activo, el dióxido de manganeso puede, en determinadas condiciones, reducirse a la fase espinela menos activa electroquímicamente, Mn₃O₄. Cuando todo el material de dióxido de manganeso, incluida la masa, se transformó en Mn₃O₄, el contenido de carbono aumentó rápidamente con el aumento de la adición de sacarosa, como se muestra en las muestras del 7,5 y el 15 % de Sc en la tabla 1.

- 20 Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido con un microscopio de emisión de campo para estudiar la morfología de las muestras. La imagen de microfotografía de la muestra de referencia en la figura 1 muestra partículas aglomeradas con un tamaño promedio de 10 μ m. Después del tratamiento con calor de la referencia que se muestra en la figura 2 y con la sacarosa añadida en las muestras que se muestran en las figuras 3 a 5, el tamaño de las partículas permaneció igual. El análisis de fase se realizó mediante el registro de patrones de rayos X en polvo con un difractómetro de polvo y radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å). En la figura 6 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los cinco materiales diferentes de dióxido de manganeso. El material de γ dióxido de manganeso parcialmente geminado (referencia) se indexó como una celda unitaria pseudo hexagonal (ϵ dióxido de manganeso) con una reflexión superpuesta (110) aportada por la ramsdellita ortorrómbica. La muestra tratada con calor sin sacarosa añadida (0 % Sc), dio como resultado una pérdida de agua estructural y formó una fase de β dióxido de manganeso tetragonal sin defectos. Esto también se aplicó a la muestra de 1,5 % de Sc. Cantidades superiores al 1,5 % de Sc dieron como resultado una reducción del dióxido de manganeso a la fase Mn₃O₄ electroquímicamente inactiva.

- 35 El electrolito acuoso secundario de las celdas de sulfato de cinc y dióxido de manganeso se preparó mediante la disolución de sulfato de cinc 2 molar y sulfato de manganeso 0,1 molar en agua desionizada. La preparación de electrodos de dióxido de manganeso para evaluar el rendimiento del ciclo de la batería implicó mezclar el 88,5 % en peso de dióxido de manganeso en polvo, el 7 % en peso de grafito expandido BNB90, el 6 % en peso de electrolito y el 1,5 % en peso de aglutinante politetrafluoroetileno. La mezcla se transformó en una pasta y se laminó hasta un espesor de 250 μ m. A continuación, se presionó la pasta en un tamiz de hilo de níquel (malla 100) con una prensa uniaxial a 30 MPa. Como contraelectrodos se utilizaron láminas de cinc con un espesor de 0,25 mm. Una capa de membrana de polietileno microporosa con un espesor de 0,175 mm separó los dos electrodos en cada celda. Las celdas se presionaron con piezas acrílicas y se sellaron antes de colocarlas en un recipiente con electrolito. Todas las celdas se ensamblaron en una configuración de dos electrodos sin electrodo de referencia.

- 45 El mecanismo de reacción del dióxido de manganeso en el electrolito de sulfato incluye dos reacciones faradaicas durante la descarga y la carga: 1) disolución y deposición de una fase en capas hidratada, 2) inserción y extracción de iones cinc (II) que provocan la expansión de la celda unitaria y la contracción de la estructura del dióxido de manganeso. Asimismo, tiene lugar una reacción no faradaica de hidróxido de sulfato de cinc, Zn₄(OH)₆(SO₄)₅·5H₂O, cuando precipita y se disuelve en la descarga y carga, respectivamente. En esta solución de sulfato, se añadió sulfato de manganeso 0,1 molar para suprimir la disolución del dióxido de manganeso durante la descarga. La capacidad del electrodo de cinc fue excesiva para disminuir su efecto en el electrodo de dióxido de manganeso. El electrodo de cinc tuvo una buena reversibilidad electroquímica con un efecto insignificante en el electrodo de dióxido de manganeso. El mecanismo de reacción del electrodo de cinc implicó la disolución del metal cinc (0) en iones de cinc (II) durante la descarga y la electrodeposición de cinc (0) a partir de iones de cinc (II) durante la carga.

- 55 La investigación del rendimiento del ciclo de la batería de los materiales de dióxido de manganeso se muestra en la figura 7 con su respectiva carga de masa activa. Las celdas electroquímicas se evaluaron con una fuente de corriente a una velocidad de corriente de 60 mA·g⁻¹. Los protocolos de ciclado tenían una etapa de descanso de 10 minutos entre cada etapa de carga y descarga y un límite de voltaje a 2 y 0,9 V para la carga y la descarga, respectivamente.

En la carga se utilizó una etapa de voltaje constante a 2 V, que finalizó cuando la corriente de carga medida bajó de $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. La celda de 1,5 % de Sc mostró el mejor rendimiento y tuvo la mayor capacidad de descarga específica de $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ después de 100 ciclos. Los materiales modificados con el 7,5 % y el 15 % de Sc tuvieron un rendimiento inferior en comparación con la muestra con el 1,5 % de Sc. Es probable que estos resultados estén relacionados con la transformación de fase del dióxido de manganeso en Mn_3O_4 menos conductor durante el tratamiento con calor carbotérmico. Los resultados indicaron que una reducción parcial del material de dióxido de manganeso sin transformarlo en Mn_3O_4 mejoró el rendimiento de la batería en comparación con la referencia.

Se utilizó la técnica de valoración intermitente galvanostática (GITT) para estudiar la evolución de la resistencia durante un ciclo completo de carga y descarga. En las figuras 8 a 10 se muestran los datos de GITT de la referencia, y de las muestras del 1,5 % y del 7,5 % de Sc. En cada impulso, la resistencia a la caída de IR se evaluó durante un ciclo de carga y descarga. Se aplicó un impulso galvanostático de $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ con una etapa posterior de descanso de 30 minutos para permitir que la celda alcanzara el estado estable. La referencia mostró una región de resistencia plana de 50 a 80 Ω durante las primeras 25 horas de descarga hasta que la resistencia aumentó a 700 Ω . El precipitado aislante de hidróxido de sulfato de cinc provocó un aumento significativo de la resistencia al final de la descarga. Durante la carga, se observaron valores de resistencia relativamente uniformes de 72 a 97 Ω . El material con el 1,5 % de Sc tuvo resistencias significativamente más bajas tanto en carga como en descarga. La región de resistencia plana durante la descarga disminuyó a 20-25 Ω y la resistencia aumentó a 100 Ω cuando el precipitado de hidróxido de sulfato de cinc bloqueó parcialmente la superficie. Estas resistencias más bajas indicaron claramente una conductividad eléctrica mejorada del material y coincidieron con el rendimiento superior del ciclo de la batería en comparación con las otras muestras. La resistencia de la muestra del 7,5 % de Sc durante la carga y descarga fue generalmente mayor que la de la muestra del 1,5 % de Sc. La región de resistencia plana durante la descarga fue de 40 a 45 Ω y tuvo un punto de resistencia más elevado de 210 Ω al final. El actual Mn_3O_4 en la muestra del 7,5 % de Sc probablemente contribuyó al aumento de la resistencia.

Los voltamogramas cíclicos de la muestra del 1,5 % de Sc que se muestran en la figura 11 se registraron con un potenciostato con velocidades de barrido variables de 0,2 a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y una ventana de potencial de 0,9 a 2,0 V. A velocidades de barrido de 0,2 a $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, los picos de intercambio de electrones tanto en la oxidación como en la reducción fueron evidentes, mientras que las velocidades de barrido más elevadas mostraron una capacidad cercana a cero y un comportamiento más parecido al de un condensador. En la figura 12 se muestra la capacidad de descarga específica en función de las diferentes velocidades de barrido de la referencia y de las muestras del 1,5 %, del 7,5 % y del 15 % de Sc. Las capacidades de descarga específicas se basan en el área integrada en la reducción de sus respectivos voltamogramas cíclicos. Estos resultados demuestran la capacidad de velocidad de los materiales y muestran un rendimiento de velocidad superior de la muestra del 1,5 % de Sc en comparación con las demás.

En el segundo ejemplo, se prepararon tres nuevos materiales de dióxido de manganeso modificado para reducir la concentración óptima de sacarosa utilizada durante la reducción carbotérmica del material de referencia para identificar la transformación a Mn_3O_4 inactivo. En la figura 13 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras del 0, 1,5, 3, 4,5 y 6 % de Sc. Los picos aparentes de las reflexiones (100), (101) y (102) de las muestras del 0 al 1,5 % de Sc a $37,1^\circ$, $42,6^\circ$ y $56,7^\circ$, respectivamente, se desplazaron a ángulos más bajos con el aumento de la concentración de sacarosa. Estas reflexiones correspondían a la estructura del β dióxido de manganeso. En concentraciones superiores al 1,5 % de Sc, los picos que surgieron a $54,1^\circ$ y $58,1^\circ$ indicaron que el dióxido de manganeso se transformó en Mn_3O_4 . Por lo tanto, la concentración óptima de la superficie parcialmente reducida mientras se mantenía la estructura del dióxido de manganeso probablemente se encontraría en concentraciones de sacarosa del 0 al 1,5 %. En la tabla 2 se muestra la fase respectiva y el contenido de carbono de las muestras.

TABLA 2.

	Referencia	420 °C, 5 min, N ₂ , 0 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 1,5 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 3 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 4,5 % de Sc	420 °C, 5 min, N ₂ , 6 % de Sc
C (%)	0,0198	0,0055	0,0060	0,0114	0,0210	0,125
Patrón de difracción de rayos X	$\gamma\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	Mn_3O_4	Mn_3O_4

En el tercer ejemplo, se prepararon materiales de manganeso modificados adicionales para identificar la concentración óptima de sacarosa utilizada en el proceso de reducción carbotérmica del material de referencia. En el presente documento, la transformación de fase a Mn_3O_4 fue limitada. Por lo tanto, las superficies parcialmente reducidas de los materiales de dióxido de manganeso se evaluaron en concentraciones de sacarosa del 0 al 3 %. En la figura 14 se muestran los patrones de difracción de rayos X recopilados de las muestras del 0, 0,25, 0,5, 1 y 3 % de Sc. En las muestras del 0 al 1 % de Sc, los picos cambiaron a ángulos menores con una mayor concentración de sacarosa mientras mantenían su estructura de dióxido de manganeso. Sin embargo, los picos que surgieron a $54,1^\circ$ y $58,1^\circ$ para la muestra del 3 % de Sc indicaron una transformación de fase iniciada a Mn_3O_4 . Los posibles estados de valencia de manganeso de las superficies de las muestras se confirmaron con espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

utilizando la línea monocromática Al K (1486,6 eV) como fuente de rayos X. El ancho total a la mitad de la resolución de energía máxima del espectrómetro con un tamaño de haz de 100 μm fue de 0,646 eV. La calibración utilizó dos puntos de referencia para la escala de energía del espectrómetro: Au 4f₇ (83,96 eV) y Cu 2p₃ (932,62 eV). En las figuras 15 a 19 se muestran los espectros de energía desconvolucionados de Mn2p y Mn3s de las muestras medidas.

- 5 En la tabla 3 se resumen las posiciones de los picos de Mn2p_{3/2}, $\Delta\text{Mn}(2p_{1/2}-2p_{3/2})$ y $\Delta\text{Mn}(3s_{-1/2}-3s_{1/2})$ a partir de estos espectros. La posición máxima de Mn2p_{3/2} caracterizó el posible estado de valencia del manganeso. La diferencia de energía de los picos Mn2p y Mn3s caracterizó los estados del metal u óxido y los tipos de óxido, respectivamente. La muestra tratada con calor sin sacarosa (0 % Sc) mostró características de manganeso (III) y (IV), mientras que la muestra con el 3 % de Sc mostró una mezcla de características de manganeso (II) y (III). El resto de las muestras entre el 0,25 y el 1 % de Sc mostraron mezclas de características de manganeso (II) y (IV). Estos resultados corroboraron el estado de valencia de manganeso más elevado de la muestra tratada con calor sin sacarosa añadida, mientras que la superficie se redujo parcialmente pero con la estructura del dióxido de manganeso inalterada para las muestras del 0,25 al 1 % de Sc, hasta que la superficie se transformó en Mn₃O₄ para la muestra del 3 % de Sc.

15 TABLA 3.

	Mn2p _{3/2}	$\Delta\text{Mn}(2p_{1/2}-2p_{3/2})$	$\Delta\text{Mn}(3s_{-1/2}-3s_{1/2})$	Estados posibles
420 °C, 5 min, N ₂ , 0 % de Sc	642,09 eV	11,51 eV	4,95 eV	Mn(III,IV)
420 °C, 5 min, N ₂ , 0,25 % de Sc	642,32 eV	11,29 eV	4,23 eV	Mn(II,IV)
420 °C, 5 min, N ₂ , 0,5 % de Sc	642,42 eV	11,32 eV	4,11 eV	Mn(II,IV)
420 °C, 5 min, N ₂ , 1 % de Sc	642,40 eV	11,33 eV	4,42 eV	Mn(II,IV)
420 °C, 5 min, N ₂ , 3 % de Sc	641,87 eV	11,46 eV	5,70 eV	Mn(II,III)

- En este ejemplo, se utilizó sulfato de cinc 2 molar, sulfato de manganeso 0,1 molar y electrolito de dodecilsulfato de sodio 1 milimolar para evaluar los materiales del 0 al 3 % de Sc. La preparación de electrodos de dióxido de manganeso para evaluar el rendimiento del ciclo de la batería implicó mezclar el 90 % en peso de dióxido de manganeso en polvo, el 8 % en peso de negro de carbono C45 y el 2 % en peso de aglutinante de copolímero de estireno y butadieno modificado PSBR100. La mezcla se transformó en una suspensión con agua desionizada y se vertió en una lámina de acero inoxidable hasta un espesor húmedo de 100 μm . Los contraelectrodos se prepararon de manera similar: se mezclaron el 99 % en peso de polvo de cinc y el 1 % en peso de aglutinante de copolímero de estireno y butadieno modificado PSBR100 y se vertieron en una lámina de cobre hasta un espesor húmedo de 20 μm . Una capa de membrana de polietileno con un espesor de 0,175 mm separó los dos electrodos en cada celda. Las celdas se ensamblaron en un diseño de celda de bolsa, se presionaron con abrazaderas y se sellaron después de inyectar la celda con electrolito. Todas las celdas se ensamblaron en una configuración de dos electrodos sin electrodo de referencia.

- La evaluación del rendimiento del ciclo de la batería de las muestras del 0 al 3 % de Sc se comparó durante unos pocos ciclos y a velocidades lentas para estudiar su actividad electroquímica intrínseca. Las celdas electroquímicas se evaluaron con una fuente de corriente a una velocidad de corriente de 10 mA·g⁻¹. Los protocolos de ciclado tenían límites de voltaje a 1,8 y 1 V para carga y descarga, respectivamente. En la carga, se utilizó una etapa de voltaje constante a 1,8 V y finalizó cuando la condición medida fue inferior a 2 mA·g⁻¹. Las celdas de referencia y del 1 % de Sc alcanzaron las capacidades de descarga más elevadas en el primer ciclo, correspondientes a 251 y 249 mAh/g, respectivamente. En el segundo ciclo, el 0,5 % y el 1 % de Sc presentaron las capacidades más elevadas. En las figuras 21 y 22 se muestran las curvas de descarga de los dos primeros ciclos. Curiosamente, las características de la meseta de descarga fueron más planas para las muestras modificadas en comparación con la referencia. Por otra parte, en la tabla 4 destacan los potenciales de carga y descarga del punto medio del primer y segundo ciclo, donde la diferencia de potencial más baja se logró con el 0,5 al 1 % de Sc. Esto se debió a una mayor actividad electroquímica de los materiales, lo que dio lugar a pérdidas menores de polarización, ambas características favorables para las baterías. Durante 20 ciclos, el material con el 1 % de Sc mostró un rendimiento de batería superior en comparación con las otras muestras. Este material mostró un rendimiento de celda prometedor para baterías acuosas secundarias de sulfato de cinc y dióxido de manganeso de elevada densidad energética.

TABLA 4.

	Potencial de carga del punto medio (V)	Potencial de descarga del punto medio (V)	Δ Diferencia (V)
Referencia	1,496	1,349	0,147
420 °C, 5 min, N ₂ , 0 % de Sc	1,488	1,338	0,150
420 °C, 5 min, N ₂ , 0,25 % de Sc	1,502	1,345	0,157
420 °C, 5 min, N ₂ , 0,5 % de Sc	1,491	1,352	0,139

(continuación)

	Potencial de carga del punto medio (V)	Potencial de descarga del punto medio (V)	Δ Diferencia (V)
420 °C, 5 min, N ₂ , 1 % de Sc	1,481	1,359	0,122
420 °C, 5 min, N ₂ , 3 % de Sc	1,486	1,338	0,148

Resumiendo, los resultados experimentales anteriores muestran el potencial de modificar la superficie del material de dióxido de manganeso. Contenidos de sacarosa superiores al 1,5 % utilizados en el proceso de reducción carbotérmica transformaron el dióxido de manganeso en Mn₃O₄ menos activo electroquímicamente. Por lo tanto, un material activo parcialmente reducido que mantuvo inalterada la estructura del dióxido de manganeso mientras generaba vacantes de oxígeno mejoró significativamente el rendimiento de la batería. Esto facilita el mecanismo de reacción que tiene lugar en la inserción de cationes y al mismo tiempo limita el precipitado de hidróxido de sulfato de cinc que aísla la superficie. Los materiales de dióxido de manganeso modificados con el 0,5 al 1,5 % de Sc utilizados en el proceso de reducción carbotérmica ofrecen una ciclabilidad estable y un rendimiento prometedor como material activo en baterías acuosas secundarias de sulfato de cinc y dióxido de manganeso. Con estos resultados, la elevada densidad de energía y la ciclabilidad respetable mientras se utilizan materiales de bajo coste y elevada abundancia, tal como el cinc y el dióxido de manganeso electrolítico, hacen de la batería acuosa secundaria de sulfato de cinc y dióxido de manganeso un candidato convincente para aplicaciones a gran escala como el almacenamiento en red.

La referencia a un elemento en singular no pretende significar "uno y sólo uno" a menos que así se indique explícitamente, sino más bien "uno o más".

REIVINDICACIONES

1. Un material catódico para una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, que comprende:

- 5 una mezcla comprimida de
partículas de dióxido de manganeso,
caracterizadas por que
las partículas de dióxido de manganeso se modifican de manera que:
- 10 del 20 al 100 % de una composición global promedio de partículas de dióxido de manganeso tiene una estructura
de β dióxido de manganeso, siendo el resto otras estructuras polimorfas de dióxido de manganeso, Mn_3O_4 o
combinaciones de las mismas,
el contenido de carbono de las partículas de dióxido de manganeso, en el volumen y la superficie de las partículas,
es del 0,005 al 0,01 % en peso, y en donde la mezcla comprimida comprende además un aditivo conductor eléctrico
15 y un aglutinante.

2. El material catódico de la reivindicación 1, en donde el aditivo eléctricamente conductor es uno cualquiera o más de
carbono, níquel, cobre, cobalto, titanio y hierro.

- 20 3. El material catódico de la reivindicación 1 o 2, en donde el aglutinante se selecciona de uno cualquiera o más de
polietileno, ácido poliacrílico, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de
estireno-butadieno (SBR), copolímero de estireno y butadieno modificado (PSBR), carboximetilcelulosa (CMC) de
sodio, poli(acetato de vinilo) (PVA), polietilenglicol (PEG), poli(acrilato de butilo) (PBA), poliuretano (PU),
poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, ácido perfluorosulfónico y poli(3,4-etilendioxitiofeno).

- 25 4. Una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso, que comprende:

- un cátodo que comprende el material catódico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
un ánodo de cinc,
30 un separador para separar dicho cátodo de dicho ánodo y
un electrolito acuoso que comprende iones de cinc y manganeso.

5. La batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso de la reivindicación 4, en donde el electrolito acuoso
comprende iones de cinc y manganeso en un intervalo de 0,01 a 5 molar, preferentemente de 0,1 a 3 molar, y tiene
35 un pH de 1 a 7, preferentemente de 4 a 5.

6. Un método para producir un material catódico para una batería acuosa secundaria de dióxido de manganeso,
comprendiendo el método:

- 40 proporcionar partículas de dióxido de manganeso,
proporcionar una solución de recubrimiento que comprende una fuente de carbono orgánico seleccionada de uno
o más de monosacáridos, disacáridos, maltodextrina, almidón y celulosa hidrogenada, en donde la solución de
recubrimiento tiene una concentración de carbono orgánico del 0,5 al 3 % en peso de las partículas de dióxido de
manganeso,
45 recubrir las partículas de dióxido de manganeso con la solución de recubrimiento,
secar las partículas de dióxido de manganeso recubiertas de carbono y
calentar las partículas de dióxido de manganeso recubiertas de carbono secas.

7. El método de la reivindicación 6, en donde el secado de las partículas de dióxido de manganeso recubiertas se
50 realiza al vacío y/o durante la agitación.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en donde el calentamiento de las partículas de dióxido de
manganeso recubiertas de carbono secas se realiza a una temperatura de hasta 450 °C durante un período de tiempo
menor o igual a 30 minutos, y a una velocidad de calentamiento de 2 a 20 °C/min y, opcionalmente, en una atmósfera
55 inerte.

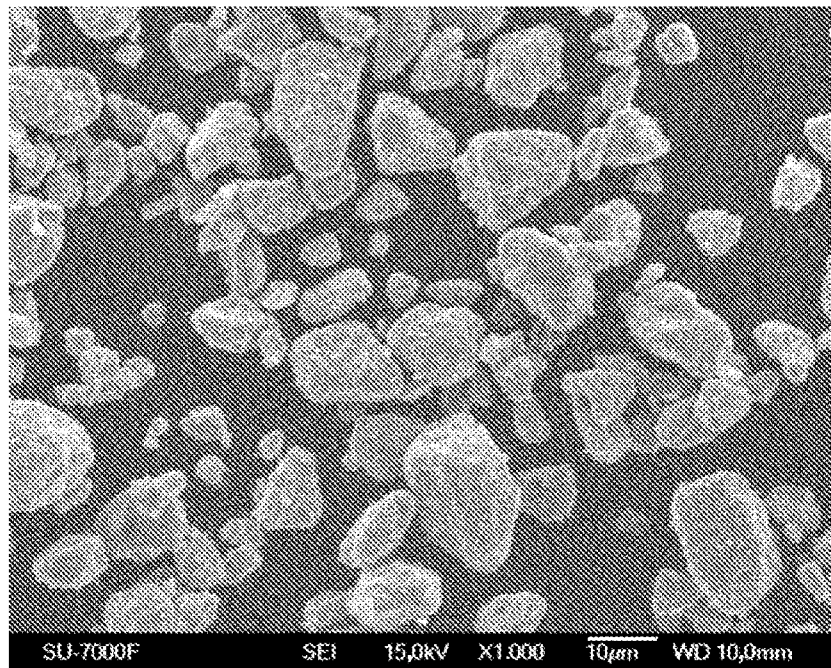


Fig. 1

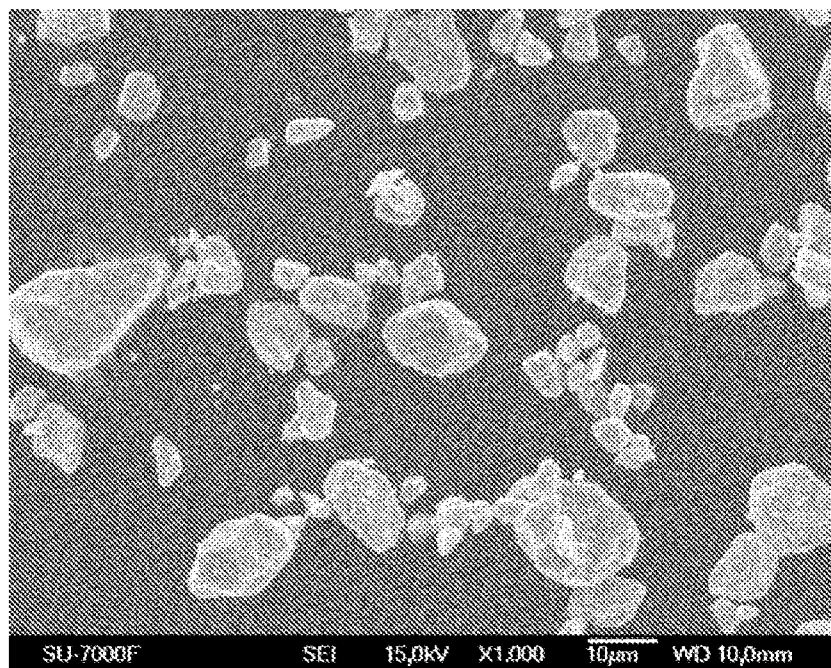


Fig. 2

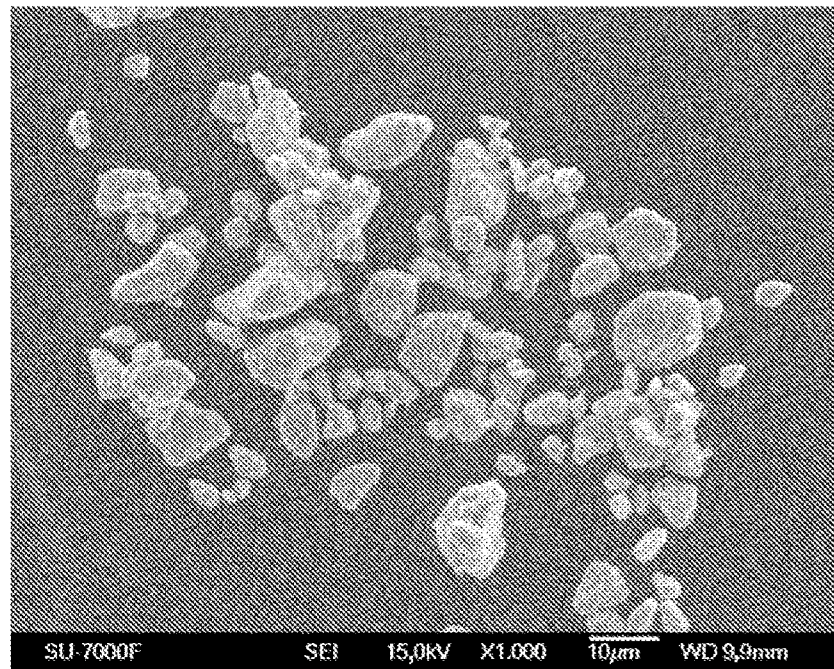


Fig. 3

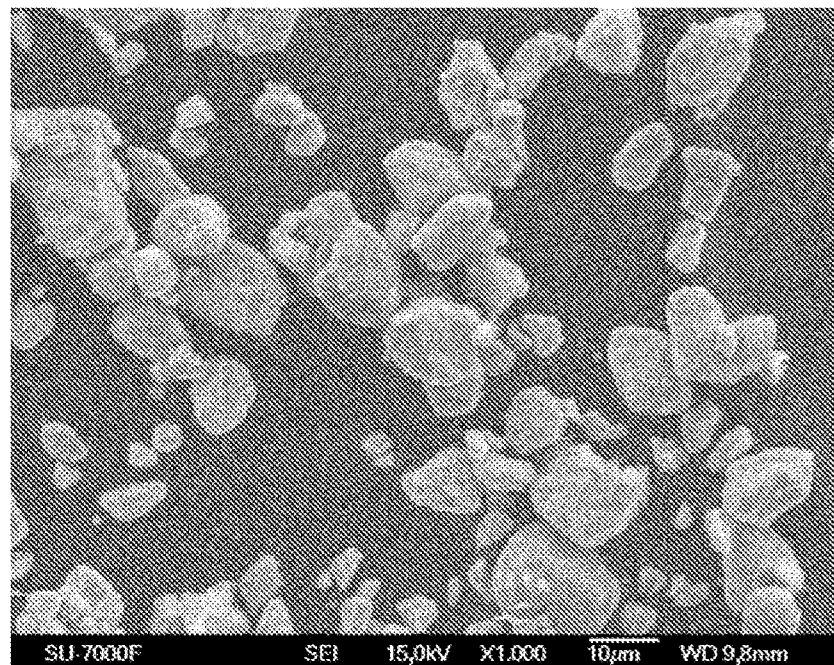


Fig. 4

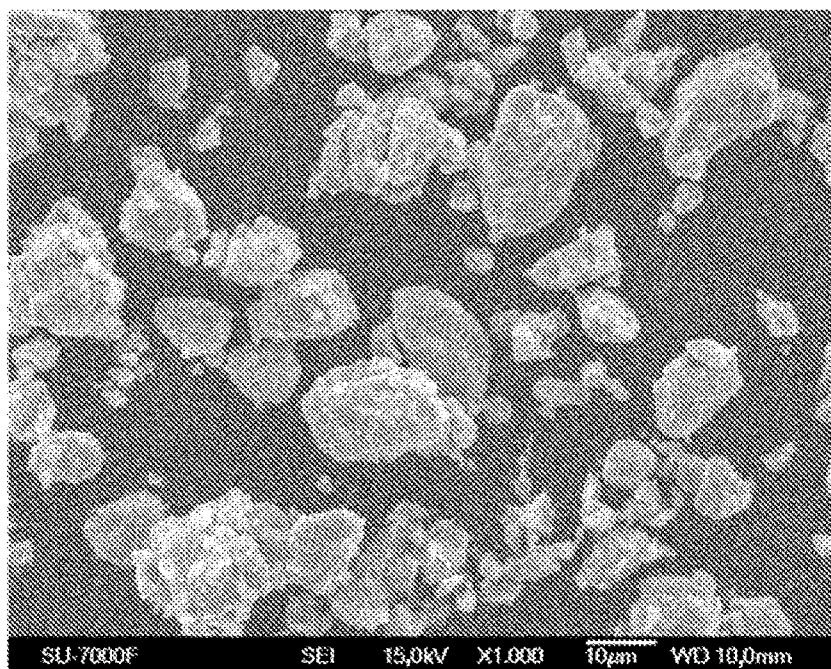


Fig. 5

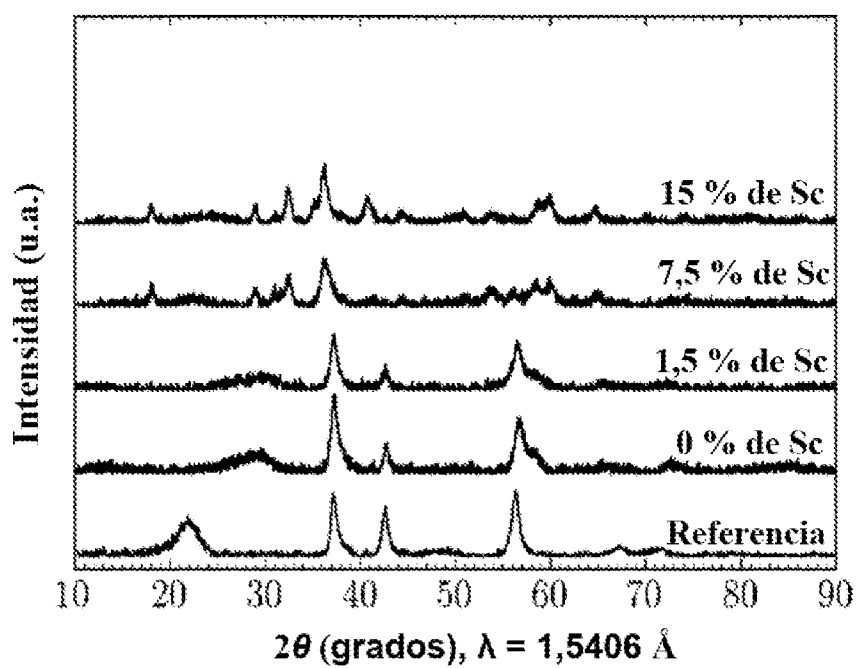


Fig. 6

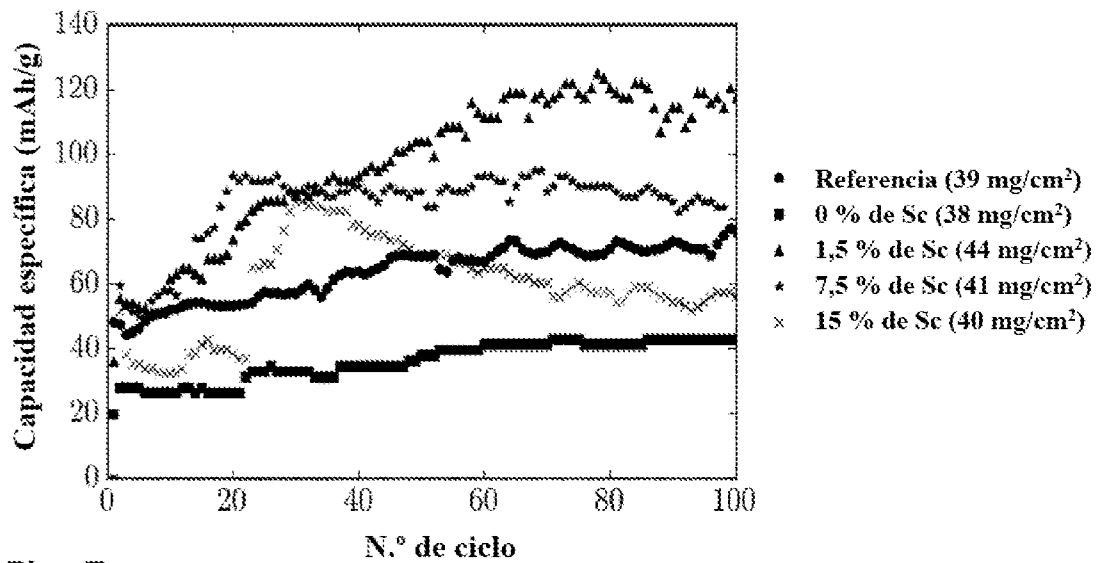


Fig. 7

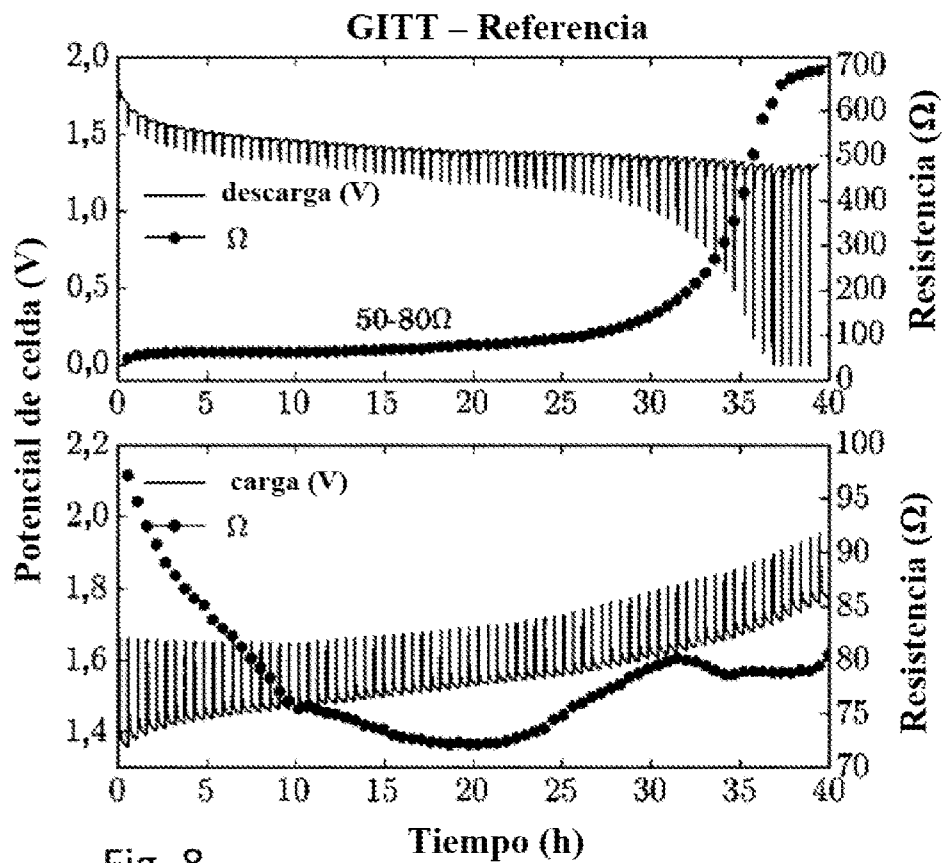


Fig. 8

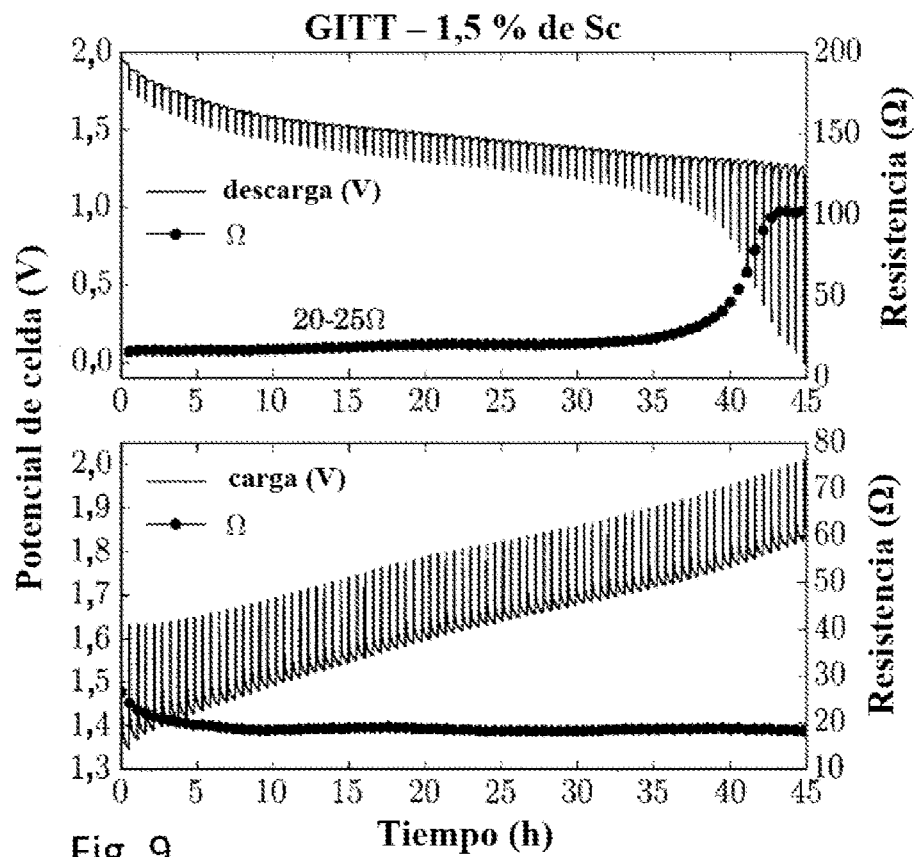


Fig. 9

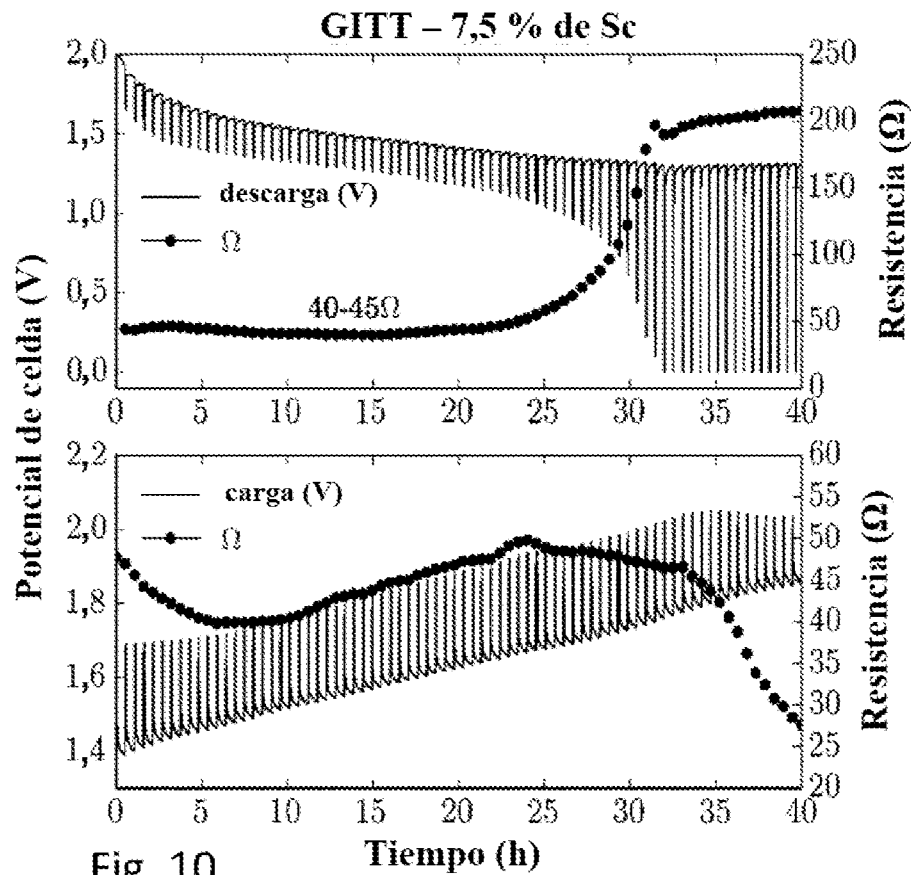


Fig. 10

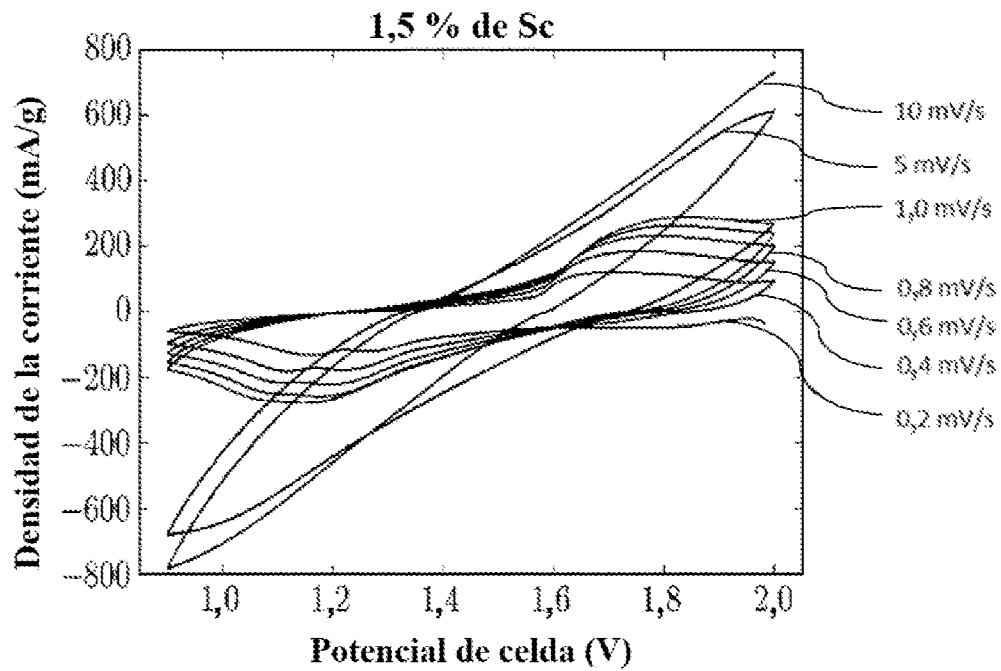


Fig. 11

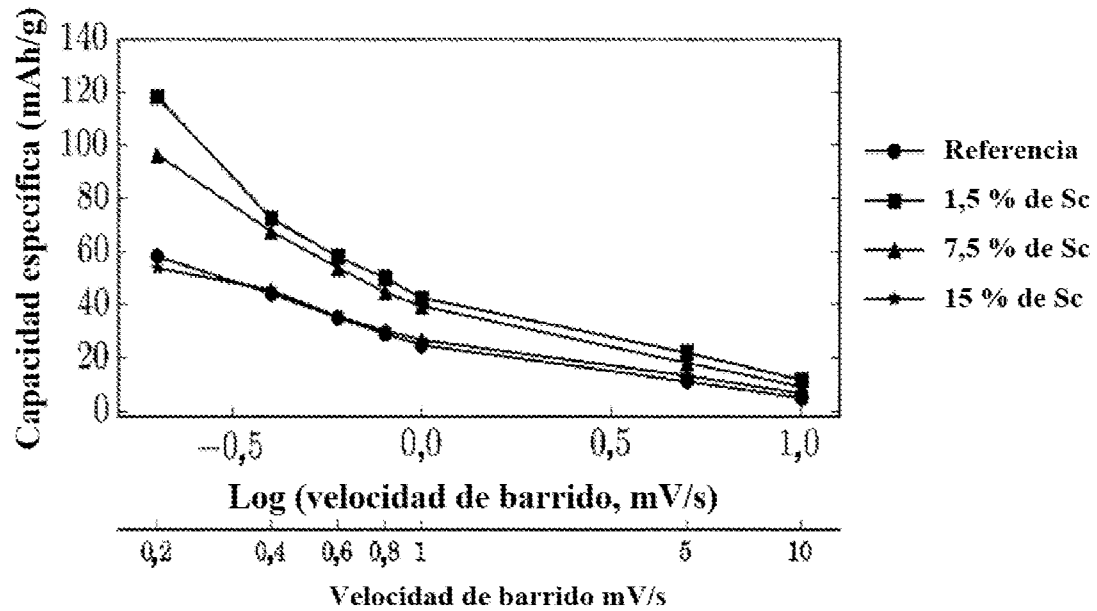


Fig. 12

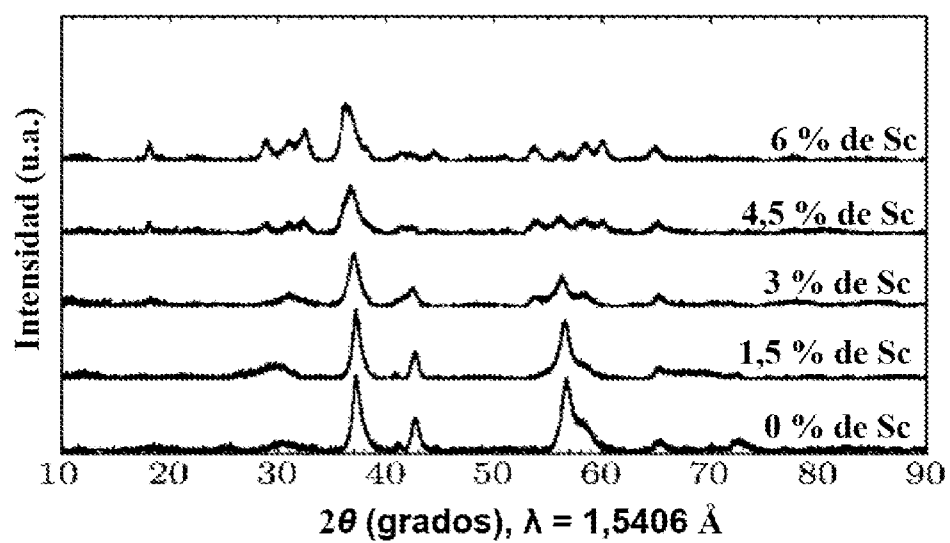


Fig. 13

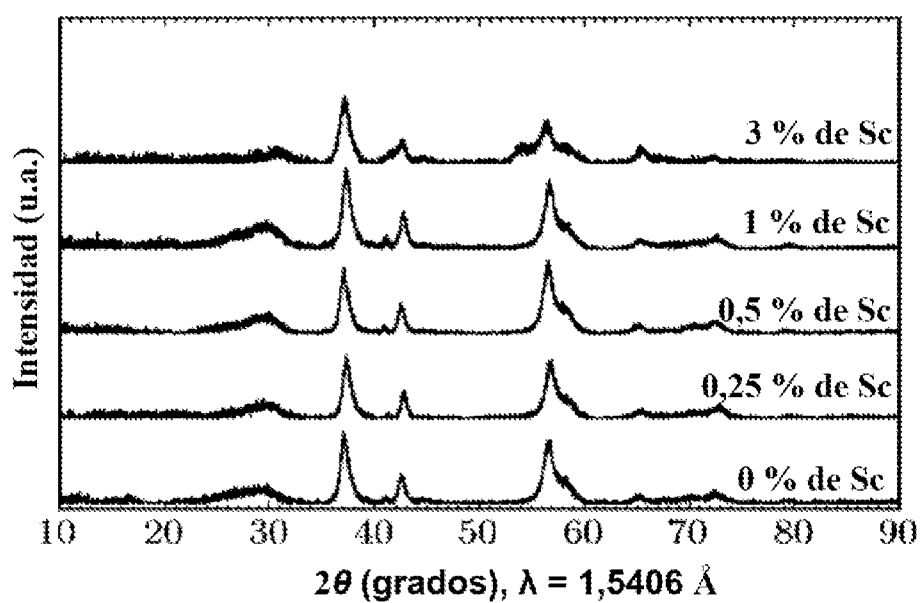


Fig. 14

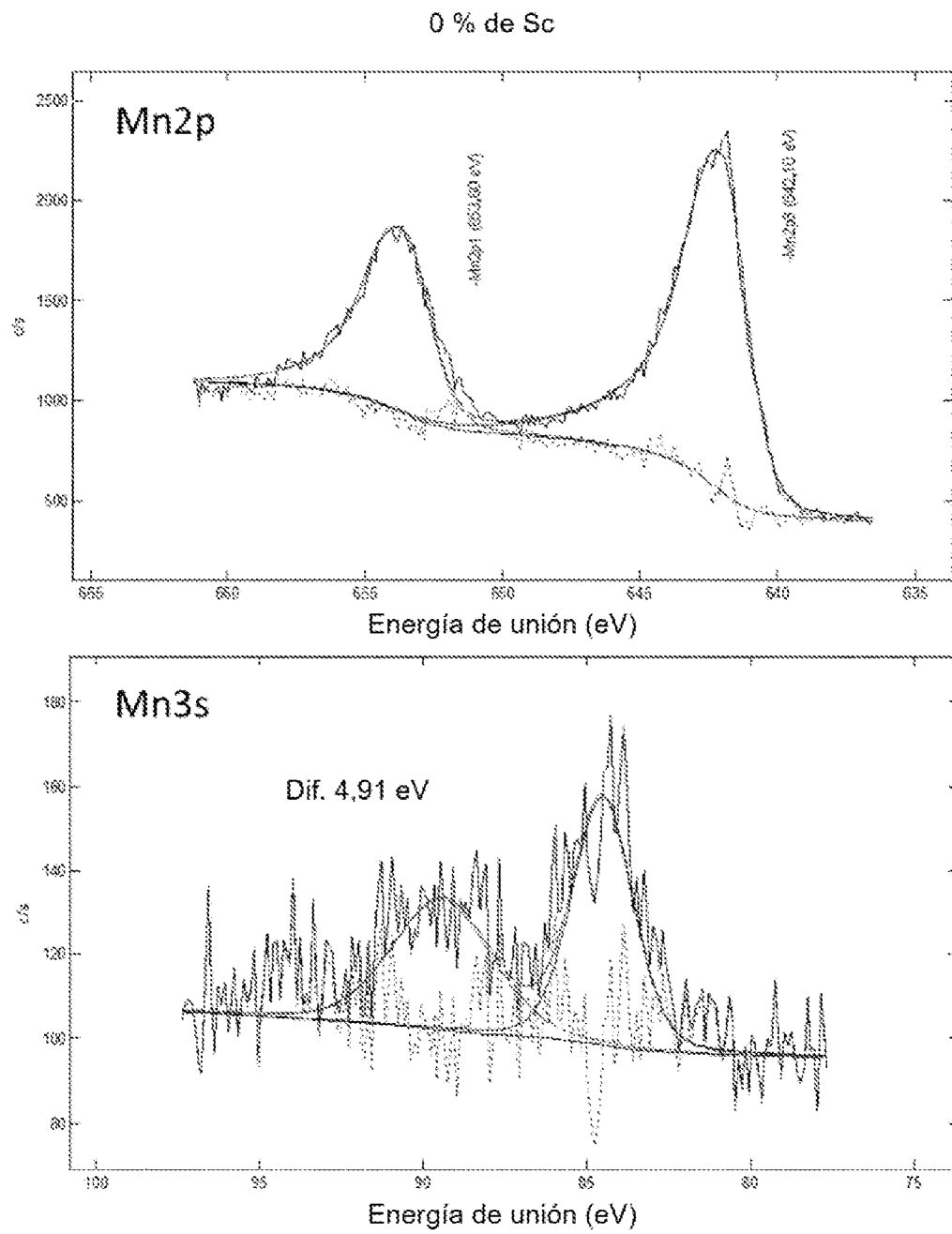


Fig. 15

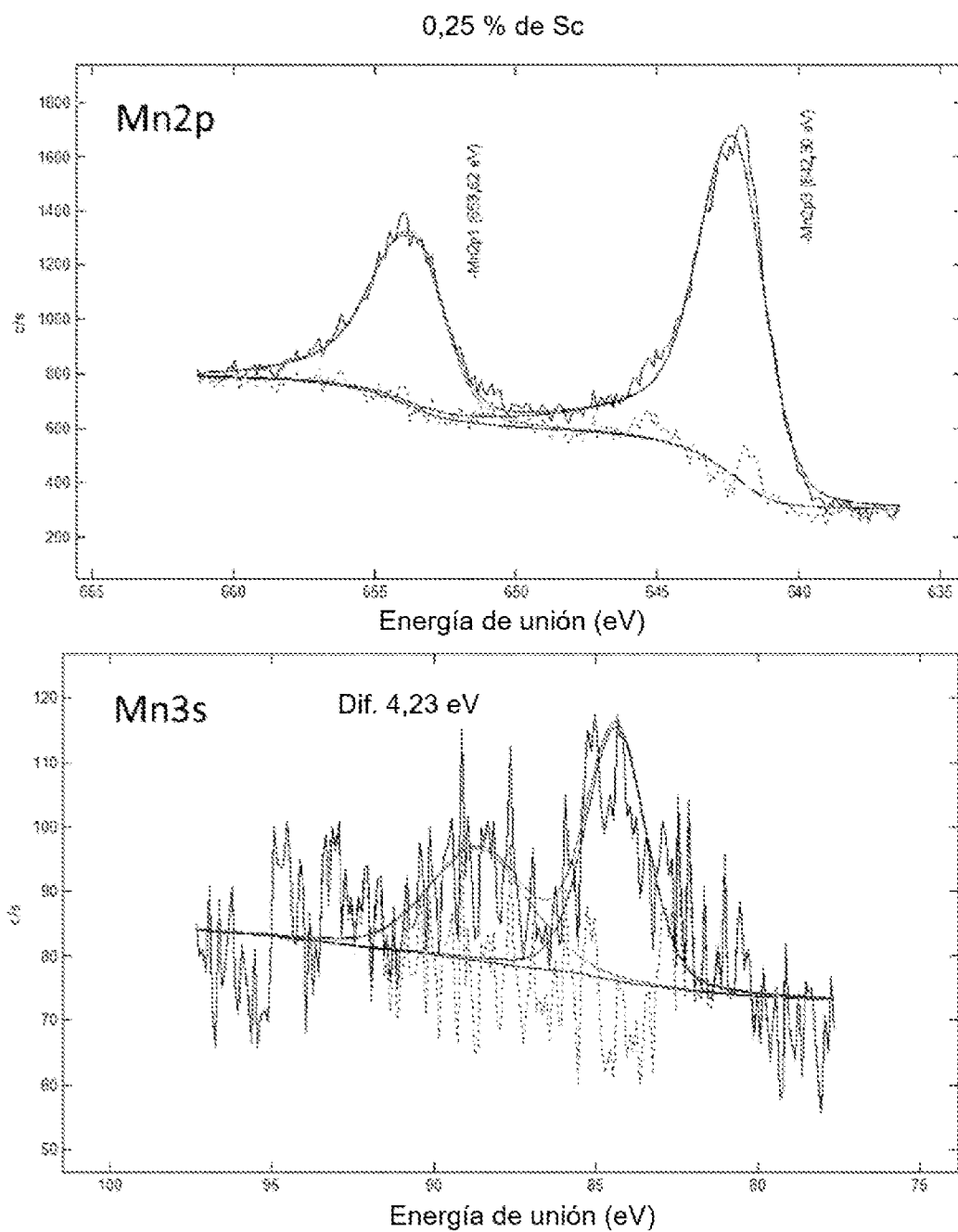


Fig. 16

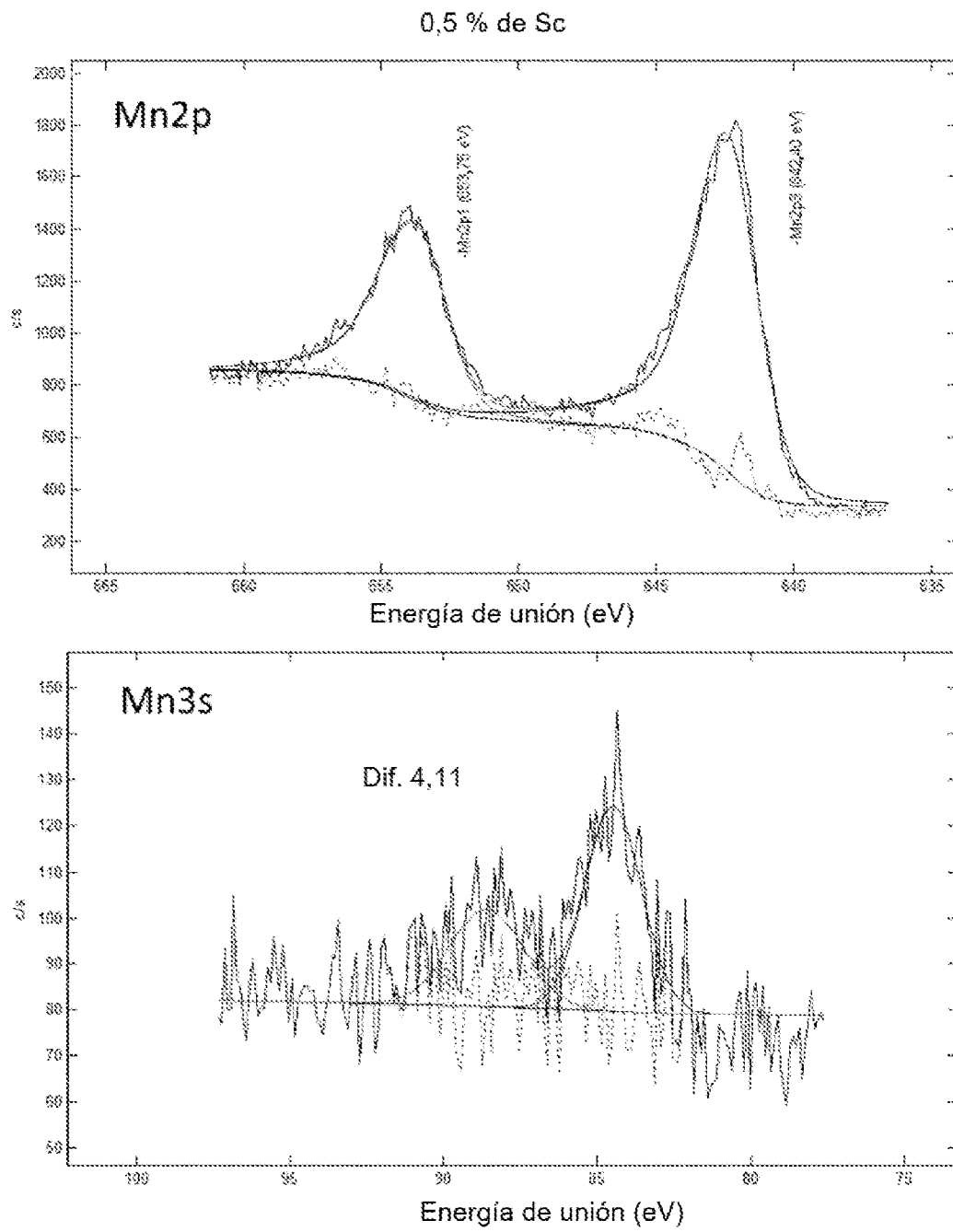


Fig. 17

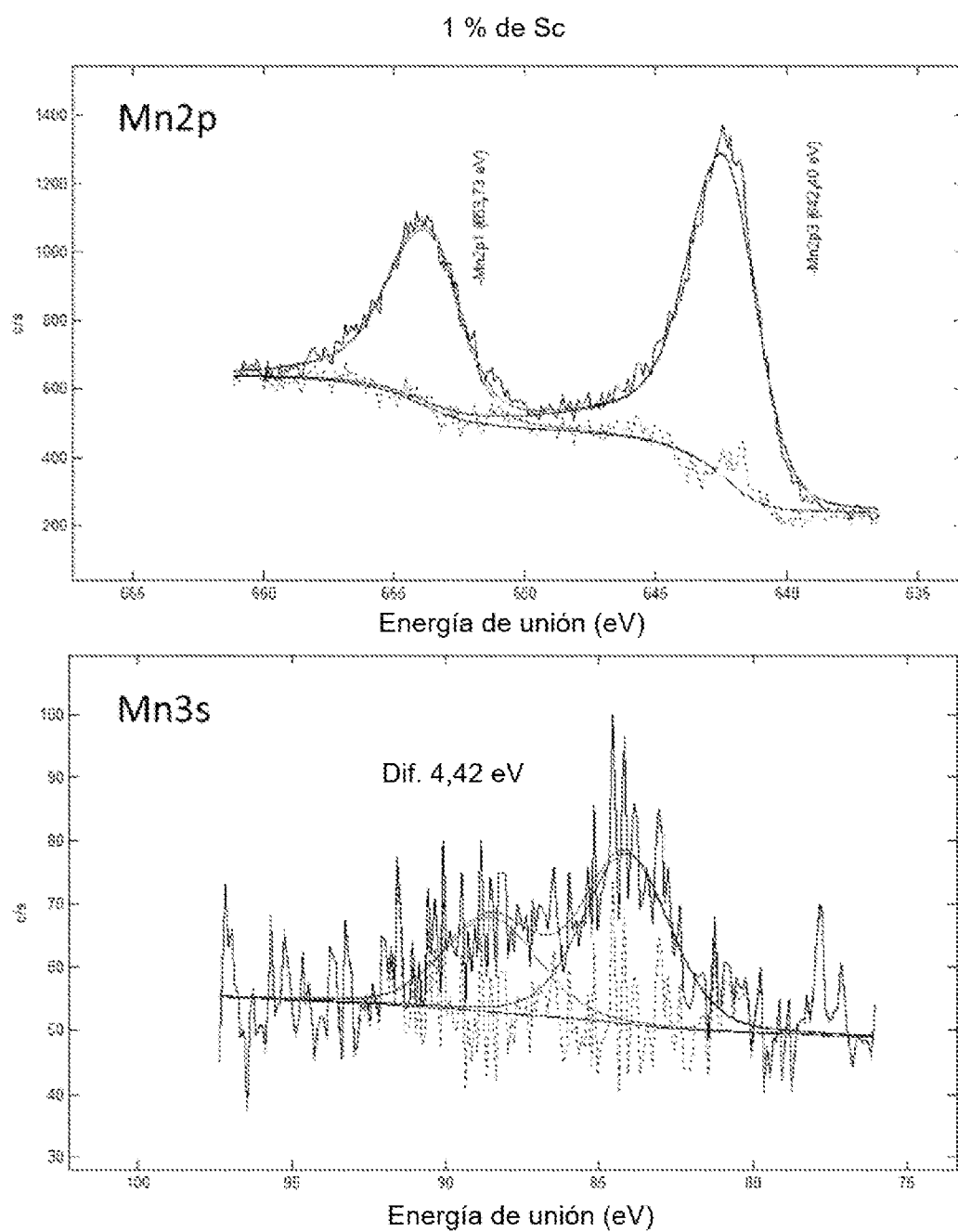


Fig. 18

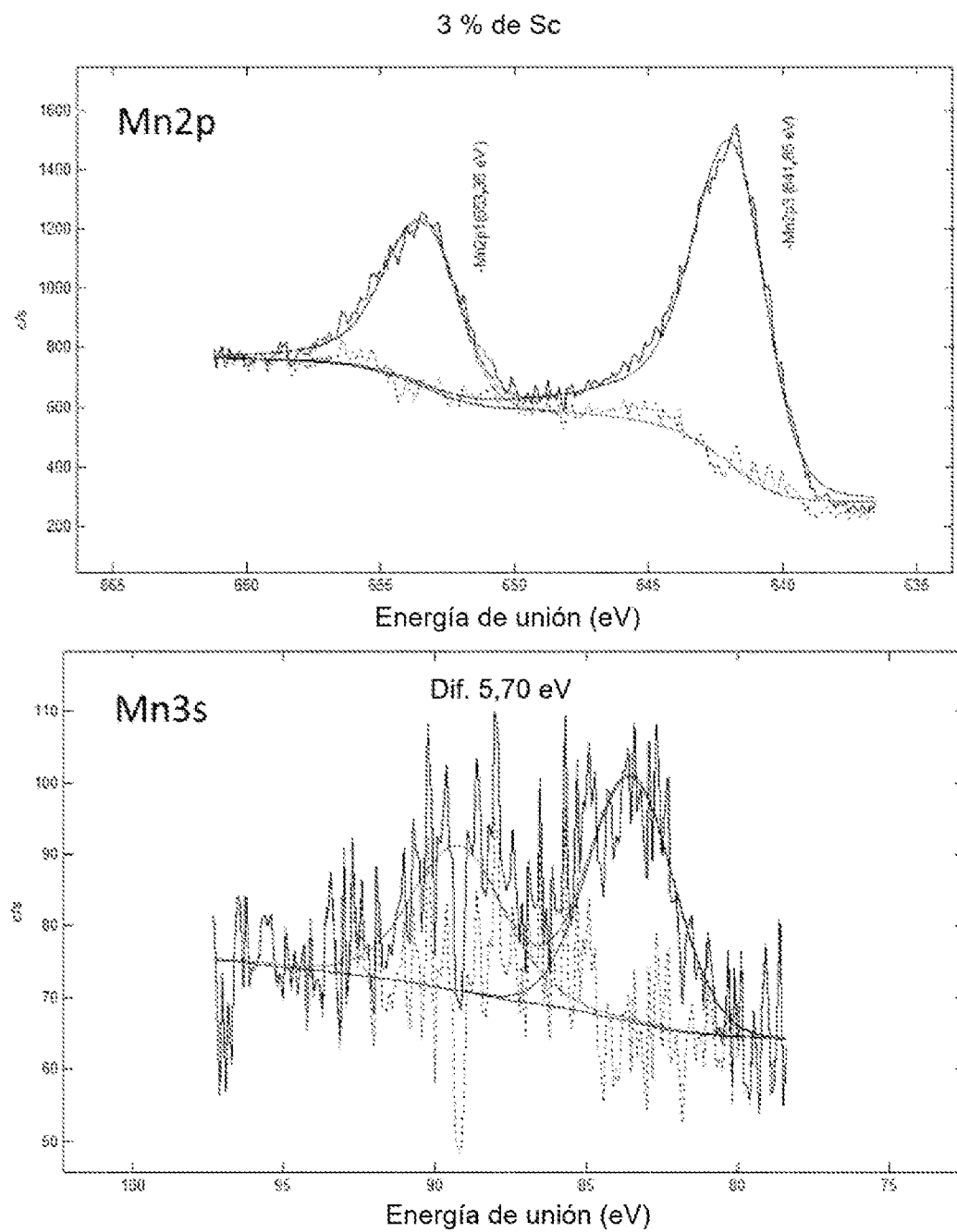


Fig. 19

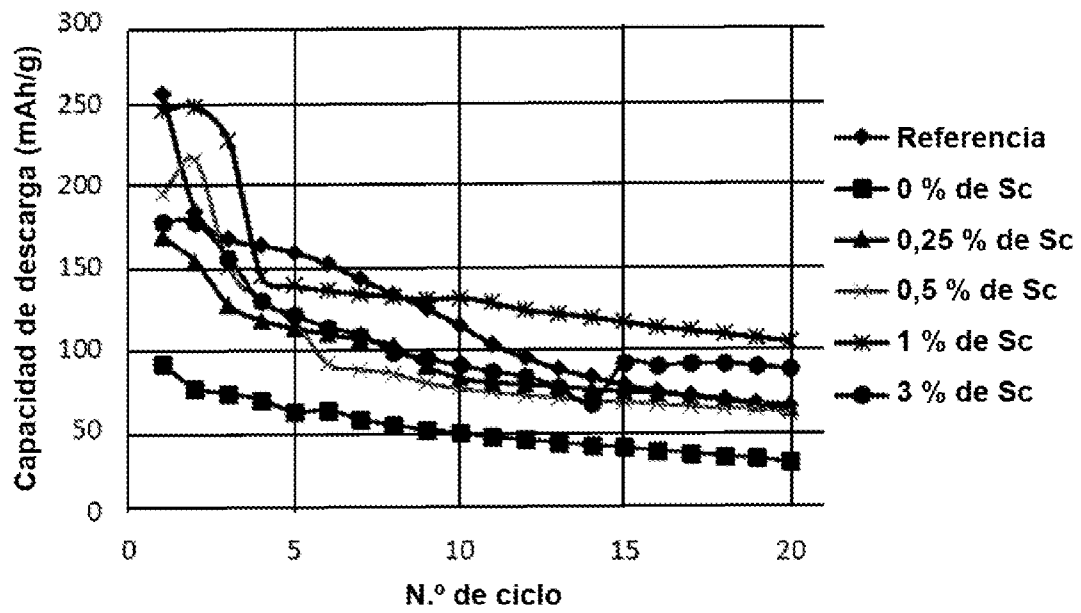


Fig. 20

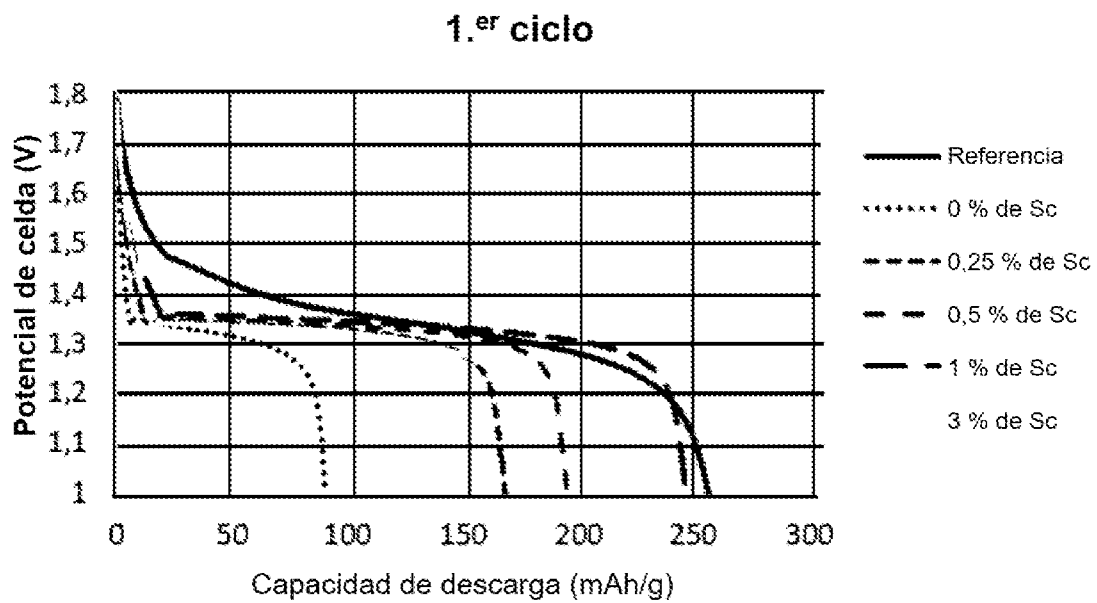


Fig. 21

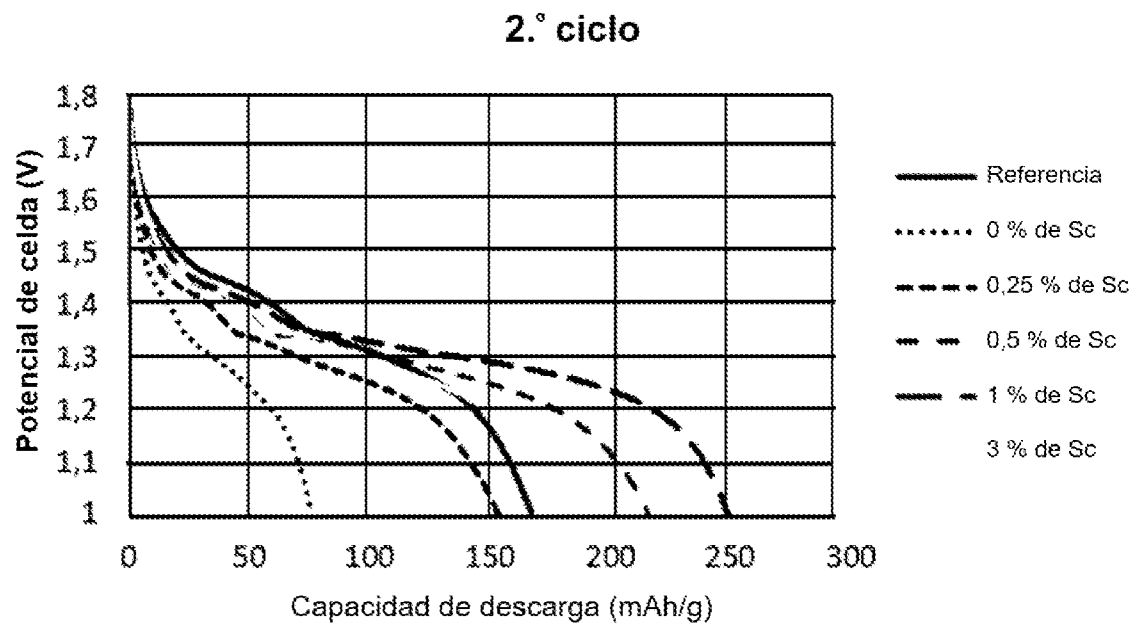


Fig. 22