



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106604893 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201580029497.2

(22)申请日 2015.04.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106604893 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(30)优先权数据  
61/981,942 2014.04.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.12.02

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/026641 2015.04.20

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/164248 EN 2015.10.29

(73)专利权人 普瑞斯伊诺康股份有限公司  
地址 美国马里兰

(72)发明人 徐蓓 奥利弗·席林  
基思·A·基尔

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112  
代理人 宋丹氢 张天舒

(51)Int.Cl.  
C01G 45/02(2006.01)  
H01M 4/50(2010.01)

(56)对比文件  
CN 102792494 A,2012.11.21,  
CN 103370448 A,2013.10.23,  
CN 1446180 A,2003.10.01,  
US 2002046955 A1,2002.04.25,  
审查员 汤继彦

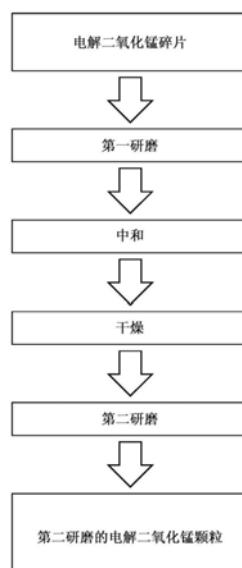
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

## (54)发明名称

制备具有高压实密度的电解二氧化锰的方法以及由此制备的电解二氧化锰

## (57)摘要

一种制备具有高压实密度的电解二氧化锰的方法,其中在分级磨中对电解二氧化锰碎片进行研磨以产生第一研磨的二氧化锰颗粒,其中30%的该颗粒大于200目,并且至多95%的该颗粒小于325目。对第一研磨的二氧化锰颗粒进行第二次研磨以产生具有第二粒度分布的二氧化锰颗粒。另外,一种电解二氧化锰颗粒组合物,其中将该组合物的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,第一个峰集中在粒度40-100 μm的位置,并且其贡献占总粒度分布曲线下面积最少20%的面积,至占总粒度分布曲线下面积最多45%的面积。



1. 一种制备具有高压实密度的电解二氧化锰的方法,其包括:

在分级磨中对电解二氧化锰碎片进行研磨以制备第一研磨的二氧化锰颗粒,使得所述第一研磨的二氧化锰颗粒具有这样的粒度分布,其中,少于30体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒大于200目,并且至多95体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目;以及

对第一研磨的二氧化锰颗粒进行研磨以产生第二研磨的二氧化锰颗粒,其中第二研磨的二氧化锰颗粒具有第二粒度分布;

其中,当将第二研磨的二氧化锰颗粒的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,所述粒度分布包括集中在粒度40-100 $\mu\text{m}$ 位置的第一个峰,并且其占总粒度分布曲线下面积的20-45体积%,集中在粒度15-25 $\mu\text{m}$ 位置的第二个峰,以及集中在粒度0.1-1.0 $\mu\text{m}$ 位置的第三个峰,并且其占总粒度分布曲线下面积的1-20体积%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中50-95体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,少于15体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒大于200目,并且至多70体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,85-95体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于200目,并且50-70体积%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,当将第一研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,所述粒度分布包括集中在粒度大于45 $\mu\text{m}$ 的峰,并且占总粒度分布曲线下面积的至少45体积%。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述第一个峰集中在粒度大于55 $\mu\text{m}$ 的位置,并且占总粒度分布曲线下面积的至少45体积%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二研磨进行超过2分钟。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二研磨进行少于720分钟。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,第二研磨的二氧化锰颗粒的压实密度比第一研磨的二氧化锰颗粒的压实密度大至少1%。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,第二研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势比第一研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势低不超过20mV。

11. 根据权利要求1所述的方法,还包括在第二研磨之前对第一研磨的二氧化锰颗粒进行中和和/或干燥。

12. 根据权利要求1所述的方法,还包括中和和/或干燥第二研磨的二氧化锰颗粒。

13. 根据权利要求1所述的方法,还包括在第二研磨之前对第一研磨的二氧化锰颗粒进行中和,并且对中和的、湿的第一研磨的二氧化锰颗粒进行第二研磨。

14. 根据权利要求13所述的方法,还包括干燥第二研磨的二氧化锰颗粒。

15. 一种电解二氧化锰颗粒组合物,其具有这样的粒度分布,其中,当将该粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,所述粒度分布包括集中在粒度40-100 $\mu\text{m}$ 位置的第一个峰,并且其占总粒度分布曲线下面积的20-45体积%,集中在粒度15-25 $\mu\text{m}$ 位置的第二个峰,以及集中在粒度0.1-1.0 $\mu\text{m}$ 位置的第三个峰,并且其占总粒度分布曲线下面积的1-20体积%。

16. 根据权利要求15所述的电解二氧化锰颗粒组合物,其中所述第一个峰占总粒度分

布曲线下面积的30-40体积%。

17. 一种制备具有高压实密度的电解二氧化锰的方法,其包括:

对二氧化锰碎片进行研磨以制备第一研磨的二氧化锰颗粒;

对第一研磨的二氧化锰颗粒进行分级以产生分级的二氧化锰颗粒,其中该分级的二氧化锰颗粒具有第一粒度分布;以及

对分级的二氧化锰颗粒进行研磨以产生第二研磨的二氧化锰颗粒,其中第二研磨的二氧化锰颗粒具有第二粒度分布;

其中,当将第二研磨的二氧化锰颗粒的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,所述粒度分布包括集中在粒度40-100 $\mu\text{m}$ 位置的第一个峰,并且其占总粒度分布曲线下面积的20-45体积%,集中在粒度15-25 $\mu\text{m}$ 位置的第二个峰,以及集中在粒度0.1-1.0 $\mu\text{m}$ 位置的第三个峰,并且其占总粒度分布曲线下面积的1-20体积%。

18. 根据权利要求1或17所述的方法,其中所述第二粒度分布包括具有直径等于或大于100 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

19. 根据权利要求15所述的电解二氧化锰颗粒组合物,其中所述粒度分布包括具有直径等于或大于100 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

## 制备具有高压实密度的电解二氧化锰的方法以及由此制备的 电解二氧化锰

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年4月21日提交的美国临时申请No.61/981,942的优先权,其公开的内容以全文引用的方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及制造电解二氧化锰的方法及由此制造的电解二氧化锰,更具体地,涉及一种二次研磨电解二氧化锰的方法,从而改变颗粒分布以提供更高的压实密度。

[0004] 相关技术的说明

[0005] 由于电解二氧化锰是一种廉价且丰富的材料,并且其具有优异的放电和长期存储性能,因此其通常用作干电池单元的活性材料。例如,电解二氧化锰用作碱性原电池中正极的材料。电解二氧化锰通常通过使直流电流通过含有硫酸锰和硫酸的酸性溶液的电镀槽来制备。该电镀槽的正电极可以包括其上沉积有电解二氧化锰的钛板。负极可以由石墨或铜或类似材料制成。当沉积的电解二氧化锰在其达到约1mm至约75mm的厚度之后,用外力将其从钛板上去除,并且可以将其粉碎至最大尺寸25-100mm,得到用于进一步加工的电解二氧化锰碎片。使用研磨或粉碎工艺进一步减小电解二氧化锰碎片的尺寸以满足电池制造商的要求。

[0006] 由于电解二氧化锰是在酸浴中制备的,因此电解二氧化锰的制备通常需要对电解二氧化锰进行洗涤和/或苛性碱处理以中和酸浴的残余酸性。该处理可以粉碎电解二氧化锰之前或之后进行。如果中和步骤在粉碎步骤之后进行,则通常将电解二氧化锰颗粒悬浮在其中加入了氢氧化钠的水溶液中,一旦酸性得到中和,随后进行脱水以将水溶液与固体电解二氧化锰颗粒分离。中和步骤之后得到的材料被称为中和的电解二氧化锰。

[0007] 在最后的步骤中,将电解二氧化锰干燥至一定规格。例如,对于碱性原电池的应用,干燥步骤通常是温和的,留下物理吸附的水,其可以占产物重量的约1%至约3%。所得材料为用于碱性原电池的活性材料。

[0008] 电池制造商使用电解二氧化锰作为碱性电池中正极的活性材料衬托于锌阳极。将电解二氧化锰与构成正极前体的其它材料组合,通过工具将其压实。封装在预定体积的电池中的电解二氧化锰的量是决定电池性能的重要因素。电解二氧化锰压实密度是用于预测可以装入电池中的电解二氧化锰的量的参数。对电池制造商而言优选的是高压实密度,因为当更致密地压实电解二氧化锰时,具有预定体积的电池将具有更好的性能。

### 发明内容

[0009] 本发明涉及一种制造高压实密度的电解二氧化锰的方法。将电解二氧化锰碎片在分级磨中研磨以产生具有第一粒度分布的第一研磨的二氧化锰颗粒。然后对第一研磨的二氧化锰颗粒进行第二次研磨以产生具有第二粒度分布的第二研磨的二氧化锰颗粒。

[0010] 电解二氧化锰碎片可以具有小于100mm的最大尺寸。

[0011] 一方面,第一研磨的电解二氧化锰颗粒可以具有这样的粒度分布,其中,少于30%的第一研磨的二氧化锰颗粒大于200目(74 $\mu\text{m}$ ),至多70%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目(44 $\mu\text{m}$ )。另一方面,第一研磨的电解二氧化锰颗粒可以具有这样的粒度分布,其中,小于15%的第一研磨的二氧化锰颗粒大于200目(74 $\mu\text{m}$ ),至多70%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目(44 $\mu\text{m}$ )。

[0012] 一方面,最少70%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目。另一方面,最少85%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目。一方面,最多100%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目。

[0013] 一方面,最少50%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。一方面,最多95%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。另一方面,最多70%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。

[0014] 当将第一研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,第一个峰集中在粒度大于45 $\mu\text{m}$ 的位置,并且在总粒度分布的曲线下占最小45%的面积。另一方面,第一个峰可以集中在粒度大于55 $\mu\text{m}$ 的位置。

[0015] 当将第二研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,第一个峰集中在粒度40-100 $\mu\text{m}$ 的位置,并且在总粒度分布曲线下占最小20%的面积。另一方面,第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最小30%的面积。第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最多45%的面积。另一方面,第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最大40%的面积。

[0016] 第二个峰可以集中在粒度15-25 $\mu\text{m}$ 的位置。第三个峰可以集中在粒度0.1-1 $\mu\text{m}$ 的位置。第三个峰可以在总粒度分布的曲线下占最多20%的面积。

[0017] 第二研磨可以进行超过2分钟但少于720分钟。

[0018] 第二研磨的二氧化锰颗粒的压实密度可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的压实密度大至少1%。

[0019] 第二研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势低不超过20mV。

[0020] 该方法可以进一步包括在第二研磨之前中和和/或干燥第一研磨的二氧化锰颗粒,中和和/或干燥第二研磨二氧化锰颗粒;或者在第二研磨之前中和第一研磨的二氧化锰颗粒并对中和的、湿的第一研磨的二氧化锰颗粒进行第二研磨,并且干燥第二研磨二氧化锰颗粒。

[0021] 本发明还涉及电解二氧化锰颗粒组合物。当将电解二氧化锰颗粒组合物的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,第一个峰可以集中在粒度40-100 $\mu\text{m}$ 的位置,并且在总粒度分布曲线下占最小20%的面积。另一方面,第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最小30%的面积。第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最多45%的面积。另一方面,第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最大40%的面积。

[0022] 第二个峰可以集中在粒度15-25 $\mu\text{m}$ 的位置。另一方面,第二个峰可以集中在粒度15-20 $\mu\text{m}$ 的位置。第三个峰可以集中在粒度0.1-1 $\mu\text{m}$ 的位置。第三个峰可以在总粒度分布的曲线下占最多20%的面积。

[0023] 本发明还涉及一种制造高压实密度的电解二氧化锰的方法,其中将二氧化锰碎片

研磨以制备第一研磨的二氧化锰颗粒。将第一研磨的二氧化锰颗粒分级以产生分级的二氧化锰颗粒,其中分级的二氧化锰颗粒具有第一粒度分布。将分级的二氧化锰颗粒研磨以产生第二研磨二氧化锰颗粒,其中第二研磨的二氧化锰颗粒具有第二粒度分布。

#### 附图说明

[0024] 图1为根据本发明的一个方面的制造电解二氧化锰的方法的流程图;

[0025] 图2为根据本发明的一个方面的制造电解二氧化锰的方法的流程图;

[0026] 图3为根据本发明的一个方面的制造电解二氧化锰的方法的流程图;

[0027] 图4为根据本发明的一个方面的制造电解二氧化锰的方法的流程图;

[0028] 图5示出在中和及干燥之后进行第二研磨时压实密度作为研磨时间的函数的图;

[0029] 图6示出在第一研磨步骤之后且在中和及干燥之前进行第二研磨时压实密度作为研磨时间的函数的图;

[0030] 图7示出在中和步骤和干燥步骤之间进行第二研磨时压实密度作为研磨时间的函数的图;以及

[0031] 图8示出发明实施例12中制造的第二研磨电解二氧化锰的粒度分布图。

[0032] 发明详述

[0033] 本发明的第一方面如图1所示,在分级磨中研磨电解二氧化锰碎片。二氧化锰碎片可以具有小于100mm的最大尺寸。分级磨为不但能够粉碎和/或研磨电解二氧化锰碎片而且能够对产生的第一研磨的电解二氧化锰进行分级以达到期望的粒度的磨。所述第一研磨可以为湿法或干法,可以使用球磨机、罐磨机、雷蒙磨、或者其它合适的具有分级器的研磨设备进行研磨。在研磨过程中,将电解二氧化锰碎片研磨形成第一研磨的电解二氧化锰颗粒,将磨的分级部分设置为仅允许第一研磨的电解二氧化锰颗粒在一定的粒度范围内,从而从磨中排出以用于下一个工艺步骤。

[0034] 本发明的另一方面,可以将非分级磨用于第一研磨,并且在单独的步骤中完成第一研磨的二氧化锰颗粒的分级。可以采用包括筛分在内的任何合适的方法完成分级。

[0035] 一方面,第一研磨的电解二氧化锰颗粒可以具有这样的粒度分布,其中,少于30%的第一研磨的二氧化锰颗粒大于200目(74 $\mu$ m),至多95%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目(44 $\mu$ m)。另一方面,第一研磨的电解二氧化锰颗粒可以具有这样的粒度分布,其中,少于15%的第一研磨的二氧化锰颗粒大于200目,至多70%的第一研磨的二氧化锰颗粒小于325目。

[0036] 一方面,最少70%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目,即通过200目网筛。另一方面,最少85%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目。一方面,最多100%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目。

[0037] 一方面,最少50%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。一方面,最多95%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。另一方面,最多70%的第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。

[0038] 第一研磨的电解二氧化锰颗粒与水混合以产生浆料。将任何合适的碱(包括但不限于氢氧化钠)加入所述浆料中以中和电解二氧化锰颗粒。将所述浆料脱水干燥以除去大部分的水(下文中统称为“干燥步骤”),第一研磨的电解二氧化锰颗粒中剩余约1重量%至3

重量%物理吸附的水。可以通过过滤进行脱水,可以使用热空气进行干燥。

[0039] 然后对第一研磨的电解二氧化锰颗粒进行第二次研磨。第二研磨在滚筒式研磨设备中进行,例如球磨机、罐磨机、或相似类型的磨。研磨介质可以为非金属化合物制成的球、珠、圆柱体、或棒,所述非金属化合物包括但不限于氧化铝或氧化锆。研磨介质的粒度可以为约5mm至约100mm。第二研磨至少进行2分钟,例如10分钟、30分钟、或者60分钟或更长时间。一方面,第二研磨可以进行最多720分钟。另一方面,第二研磨可以进行最多480分钟。

[0040] 另一方面,如图2所示,第一研磨和第二研磨为干法工艺,并且在第一研磨和第二研磨之后对第二研磨的电解二氧化锰颗粒进行中和及干燥,而不是在两次研磨之间进行中和及干燥。

[0041] 另一方面,如图3所示,第一研磨和第二研磨为干法工艺,并且在第一研磨之前对电解二氧化锰碎片进行中和及干燥,而不是在两次研磨之间进行中和及干燥。

[0042] 另一方面,如图4所示,第一研磨为干法工艺。对第一研磨的电解二氧化锰颗粒进行中和,并且将湿的颗粒引入第二研磨。在第二研磨之后对第二研磨的电解二氧化锰颗粒进行干燥。

[0043] 不受理论的约束,据信第二研磨改变了所述颗粒的粒度分布,使得在压实过程中利用与颗粒间空隙的尺寸相同的颗粒更有效地填充颗粒间的空隙。

[0044] 在本发明的一个方面,第二研磨的二氧化锰颗粒的压实密度可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的压实密度大至少1%。在本发明的另一个方面,第二研磨的二氧化锰颗粒的压实密度可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的压实密度大至少2%。在本发明的又一个方面,第二研磨的二氧化锰颗粒的压实密度可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的压实密度大至少3%。

[0045] 在本发明的一个方面,第二研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势低不超过20mV。在本发明的另一个方面,第二研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势低不超过10mV。在本发明的又一个方面,第二研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势可以比第一研磨的二氧化锰颗粒的中和颗粒的碱性电势低不超过5mV。

[0046] 总体上,当将电解二氧化锰颗粒的粒度分布作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,所述粒度分布可以描述为覆盖三个高斯分布。第一个峰集中在粒度低于100 $\mu\text{m}$ 的位置,第三个峰集中在粒度范围为0.1-1.0 $\mu\text{m}$ 的位置,第二个峰位于第一个峰和第三个峰之间。

[0047] 在第一研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布中,当将其作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,第一个峰集中在粒度大于45 $\mu\text{m}$ 的位置,并且在总粒度分布的曲线下占最小45%的面积。另一方面,第一个峰可以集中在粒度大于55 $\mu\text{m}$ 的位置。

[0048] 在第二研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布中,当将其作为粒度的以10为底的对数的函数制图时,第一个峰集中在粒度40-100 $\mu\text{m}$ 的位置,并且在总粒度分布的曲线下占最少20%的面积。另一方面,第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最少30%的面积。第一个峰在总粒度分布的曲线下占最多45%的面积。另一方面,第一个峰可以在总粒度分布的曲线下占最多40%的面积。

[0049] 第二个峰可以集中在粒度15-25 $\mu\text{m}$ 的位置。另一方面,第二个峰可以集中在粒度

15-20 $\mu\text{m}$ 的位置。第三个峰可以集中在粒度0.1-1 $\mu\text{m}$ 的位置。第三个峰可以在总粒度分布的曲线下占最多20%的面积。

[0050] 以下实施例是为了说明本发明的一般原则。不应当认为本发明局限于这些具体实施例。

### 实施例

[0051] 如下文所述测试以下实施例的粒度分布、压实密度和碱性电势。

[0052] 粒度分布的测量

[0053] 使用Micro Trac 3500通过激光衍射测量粒度分布。流速设置为60%，透明度设置为吸收，颗粒形状设置为不规则，流体折射率使用1.333。将研磨的电解二氧化锰颗粒引入设备中含有水的腔室中，直至软件确定加载因子在正确的范围内。然后使位于腔室中的研磨的电解二氧化锰颗粒在25mW的超声波下暴露60秒。读取两次60秒的衍射数据，在两次测量之间有1分钟的延迟。以Geom8Root级数显示平均数据，下边缘为0.0215 $\mu\text{m}$ ，上边缘为704 $\mu\text{m}$ 。作为结果，收集了120个数据点。测定通道j中具有d粒度的研磨的电解二氧化锰颗粒的体积百分比f<sub>j</sub>。

[0054] 当将f<sub>j</sub>的数据作为尺寸的函数(在对数标度上)绘图时，观察到两个表观峰，一个集中在约55 $\mu\text{m}$ ，一个集中在约0.4 $\mu\text{m}$ 。然而，当拟合观察到的粒子分布的三个重叠的高斯峰时，使用g<sub>i</sub>(x)，使得粒度分布符合以下函数：

$$[0055] \quad g_i(x) = A_i \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp \left\{ -\frac{(\log_{10}(x) - \log_{10}(x_i))^2}{2\sigma_i^2} \right\},$$

[0056] 其中A<sub>i</sub>为位于x<sub>i</sub>处、具有宽度 $\sigma_i$  (i=1,2,3)的峰的大小。这些单独的峰的总和为

$$[0057] \quad g(x) = \sum_{i=1}^3 g_i(x)。$$

[0058] 拟合本身使用Microsoft Excel的Solver工具通过GRG非线性方法和约束条件 $0.05 \leq x_3 \leq 1$ 、 $1 \leq x_2 \leq x_1$ 、和 $x_1 \leq 100$ 执行，以便最小化

$$[0059] \quad \Delta = \sum_{j=1}^N (f_j - g(d_j / \mu\text{m}))^2,$$

[0060] 其中N为粒度分布(即120)的数据点的数量，并且d<sub>j</sub>为通道j中的粒子的尺寸。

[0061] 对于这三个峰，A<sub>i</sub>为是峰i的曲线下的面积，并且A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>+A<sub>3</sub>和A为总粒度分布曲线下的总面积。由每个峰i贡献的曲线下的相对面积为a<sub>i</sub>=A<sub>i</sub>/A。

[0062] 压实密度的测量

[0063] 使用具有两个罐、柱塞、造粒机模具和装罐模具的装置。切割出两张圆形的称重纸，其直径略小于罐的直径。圆形称重纸分别置于两个罐中。一张标记为“0”，一张标记为“1”。称重标记为“1”的罐/纸组合，该重量记录为“罐1/纸的重量”。

[0064] 将标记为“0”的罐/纸组合置于装罐模具中。将柱塞插入罐中，使用Carver压制机在10001b的压力下压实该罐/纸5秒钟。解除压力，过5秒钟之后再重复该过程。

[0065] 将700mg样品(+/-50mg)置入造粒机模具中，并且在10001b的压力下压实5秒钟。

[0066] 从标记为“1”的罐/纸组合中取出纸，并将罐放置在装罐模具中。将压缩的粒料从

造粒机模具转移到装罐模具,使之适合罐。将纸放在罐/粒料的顶部,并插入柱塞。

[0067] 在10001b的压力下压实罐/粒料/纸1分钟。解除压力,过5秒钟之后再重复该过程。从模具中取出罐/粒料/纸。

[0068] 使用标记为“0”的罐/纸使数字千分尺归零。用数字千分尺测量罐“1”/纸/粒料的组合的粒料高度,并记录为“千分尺高度”。在微天平上称量罐“1”/纸/粒料的组合,并将重量记录为“罐1/纸/粒料的重量”。

[0069] 单个压实密度计算为

$$[0070] \quad \text{单个压实密度} = \frac{\text{"罐 1/纸/粒料的重量"} - \text{"罐 1/纸的重量"}}{\text{"千分尺高度"} \times (\text{"罐直径"})^2 \times \pi/4}$$

[0071] 每个样品的单个压实密度测量25次,将25个值的平均数记作样品的压实密度。

[0072] 碱性电势的测量

[0073] 通过将 $350 \pm 50$ mg研磨的电解二氧化锰颗粒置于内径为约0.435英寸且高度为约0.19英寸的小型镍涂覆罐中测定研磨的电解二氧化锰颗粒的碱性电势。将 $100 \mu\text{l}$ 的45%KOH溶液用移液器移入作为电解质的罐中,然后将两个纸盘放置在粒料-电解质混合物的顶部,并且用不锈钢棒收集罐的内容物。同样的制备方法再重复两次以获得总的三个样品。盖上这三个罐以使蒸发最小化,并搁置30-120分钟以允许研磨的电解二氧化锰颗粒的适当润湿。最后,将罐放置在金属网上。将电压计的正极连接至金属网,并将其负极连接至Hg/HgO参比电极(购自Koslow科技公司、填充有45%KOH溶液)。将参比电极的尖端放置在罐内的纸的顶部,并记录电压计测量的电压。对三个罐的值进行平均,并作为碱性电势 $\Phi$ 的单值。

[0074] 比较例1

[0075] 将最大尺寸小于100mm的电解二氧化锰碎片加入6-辊雷蒙磨中。对该磨进行控制,使得89.2%的所得第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目,并且61.4%的所得第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。对第一研磨的电解二氧化锰颗粒进行中和及干燥。测量经中和及干燥的第一研磨的电解二氧化锰颗粒的压实密度,并示于表1中。

[0076] 实施例1-6

[0077] 将对比例1中制备的经中和并干燥的第一研磨的电解二氧化锰颗粒置入罐磨机中进行第二次研磨。所述罐磨机的内径为4.8英寸,所述罐磨机的内部高度为3.75英寸。所述罐磨机的容量为68立方英寸。研磨介质为12mm的氧化锆球,其占所述罐磨机体积的约50%。所述电解二氧化锰颗粒占所述罐磨机体积的约20%,重400克。圆柱形的罐放置在磨的辊上,旋转速度设为21转每分钟。采用240、210、180、150、120、和90分钟的研磨时间按照这种方式制备第二研磨的电解二氧化锰颗粒。测量第二研磨的电解二氧化锰颗粒的压实密度并示于表1中,同时示出该压实密度相对于对比例1的压实密度的提高百分比。第二研磨时间对压实密度的影响示于图5中。

[0078] 表1:在中和及干燥之后进行第二研磨时压实密度相对于研磨时间的函数

	第二研磨时间 (分钟)	压实密度 (g/cm <sup>3</sup> )	压实密度的变化
[0079] 比较例 1	0	2.815	
实施例 1	240	2.883	2.4
实施例 2	210	2.881	2.3
实施例 3	180	2.874	2.1
实施例 4	150	2.861	1.6
实施例 5	120	2.847	1.1
实施例 6	90	2.845	1.1

## [0080] 比较例2

[0081] 将尺寸小于100mm的电解二氧化锰碎片加入6-辊雷蒙磨中。对该磨进行控制,使得90%的所得第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目,并且60%的所得第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。对第一研磨的电解二氧化锰颗粒进行中和及干燥。测量经中和及干燥的第一研磨的电解二氧化锰颗粒的压实密度,并示于表2中。

## [0082] 实施例7-11

[0083] 将对比例2中制备的第一研磨的电解二氧化锰颗粒在中和及干燥之前加入罐磨机中进行第二研磨。所述罐磨机的内径为4.8英寸,所述罐磨机的内部高度为3.75英寸。所述罐磨机的容量为68立方英寸。研磨介质为12mm的氧化锆球,其占所述罐磨机体积的约50%。所述电解二氧化锰颗粒占所述罐磨机体积的约25%,重400克。圆柱形罐放置在磨的辊上,旋转速度设为21转每分钟。采用240、180、150、120、和90分钟的研磨时间按照这种方式制备第二研磨的电解二氧化锰颗粒。然后对第二研磨的电解二氧化锰颗粒进行中和及干燥。测量第二研磨的电解二氧化锰颗粒的压实密度并示于表2中,同时示出该压实密度相对于对比例2的压实密度的提高百分比。第二研磨时间对压实密度的影响示于图6中。

[0084] 表2:在第一研磨步骤之后且在中和及干燥之前进行第二研磨时压实密度作为研磨时间的函数

	第二研磨时间 (分钟)	压实密度 (g/cm <sup>3</sup> )	压实密度的变化
[0085] 比较例 2	0	2.737	
实施例 7	240	2.865	4.7
实施例 8	180	2.861	4.5
实施例 9	150	2.851	4.2
实施例 10	120	2.828	3.3
实施例 11	90	2.794	2.1

## [0086] 比较例3

[0087] 将尺寸小于100mm的电解二氧化锰碎片加入6辊雷蒙磨中。对该磨进行控制,使得90%的所得第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于200目,并且60%的所得第一研磨的电解二氧化锰颗粒小于325目。对第一研磨的电解二氧化锰颗粒进行中和及干燥。测量经中和及干

燥的第一研磨的电解二氧化锰颗粒的压实密度,并示于表4中。另外,测定粒度分布并示于表3和4中。

[0088] 实施例12-14

[0089] 将对比例3的中和但未干燥的第一研磨的电解二氧化锰颗粒过滤以获得湿度为16%的中和电解二氧化锰的湿饼。将该湿饼加入罐磨机进行第二研磨,所述罐磨机的内径为4.8英寸,所述罐磨机的内部高度为3.75英寸。所述罐磨机的容量为68立方英寸。研磨介质为12mm的氧化锆球,其占所述罐磨机体积的约50%。所述中和的电解二氧化锰湿饼占所述罐磨机体积的约20%,重475克。将40ml蒸馏水加入罐中。将圆柱形的罐放置在磨的辊上,旋转速度设为21转每分钟。采用240、180、和120分钟的研磨时间按照这种方式制备第二研磨的电解二氧化锰颗粒。然后对第二研磨的电解二氧化锰颗粒进行干燥。测量第二研磨的电解二氧化锰颗粒的压实密度并示于表4中,同时示出该压实密度相对于对比例3的压实密度的提高百分比。第二研磨时间对压实密度的影响示于图7中。另外,测定所述粒度分布并示于表3和4中。实施例12的粒度分布也用图表示于图8中。

[0090] 表3:在中和与干燥步骤之间进行第二研磨时实施例的粒度分布结果

		第一个峰	第二个峰	第三个峰
	$i$	1	2	3
比较例 3	$A_i$	1.87	1.62	0.30
	$x_i$	59	26	1.0
	$\sigma_i$	0.17	0.42	0.48
	$a_i = A_i / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$	49%	43%	8%
[0091] 实施例 12	$A_i$	1.34	2.04	0.41
	$x_i$	42	17	0.5
	$\sigma_i$	0.15	0.48	0.24
	$a_i = A_i / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$	35%	54%	11%
实施例 13	$A_i$	1.29	2.13	0.37
	$x_i$	49	20	0.5
	$\sigma_i$	0.15	0.46	0.25
	$a_i = A_i / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$	34%	56%	10%
实施例 14	$A_i$	1.41	2.08	0.30
[0092]	$x_i$	54	23	0.6
	$\sigma_i$	0.15	0.45	0.29
	$a_i = A_i / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$	37%	55%	8%

[0093] 表4:在中和与干燥之间进行第二研磨时实施例的结果

[0094]

	第二研磨 时间 (分钟)	压实密度 (g/cm <sup>3</sup> )	压实密 度的变 化%	第一个峰 (面积%)	第三个峰 (面积%)	第一个 峰的中 心(μm)	第二个 峰的中 心(μm)
比较例 3	0	2.754		49%	8%	59	26
实施例 12	240	2.863	4.0	35%	11%	42	17
实施例 13	180	2.803	1.8	34%	10%	49	20
实施例 14	120	2.773	0.7	37%	8%	54	23

[0095] 比较例4

[0096] 与对比例1相似,通过第一研磨步骤、中和步骤和干燥步骤制备电解二氧化锰颗粒。然后对第一研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布进行分析。结果示于表5中。另外,测定第一研磨的电解二氧化锰的碱性电势 $\Phi_0$ ,结果示于表5中。

[0097] 比较例5

[0098] 与实施例1所述相似,对比较例4中的第一研磨的电解二氧化锰进行第二研磨。第二研磨进行约2分钟。从所述罐中取出约5-10g的第二研磨的电解二氧化锰,以测定其粒度分布和碱性电势 $\Phi_2$ 。表2示出该对比例4和对比例4的碱性电势的不同,即 $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_0$ 。第二研磨2分钟后,第二研磨的电解二氧化锰颗粒的粒度分布和碱性电势与第一研磨的电解二氧化锰的没有实质上的不同。

[0099] 实施例15

[0100] 将对比例5中的第二研磨继续进行58分钟,也就是总的研磨时间为约60分钟。从所述罐中取出约5-10g的电解二氧化锰以测定其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。结果示于表5中。虽然粒度分布有变化,但未观察到碱性电势的变化。

[0101] 实施例16

[0102] 将对比例5中的第二研磨再继续进行30分钟,也就是总的研磨时间为约90分钟。从所述罐中取出约5-10g的电解二氧化锰以测定其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。结果示于表5中。再次,虽然粒度分布有变化,但未观察到碱性电势的变化。

[0103] 实施例17

[0104] 将对比例5中的第二研磨再继续进行30分钟,也就是总的研磨时间为约120分钟。从所述罐中取出约5-10g的电解二氧化锰以测定其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。结果示于表5中。再次,虽然粒度分布有变化,但未观察到碱性电势的变化。

[0105] 实施例18

[0106] 将对比例5中的第二研磨再继续进行120分钟,也就是总的研磨时间为约240分钟。从所述罐中取出约5-10g的电解二氧化锰以测定其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。结果示于表5中。虽然粒度分布有变化,但仅观察到碱性电势有小的变化。

[0107] 实施例19

[0108] 将对比例5中的第二研磨再继续进行240分钟,也就是总的研磨时间为约480分钟。从所述罐中取出约5-10g的电解二氧化锰以测定其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。再次,虽然粒度分布有变化,但仅观察到碱性电势有小的变化。

[0109] 实施例20

[0110] 与实施例1所述相似,对比较例4中第一研磨的电解二氧化锰进行第二研磨。第二研磨进行约720分钟。然后测量其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。结果示于表5中。通过额外的研磨,集中在约0.1-1 $\mu\text{m}$ 粒度的第三个峰对总的粒度分布曲线贡献的面积百分比表明,尺寸小于1 $\mu\text{m}$ 的材料量增加。

[0111] 实施例21

[0112] 将实施例19中的第二研磨再继续进行960分钟,也就是总的研磨时间为约1440分钟。然后,测量其粒度分布。也测定其碱性电势并与对比例4的碱性电势进行比较。结果示于表5中。通过额外的研磨,集中在约0.1-1 $\mu\text{m}$ 粒度的第三个峰对总的粒度分布曲线贡献的面积百分比表明,尺寸小于1 $\mu\text{m}$ 的材料量增加。

[0113] 表5:在中和及干燥后进行第二研磨时的粒度分布和碱性电势

[0114]

	第二研磨 时间 (分钟)	第一个峰 (面积%)	第三个峰 (面积%)	第一个 峰的中 心( $\mu\text{m}$ )	第二个 峰的中 心( $\mu\text{m}$ )	$\Delta\Phi$ ( $\Phi_{\text{样品}} - \Phi_0$ ) (mV)
比较例 4	0	52%	8%	64	29	
比较例 5	2	52%	8%	63	29	0
实施例 15	60	42%	13%	58	27	0
实施例 16	90	42%	13%	55	26	0
实施例 17	120	41%	14%	53	24	0
实施例 18	240	37%	19%	47	20	-3
实施例 19	480	30%	27%	39	14	-4
实施例 20	720	27%	29%	36	10	-10
实施例 21	1440	26%	32%	28	8	-17

[0115] 虽然出于说明的目的对本发明的主要方面进行了上述描述,对本领域技术人员而言,很显然可以在不脱离随附的权利要求书所定义的本发明的情况下对本发明的细节进行各种不同的变化。

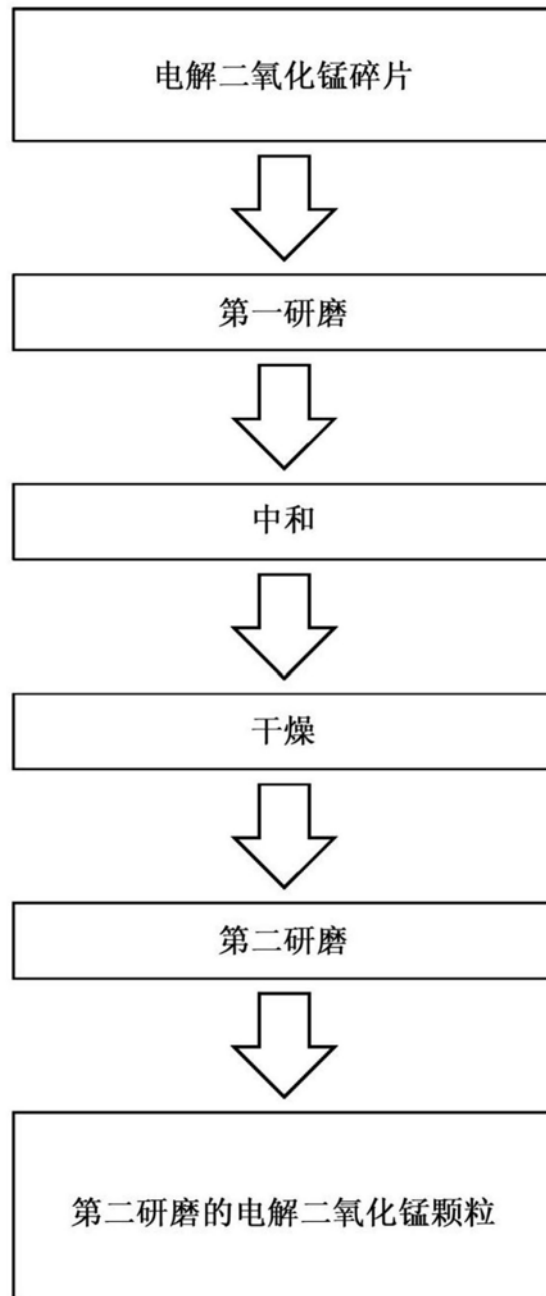


图1

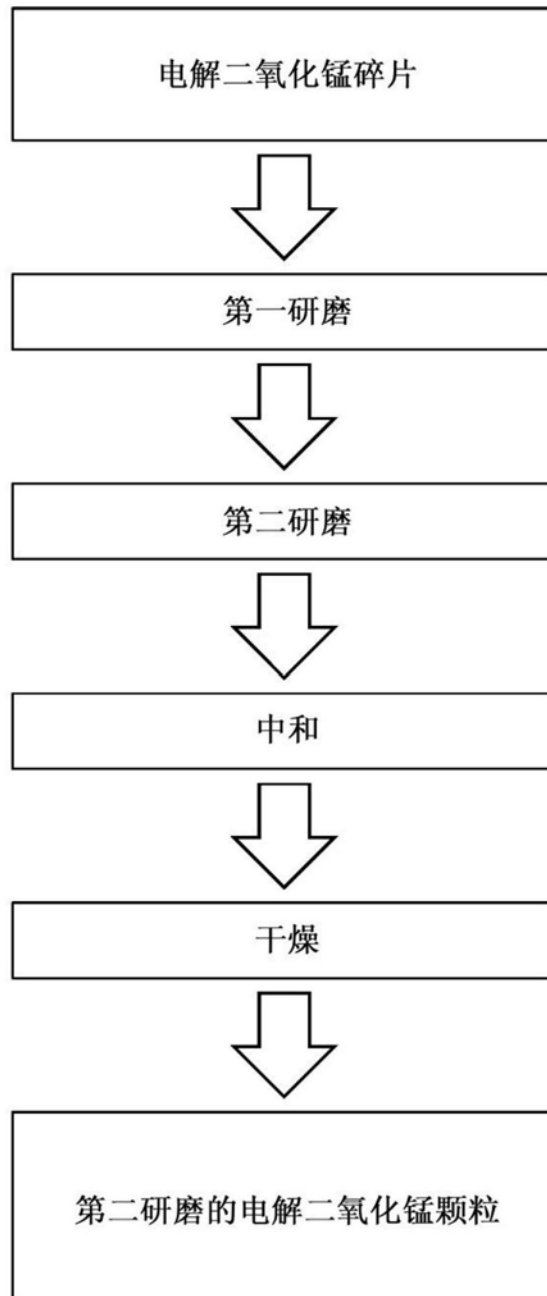


图2

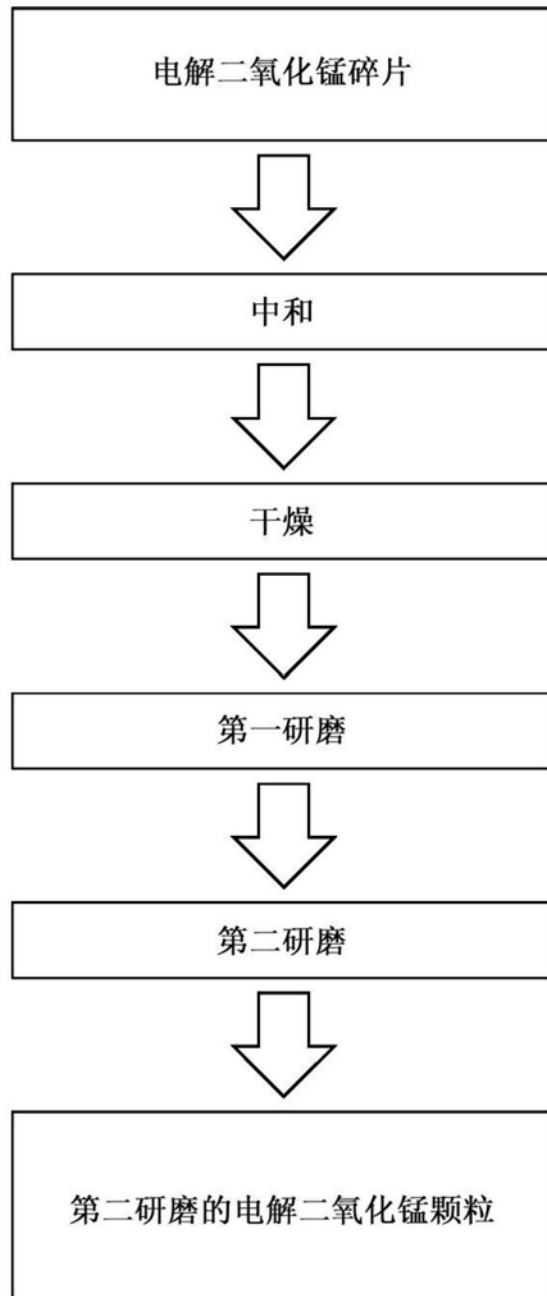


图3

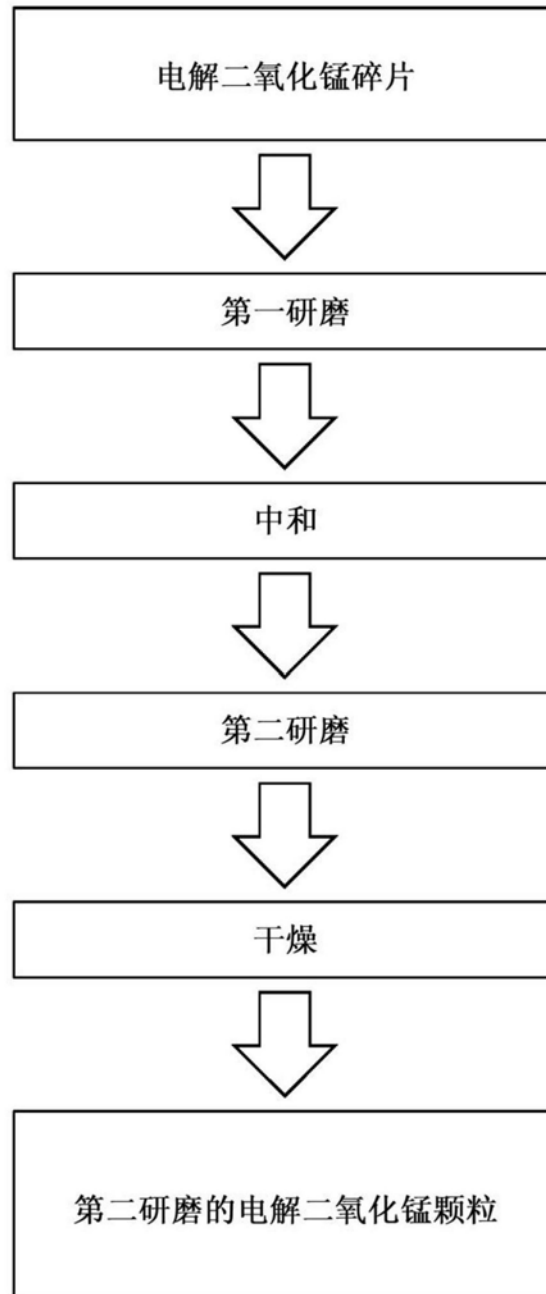


图4

压实密度作为第二研磨时间的函数  
第二研磨在中和及干燥之后进行

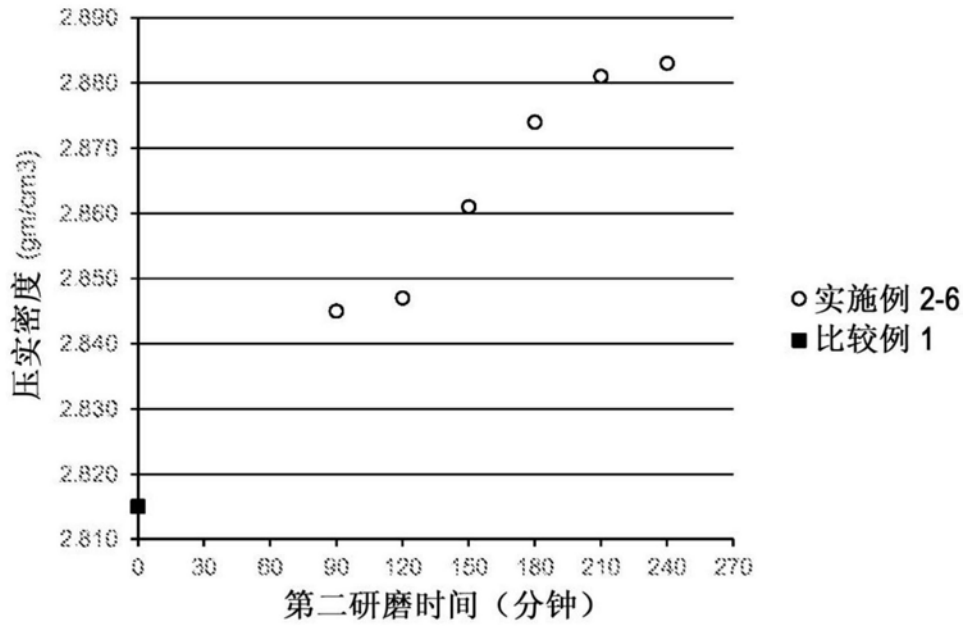


图5

压实密度作为第二研磨时间的函数  
第二研磨在第一研磨之后且在中和及干燥之前进行

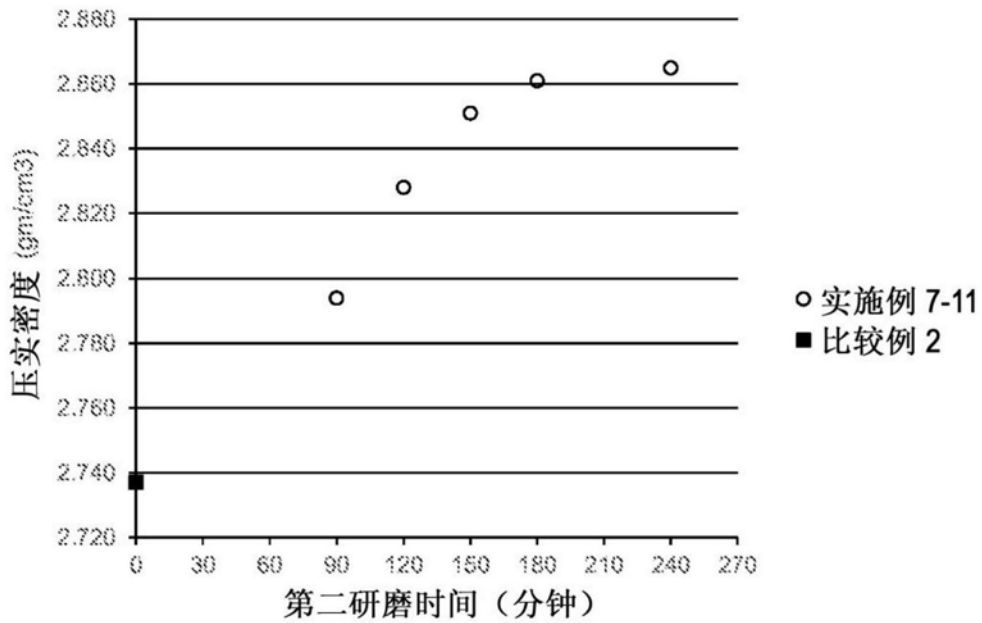


图6

压实密度作为第二研磨时间的函数  
压实密度作为第二研磨时间的函数  
第二研磨在中和步骤与干燥步骤之间进行

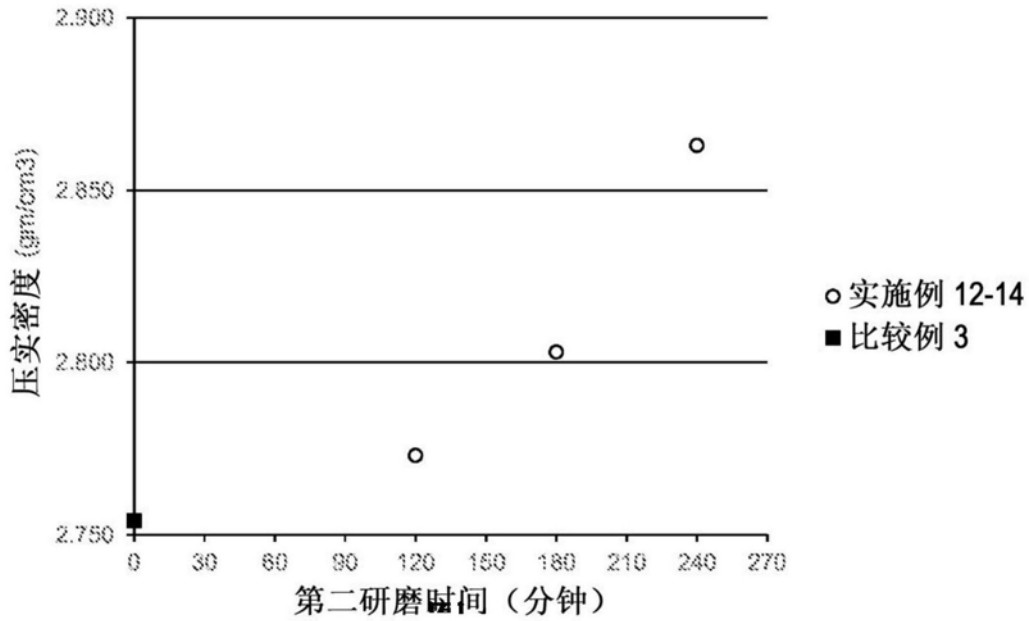


图7

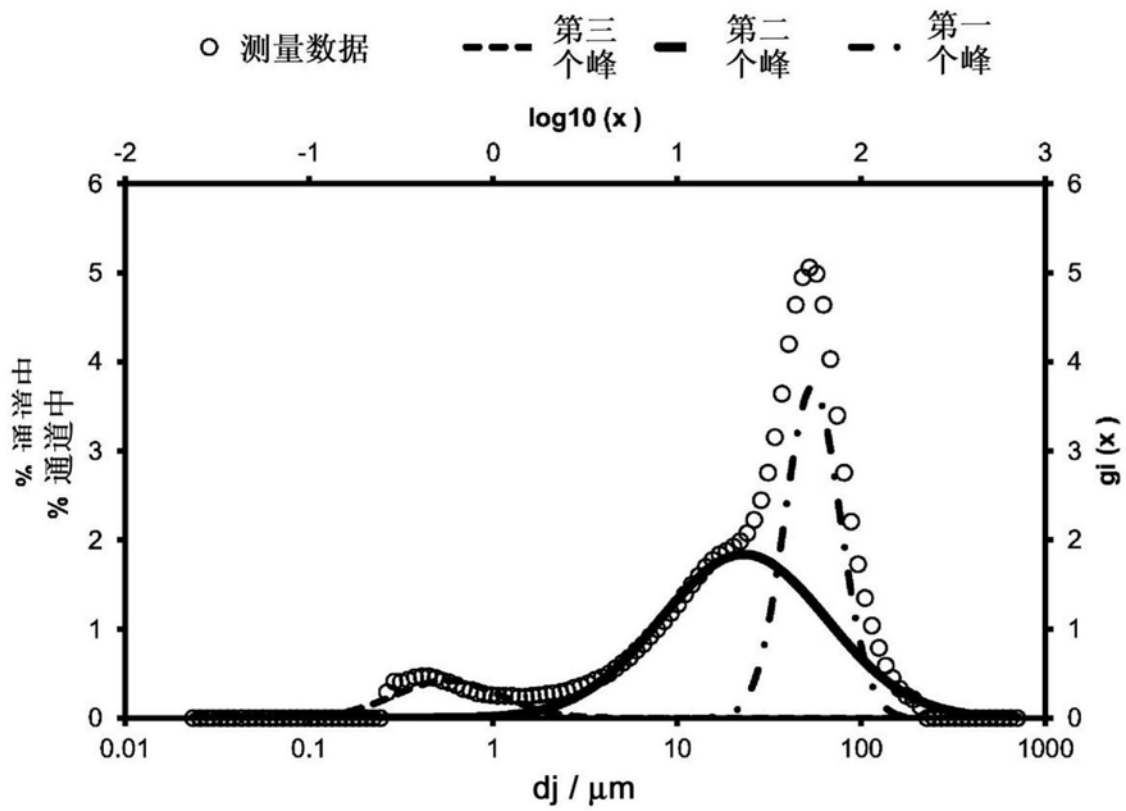


图8