

414725



P. - 54.448

Pos-23887 CI
Matsushita
Div.

CO1G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

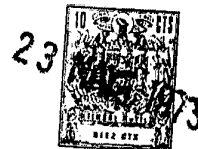
a nombre de MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.
LTD.

entidad japonesa

establecida en 1006, Oaza Kadoma, Kadoma-shi, Osaka,
Japón

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN
UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR
DIOXIDO DE MANGANESO"
(Clase Internacional CO1g)

414725



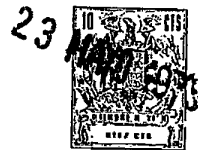
5 verulento, de manera que sus partículas cristalinas tienen alta resistencia en la interfase cristalina. La reacción de descarga del dióxido de manganeso está representada por la ecuación $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta ecuación muestra que la descarga se efectúa por difusión de iones hidrógeno en fase sólida. Por tanto, se considera que cuanto mayor sea la monocristalinidad del cristal de dióxido de manganeso, más rápida resulta la reacción, haciendo mayor la proporción de utilización.

10 Recientemente se han expandido los usos de pilas secas, y se ha requerido el desarrollo de pilas de alta energía, utilizables para muchos fines. Sin embargo, es difícil aumentar la capacidad de descarga de las pilas por aumento de la cantidad de mezcla despolarizadora, ya que las pilas
15 tienen un volumen definido, y para hacer que las pilas tengan mayor capacidad es necesario, desarrollar un dióxido de manganeso que tenga mayor actividad y mayor eficacia de utilización.

20 Los inventores de la presente invención propusieron con anterioridad un procedimiento para producir dióxido de manganeso que tiene una orientación nueva, usando cloruro de manganeso como electrolito.

25 Un objeto de la presente invención es proporcionar, por nueva mejora del procedimiento antes mencionado, un procedimiento para producir dióxidos de manganeso que tienen

414725



una nueva forma cristalina que no ha sido observada hasta ahora.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar dióxidos de manganeso que tienen alto contenido de oxígeno eficaz, alta actividad como despolarizadores de pilas, y gran eficacia de utilización en descarga.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una pila con características de descarga intermitente mejoradas, usando como despolarizador del cátodo dicho dióxido de manganeso que tiene nuevas características y ha sido producido por dicho procedimiento.

15 La pila en la que se usa dióxido de manganeso como despolarizador del cátodo comprende una pila Leclanché y pilas primaria y recargable en las que se usa álcali cáustico como electrolito, y cinc como ánodo.

20 Los dióxidos de manganeso obtenidos según la presente invención tienen la forma gamma, pero sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas son marcadamente diferentes de las del gamma-MnO₂ que se obtiene según el procedimiento usual. Por tanto, para mayor conveniencia, se denominan en lo sucesivo gamma_L-MnO₂ y gamma_T-MnO₂. En la tabla 1 se muestra una comparación de las principales propiedades, entre los dióxidos de manganeso según la presente invención y el gamma-MnO₂ usual.

25

Tabla 1

Propiedades			
Forma cristalina	Oxígeno eficaz, %	Valor de x en MnO _x	Características
gamma-MnO ₂	88-91,5	1,940-1,957	Policristal pulverulento
gamma _L -MnO ₂	90-94	1,950-1,970	Direccional, de estructura similar a fibras, y con gran actividad. Contiene alguna cantidad de cloro.
gamma _T -MnO ₂	94-98,5	1,970-1,990	Direccional, con grado de oxidación y eficacia de utilidad grandes. Contiene alguna cantidad de cloro.

El procedimiento de la presente invención se explica a continuación.

Las condiciones de electrolisis empleadas en la presente invención son las siguientes:

- | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------|
| Concentración de ácido clorhídrico | 0,01 a 1,0 moles/litro (I) | } (1) |
| Concentración de cloruro de manganeso | 0,2 a 6,0 moles/litro (II) | |
| Temperatura del baño | 70 a 99°C (III) | |
| Densidad de corriente | 0,3 a 5 A/dm ² (IV) | |
| Eficacia de corriente aparente | 60 a 102% (V) | |



414725

Una eficacia de corriente aparente de 108% corresponde a la eficacia de corriente verdadera del 100%. La densidad aparente se decide tomando en consideración el contenido de agua y las purezas de la sal de manganeso y el dióxido de manganeso. Los electrodos usados deben ser resistentes al ácido clorhídrico. Se requiere que el ánodo tenga alta resistencia al ácido clorhídrico. El cátodo y el ánodo son electrodos de grafito, en general. Como ánodo se puede usar titanio recubierto con platino, aunque es caro.

En lo que antecede, cuando las condiciones (I) a (IV) están definidas, la condición (v) está automáticamente definida, y cuando está definida la condición (v) están definidas las condiciones (I) a (IV). Por combinación de tales condiciones se obtienen el γ_{L-MnO_2} y γ_{T-MnO_2} .

Entre las condiciones antes mencionadas, la concentración de ácido clorhídrico está limitada a de 0,01 a 1,0 moles/litro, por razones tales como que el control de dicha concentración hasta menos de 0,01 moles/litro es extremadamente difícil y no es económico desde el punto de vista industrial, y que la adopción de una concentración mayor de 1,0 moles/litro no es deseable, a la vista de la resistencia a la corrosión de los aparatos y equipos electrolíticos, aunque la electrolisis sea posible a dicha concentración.

Si la concentración de cloruro de manganeso

414725



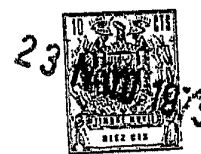
(MnCl₂) se hace menor de 0,2 moles/litro, la eficacia de corriente se reduce mucho, estrechando la permisibilidad de las condiciones de electrolisis. Por otra parte, la adopción de una concentración de cloruro de manganeso mayor
5 de 6,0 moles/litro no es preferible, ya que la eficacia de utilización de las menas se reduce en el caso de que la preparación de la solución de cloruro de manganeso se haya efectuado según un método de lixiviación usando un ácido.

La electrolisis puede efectuarse suficientemente aún cuando la temperatura del baño sea menor de
10 70°C. Sin embargo, la adopción de una temperatura del baño tan baja no es económica desde el punto de vista industrial, debido a que la sobretensión en el ánodo se hace innecesariamente alta, se requiere disminuir considerablemente la densidad de corriente, y se provoca la deposición electrolítica
15 de dióxido de manganeso de baja densidad aparente.

La electrolisis es posible aún cuando la densidad de corriente sea menor de 0,3 A/dm². Sin embargo, en este caso, la productividad por cuba se hace baja, provocando desventajas económicas. Si la densidad de corriente
20 se hace mayor de 5 A/dm², el consumo de electrodos se hace marcado, se reduce mucho la eficacia de corriente, y la cristalinidad de los dióxidos de manganeso resultantes se hace desigual.

25 La presente invención es un procedimiento

414725



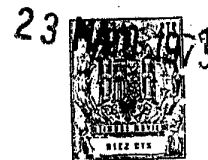
5 en el que se depositan electrolíticamente, de modo simultáneo, los antes mencionados $\gamma_{L}-\text{MnO}_2$ y $\gamma_{T}-\text{MnO}_2$. Las condiciones de electrolisis adoptadas en la presente invención están definidas por la combinación de las anteriores condiciones (I). Algunos ejemplos típicos de ellas se explican más adelante, con referencia a los dibujos adjuntos.

10 La fig. 1 muestra la relación entre la densidad de corriente, la temperatura del baño y la eficacia de corriente aparente, bajo las condiciones de que la concentración de MnCl_2 sea 1,0 moles/litro y la concentración de HCl sea 0,4 N. Las líneas A y B son líneas de igual eficacia de corriente, que muestran que las eficacias de corriente aparentes, bajo dichas condiciones, son 75% y 102% respectivamente. Bajo las condiciones de las regiones I, II y III, que están seccionadas por las líneas A y B, se obtienen $\gamma_{L}-\text{MnO}_2$ ó mezclas de $\gamma_{L}-\text{MnO}_2$ y $\gamma_{T}-\text{MnO}_2$. La tabla 2 muestra las proporciones de $\gamma_{T}-\text{MnO}_2$ y $\gamma_{L}-\text{MnO}_2$ que se obtienen bajo las condiciones de dichas regiones I, II y III.

Tabla 2

Región	I	II	III
$\gamma_{T}-\text{MnO}_2$	Más de 20	0 a 20	0
$\gamma_{L}-\text{MnO}_2$	Menos de 80	80 a 100	100
Eficacia de corriente aparente	Menos de 75	75 a 102	102 a 108

414725



5 En la fig. 1, la desigualdad de la eficacia de corriente aparente está dentro del intervalo de $\pm 5\%$ en el caso de la línea A, y dentro del intervalo de $\pm 2\%$ en el caso de la línea B. Los factores que producen tal desigualdad son diferencias de clases de materiales de los electrodos, tales como grafito y similares, y del estado superficial de los electrodos.

10 Las líneas de igual eficacia de corriente no son siempre líneas rectas tales como las indicadas en el dibujo, sino que a veces se convierten en líneas curvas o quebradas, según las condiciones. Por ejemplo, las líneas son relativamente rectas cuando la concentración de ácido está comprendida entre 0,1 y 0,7 N, pero son curvas cuando la concentración de ácido es mayor de 0,7 N, y no se pueden conseguir líneas rectas cuando la concentración de manganeso es menor de 0,5 moles/litro. Los factores que más influyen en los gradientes de las líneas de igual eficacia de corriente son la concentración de manganeso y la concentración de ácido clorhídrico. La tendencia general es tal que el aumento de la
15 concentración de manganeso y la disminución de la concentración de ácido clorhídrico hacen mayores los gradientes de las líneas de igual eficacia de corriente, como se muestra en la fig. 2, mientras que la disminución de la concentración de manganeso y el aumento de la concentración de ácido clorhídrico hacen menores los gradientes de las líneas de igual eficacia de
20
25

414725



corriente. En el caso de la fig. 2, las condiciones de electrolisis son tales que la concentración de ácido clorhídrico es 0,1 N y la concentración de cloruro de manganeso es 3,0 moles/litro.

5

Los ejemplos típicos, que muestran el hecho de que las proporciones de los $\gamma_{\text{L}}\text{-MnO}_2$ resultantes varían según las condiciones de electrolisis, son según se exponen en la tabla siguiente:

MnCl ₂ , moles/li- tro	HCl (N)	Tempera- tura del baño, °C	Densidad de corrien- te A/dm ²	Eficacia de corriente aparente, %	$\gamma_{\text{L}}\text{-MnO}_2$ / $\gamma_{\text{T}}\text{-MnO}_2$
1,0	0,4	95	0,7	105	100/0
1,0	0,4	90	0,5	104	100/0
1,0	0,4	80	1,0	99	97/3
1,0	0,4	85	2,0	84	86/14
1,0	0,4	95	2,5	90	92/8
1,0	0,4	85	3,0	70	75/25
1,0	0,4	90	4,0	67	70/30
1,0	0,1	95	1,0	108	100/0
1,0	0,8	95	1,0	95	96/4
1,0	0,3	90	2,0	91	93/7
3,0	0,3	90	2,0	105	100/0
0,3	0,3	90	2,0	73	76/24
3,0	0,1	95	4,0	85	88/12
3,0	0,1	95	3,0	104	100/0

414725



En segundo lugar, las propiedades de los dióxidos de manganeso obtenidos bajo las condiciones empleadas en la presente invención se mencionan a continuación.

5 La fig. 3a es una sección recta del dióxido de manganeso depositado electrolíticamente bajo las condiciones de la región II antes mencionada. La figura 3b muestra una sección transversal agrandada de la parte IIIb de la fig. 3a. Este dióxido de manganeso puede ser dividido fácilmente en dos capas en la porción 4. La fig. 4 muestra los modelos de difracción de rayos X de este dióxido de manganeso, donde la curva (1) es el modelo de difracción
10 en el caso en que se aplican los rayos X según la dirección I de la fig. 3a, es decir, en dirección vertical a un electrodo 8 plano de grafito; la curva (2) es el modelo de difracción en el caso en que los rayos X se aplican según la dirección 2 de la fig. 3a; la curva
15 (3) es el modelo de difracción en el caso en que los rayos X se aplican al dióxido de manganeso en la porción 3 de la fig. 3a, que había sido molida hasta menos de 44 micras; y las curvas (4), (5), (6) y (7) son modelos de difracción en los casos en que los rayos X se aplican a partes 4, 5, 6 y 7 en las figs. 3a y 3b que habían sido
20 molidas hasta -44 micras. 6 en la fig 3b representa una mezcla de las partes 5 y 4.

El dióxido de manganeso que presenta las curvas (1), (2) y (3) es $\gamma_L\text{-MnO}_2$, y el dióxido de manganeso que muestra las curvas (4), (5), (6) y (7) es $\gamma_T\text{-MnO}_2$.

25 La curva (8) de la fig. 4 es el modelo de difracción

414725



del γ - MnO_2 electrolítico usual producido con solución de sulfato de manganeso, y que había sido molido hasta menos de 44 micras.

5 En el γ_{T} - MnO_2 de las curvas (4), (5), (6) y (7) se observa del 1 a 4% de β - MnO_2 , pero la mayoría de dicho dióxido de manganeso es γ_{T} - MnO_2 de alto grado de oxidación. En el γ - MnO_2 usual, el modelo de difracción de rayos X del índice del plano (110) de la ramsdelita tiene poca intensidad y es ancho, mientras
10 que en el γ_{T} - MnO_2 , dicho modelo de difracción tiene gran intensidad y es extremadamente nítido. El γ - MnO_2 de alto grado de oxidación que muestra tal modelo de difracción de rayos X ha sido enteramente desconocido hasta
ahora.

15 El γ_{L} - MnO_2 que tiene tales propiedades nuevas se deposita electrolíticamente con una eficacia de corriente aparente de 102 a 108% por combinación de las condiciones de electrolisis antes indicadas, y el γ_{T} - MnO_2 se deposita electrolíticamente en el γ_{L} - MnO_2 cuando la eficacia de corriente aparente es menor de 102%. El mecanismo de deposición electrolítica del γ_{T} - MnO_2 no está
20 claro actualmente. Sin embargo, cuando se electroliza una solución de MnCl_2 , la sobretensión del ánodo tiende a aumentar bajo las condiciones en que la eficacia de corriente aparente es menor de 108%, y empieza a generarse cloro en el
25

414725² 1973

ánodo cuando la eficacia de corriente aparente se hace menor de 102%. Por ello se considera que mediante dicho cloro, en etapa de generación en el ánodo, o mediante cloro gaseoso o agua de cloro, se aumenta al grado de oxidación del $\gamma_L\text{-MnO}_2$ que ya ha sido depositado electrolíticamente, sin dañar a su forma cristalina, con el resultado de que se obtiene un dióxido de manganeso de grado de oxidación tan alto como el $\gamma_T\text{-MnO}_2$. Aunque se considera que tal reacción de oxidación acompaña a reacciones secundarias de formación de diminutas cantidades de óxidos inferiores, en los modelos de difracción de rayos X no se pueden identificar MnO , Mn_2O_3 ni Mn_3O_4 . Sin embargo, en el $\gamma_T\text{-MnO}_2$ se observan líneas no identificables de difracción de rayos X (por ejemplo 44°, 49°, 56°, 74°, etc).

Usando como despolarizador cada uno de una mezcla de dióxido de manganeso que comprenda $\gamma_L\text{-MnO}_2$ y $\gamma_T\text{-MnO}_2$, que haya sido obtenida bajo las condiciones de la región II antes mencionada, y $\gamma\text{-MnO}_2$ obtenido según un procedimiento usual, se prepararon pilas secas del tipo UM-1 y UM-3 (JIS). Estas pilas fueron comparadas entre sí, en cuanto a características de descarga, obteniéndose los resultados que se muestran en las figs. 5 a 7. En los dibujos, la curva (a) representa la pila seca que contiene la mezcla de $\gamma_T\text{-MnO}_2$ y $\gamma_L\text{-MnO}_2$, la curva

414725



(a') representa la pila seca que contiene el $\gamma_{\text{T}}\text{-MnO}_2$, y la curva (b) representa la pila seca que contiene el $\gamma\text{-MnO}_2$ usual, la curva (c) representa la pila seca que contiene el $\gamma_{\text{L}}\text{-MnO}_2$.

5

La fig. 5 muestra las curvas de descarga continua a 10Ω de las pilas secas del tipo UM-3, a 20°C . Como está claro por la fig. 5, la pila (a), según la presente invención, tiene alto voltaje de funcionamiento globalmente, y una eficacia excelente.

10

La fig. 6 muestra las curvas de descarga intermitente (30 min/día, 6 días/semana) a 4Ω de las pilas secas del tipo UM-3, a 20°C , y la fig. 7 muestra las curvas de descarga intermitente de las pilas secas tipo UM-1 bajo dichas condiciones. Según está claro por las figs. 6 y 7, en el caso de las pilas (a) según la presente invención, en las que se usa dióxido de manganeso, tanto el voltaje en circuito cerrado (C. C. V.) como el voltaje en circuito abierto (O. C. V.) recuperan los potenciales cuando el voltaje del circuito cerrada se acerca a aproximadamente 1,0 V, mostrando curvas de descarga características que no habían sido observadas antes de ahora.

15

20

La razón de que las pilas de la presente invención muestran unas características de descarga tan excelentes en el momento de descargas intermitentes no ha sido aclarada aún, pero se considera que es la siguiente:

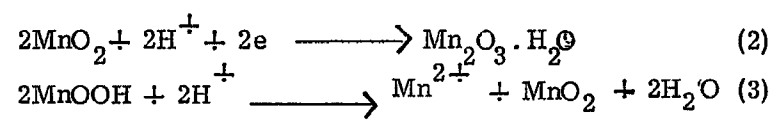
25



414725

5 Cuando el voltaje en circuito cerrado ha subido hasta aproximadamente 1,1 V se descarga MnO₂ compuesto por gamma_L-MnO₂ y gamma_T-MnO₂, según una reacción homogénea representada por la ecuación (2), como en el caso del gamma-MnO₂ usual, pero cuando el voltaje en circuito cerrado se acerca a aproximadamente 1,1 V, el MnO₂ provoca una reacción heterogénea tal como la representada por la ecuación (3), de manera que se recuperan los voltajes tanto en circuito abierto como en circuito cerrado, prolongando el tiempo de duración de la descarga hasta 0,85 V.

10



15 La reacción de la ecuación (3) puede ser comprobada por el hecho de que, como resultado del análisis, la cantidad de Mn²⁺ contenido en la mezcla despolarizadora de la pila, una vez completada la descarga, era de 4 a 10 veces mayor que en el caso de un producto usual, aunque el valor varía algo según la velocidad de descarga.

20

25 Cuando solo se usa gamma_L-MnO₂ como despolarizador, tanto la proporción de utilización como el tiempo de duración disminuyen en aproximadamente 5 a 10%, como lo muestran las curvas (c) de las figs. 5 a 7, y el fenómeno de recuperación de potencial en el momento de la descarga

414725



intermitente no es tan marcado.

5 Como se ha mencionado antes, la pila de la presente invención, que contiene $\gamma_{\text{T}}\text{-MnO}_2$ como despolarizador, tiene gran capacidad y es excelente, especialmente en características de descarga intermitente. Este $\gamma_{\text{T}}\text{-MnO}_2$, según se ha mencionado antes, se caracteriza porque tiene aparentemente cierta orientación, es algo más blando que el $\gamma_{\text{L}}\text{-MnO}_2$, tiene color negro oscuro, tiene un pico que indica un índice del plano (110) de la ramsdelita en el
10 modelo de difracción de rayos X a 28° , con intensidad nítida, tiene líneas de difracción mate a 44° , 49° , 56° y 74° , de 2θ , contiene de 94 a 98,5% de oxígeno eficaz y la x en el MnO_x es de 1,970 a 1,990.

15 Dicho dióxido de manganeso puede ser producido efectuando una electrolisis bajo condiciones tales como una concentración de ácido clorhídrico de 0,01 a 1,0 moles/litro, concentración de cloruro de manganeso de 0,2 a 6,0 moles/litro, temperatura del baño de 70 a 99°C , densidad de corriente de 0,3 a 5 A/dm^2 , de manera que la eficacia de corriente aparente se hace menor de 102%, preferiblemente de 60 a 102%, es decir, bajo condiciones de las regiones I y II antes mencionadas, preferiblemente en la región II.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Japón el 29 de Diciembre de 1969, bajo los números 766/70 y 767/70, se acoge a los beneficios del artí-

414725



culo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20

1^a. - Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento para producir dióxido de manganeso que ha de usarse en una pila que contiene dióxido de manganeso como despolarizador del cátodo, usando cloruro de manganeso como electrolito, los cuales perfeccionamientos consisten en que una solución acuosa de cloruro de manganeso es electrolizada bajo condiciones tales como una concentración de ácido clorhídrico de 0,01 a 1,0 moles/litro, una concentración de cloruro de manganeso de 0,2 a 6,0 moles/litro, una temperatura del baño de 70 a 99°C, y una densidad de corriente de 0,3 a 5 A/dm², de manera que la eficacia de corriente aparente se hace menor de 102%, depositándose así dióxido de manganeso sobre el ánodo.

25

2^a. - Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, donde se hace que la densidad de corriente aparente

mfe

21-MAY-73

414725

23



sea de 60 a 102%.

3^a. - Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento para producir dióxido de manganeso.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 MAYO 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Per Fedel

21-MAY-73

414723 17



FIG. 1

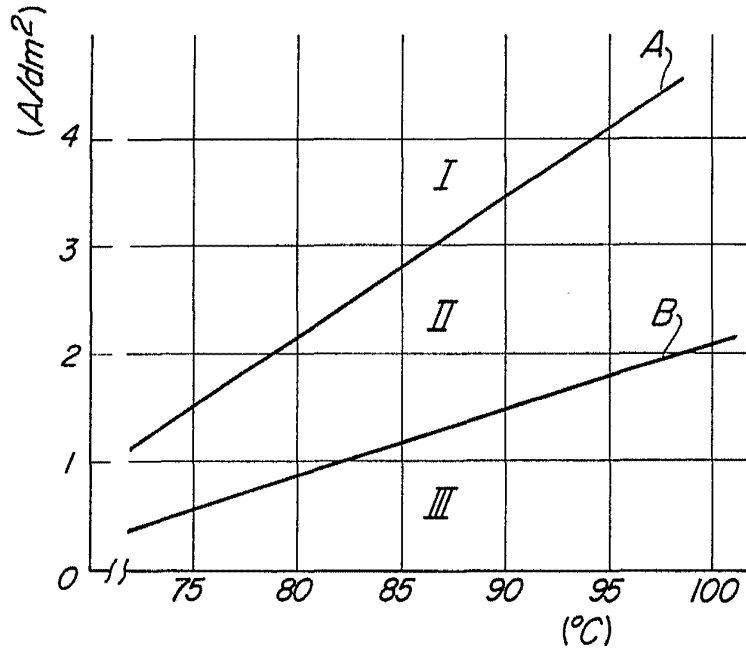
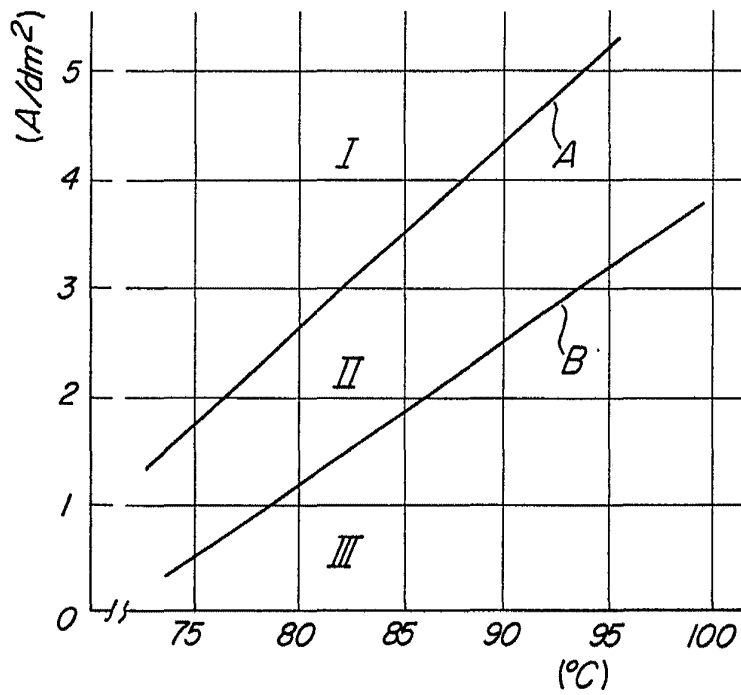


FIG. 2



Alberto de Elizaburu
Pd. Engr.

17



414725

FIG. 3a

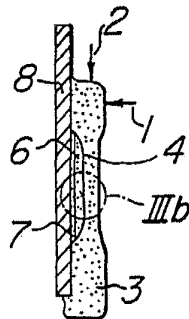
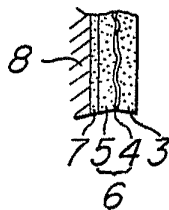


FIG. 3b

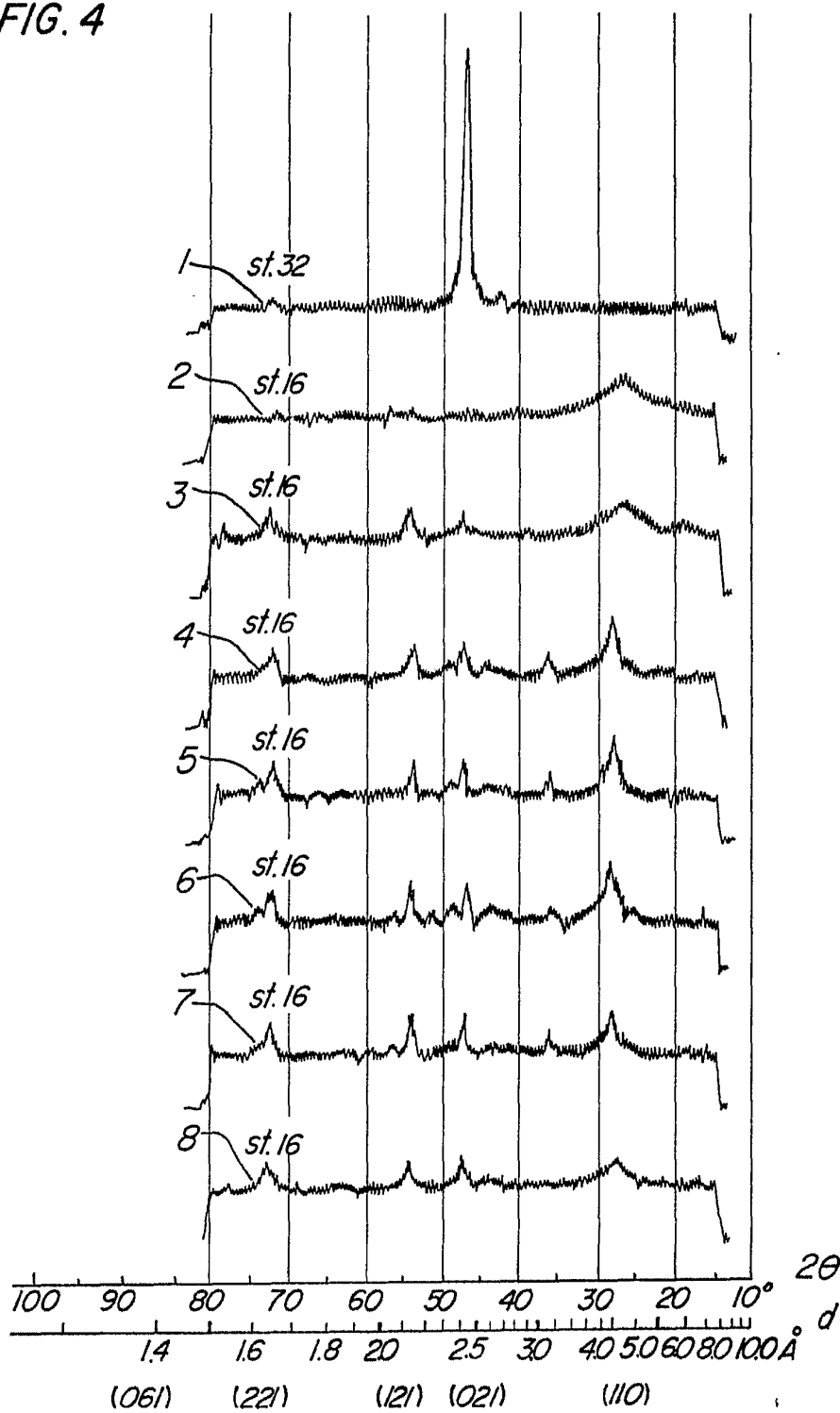


Attestato da Ingegnere
[Signature]

414725



FIG. 4



A. W. R. O. de E. I. Z. S. U. R. U.
P. 10008

7-12000



414725

FIG. 5

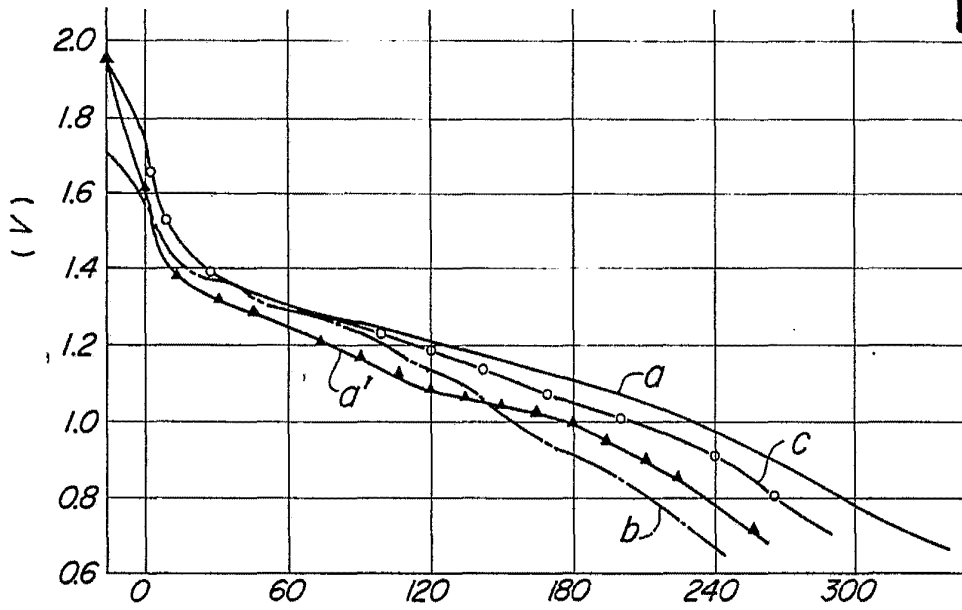
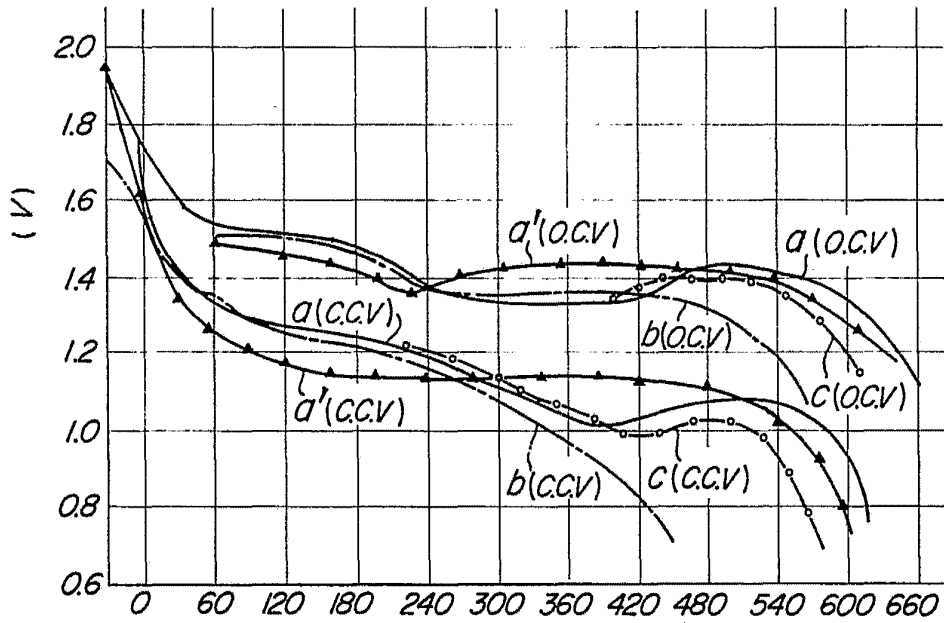


FIG. 6

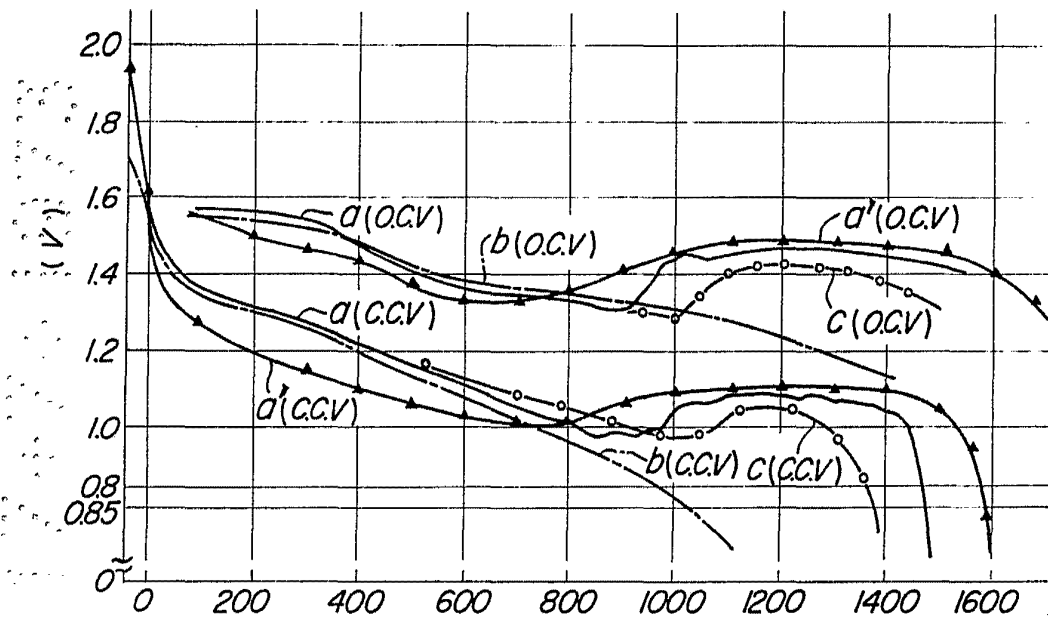


Alberto de Zizsuru
Per. 1.0.0.0.



41472

FIG. 7



AW