



417844

CASE 11 (B-17)

F.C. 28-6-75

Int. Cl.³: H01M

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATODO MIXTO PARA PILA ALCALINA", a favor de la firma japonesa FUJI ELECTROCHEMICAL CO., LIMITED, residente en N^o 36-11, 5-chome Shinbashi, Minato-ku, Tokyo (Japón).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Un procedimiento para la preparación de un cátodo mixto para una pila alcalina, que comprende formar una lechada al adicionar agua y un ligante a un polvo de un despolarizador y un polvo de una sustancia eléctricamente conductora y amasarlos, deshidratar por aspersión la lechada para formar partículas, y moldear las partículas en un cátodo mixto.

10. Un cátodo mixto para pilas convencionales Leclanché se prepara usualmente mediante un átomo de moldeo adoptando una presión de moldeo relativamente baja tal como de 10 a 20 kg/cm², ya que el material de partida se prepara para contener de 14 a 20% en peso de agua



basado sobre el cátodo mixto resultante teniendo en cuenta las propiedades características de las pilas.

- En contraposición, en el caso de una pila alcalina que contiene una solución acuosa alcalina como un
5. electrolito, tal como una pila de mercurio, una pila de plata o una pila de manganeso alcalina, se prepara un cátodo mixto al moldear el material de partida que tiene un contenido de agua de hasta 4% en peso bajo una presión tan elevada como de 1 a 5 toneladas por centí-
10. metro cuadrado. Por consiguiente, la forma del polvo de partida y el método de moldeo son totalmente diferentes de los adoptados en la preparación de un cátodo mixto para una pila Leclanché.

- Usualmente se emplea una mezcla de óxido de mer-
15. curio y grafito para la formación de un cátodo mixto para una pila de mercurio, y una mezcla de dióxido de manganeso y grafito se utiliza en general para la formación de un cátodo mixto para una pila de manganeso alcalina. Sin embargo, tal material de partida por el estado como
20. se mezcla toma una forma de polvo muy pobre en fluidez y no puede alcanzarse una elevada eficiencia de moldeo con el uso de tal material de partida pulverulento. Cuando se moldea tal material de partida pulverulento para formar partículas que tienen una medida apropiada, puede
25. de mejorarse la fluidez y puede elevarse la eficiencia de moldeo.

Por vía de ejemplo, se describirá ahora la preparación de un cátodo mixto para una pila alcalina de manganeso. Es conocido el método que comprende mezclar



- en seco polvos de dióxido de manganeso y grafito, adicionar a la mezcla una solución acuosa de hidróxido de potasio, amasarla para formar una mezcla de una forma granular de polvo y moldearla al envasarla en un molde apropiado. En este método, sin embargo, el polvo granular resultante está en el estado húmedo con una solución acuosa alcalina que tiene una propiedad de absorción de agua, y por consiguiente, es muy difícil de almacenarla en buenas condiciones. Además, se forman puentes entre partículas o granos del polvo, que dan por resultado la degradación de la fluidez. Por consiguiente, es muy difícil suministrar el polvo a una máquina de moldeo o envasarlo en un molde suavemente en buenas condiciones, y tal polvo no es apropiado para la producción en masa utilizando una máquina automática de moldear polvo.
5. Otro método antes realizado, comprende mezclar en seco polvos de dióxido de manganeso y grafito, adicionar a la mezcla un ligante tal como una solución acuosa de celulosa carboximetilica, amasar la mezcla para formar un polvo granular en estado considerablemente húmedo, secarlo bajo calentamiento, cribar el producto seco para ajustar la medida de grano, y moldear el polvo cribado en un cátodo mixto. Este método requiere un secador de gran dimensión, y en el caso de que el polvo granular húmedo se seque en un estado de capa, el grado de secado es diferente entre las porciones superior e inferior de la capa. Por consiguiente, el polvo granular seco resultante no es uniforme con respecto al conteni-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



do de agua. Además, las partículas o granos secos resultantes se dividen finamente en forma fácil durante la etapa de cribado, y el producto cribado no es uniforme con respecto a la medida de partícula, con el resultado de que el estado de polvo es igualmente no uniforme cuando se envasa en un moldeo y se lleva fácilmente a dispersión en la cantidad envasada. Por consiguiente, no puede mejorarse la velocidad de moldeo y frecuentemente ocurre la dispersión en las características de

5.

10. batería de la pila final.

Por consiguiente es un objeto principal de esta invención proporcionar un procedimiento para la preparación de un cátodo mixto para una pila alcalina, de acuerdo al cual el polvo granular puede envasarse uniformemente en un molde y las características de la batería de la pila resultante se pueden mejorar grandemente.

15.

El objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un cátodo mixto para una pila alcalina, de acuerdo al cual puede envasarse uniformemente un polvo granular en un molde y puede mejorarse la velocidad de moldeo.

20.

Aún un objeto ulterior de esta invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un polvo granular para moldear un cátodo mixto de una pila alcalina, que es excelente en la fluidez y por consiguiente tiene una buena moldabilidad.

25.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención para la preparación de un cátodo mixto para una pila alcalina, se adiciona agua y ligante a una mezcla formada



- al mezclar en seco un polvo de un despolarizador y un polvo que imparte a ello una conductividad eléctrica, y la mezcla se amasa para formar una pasta de lechada. Luego, esta pasta de lechada se rocía en una cámara de secado mantenida a una temperatura prescrita para efectuar el secado por aspersión y obtener partículas secas que tienen una estrecha gama de distribución de medida de partícula y que son en su mayoría de partícula considerablemente uniforme. Luego, tales partículas secas se moldean de acuerdo con las técnicas convencionales y puede obtenerse el cátodo mixto proyectado en esta invención.
- 5.
- 10.

- En esta invención se pueden utilizar los despolarizadores y las sustancias eléctricamente conductoras conocidas. Por ejemplo, dióxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de mercurio y óxido de plata se pueden utilizar en calidad de despolarizadores, y en calidad de sustancia eléctricamente conductora se puede utilizar grafito, negro de humo de acetileno y similares.
- 15.

- En calidad de ligante para esta invención se puede utilizar cualquiera de los ligantes utilizados hasta el presente para la formación de un cátodo mixto, tal como celulosa carboximetilica, celulosa hidroxipropilica, alcohol de polivinilo y poliacrilato sódico.
- 20.

- En la etapa de secado por aspersión, la pasta de lechada de partida se pulveriza mediante un método que comprende proyectar la pasta de lechada de partida en el estado finamente dividido por toberas bajo presión dentro de una cámara de secado o un método que comprende alimentar la pasta de lechada de partida sobre un disco
- 25.



que gira a una velocidad elevada y dispersarla en una cámara de secado al utilizar una fuerza centrífuga, y las partículas resultantes entran en contacto con una corriente de aire caliente en una forma de contracorriente o corriente en paralelo dentro de la cámara de secado. Es necesario, que el secado por aspersión se realice a tal temperatura que no ^{se} ocasione degradación de los componentes contenidos en la pasta de lechada de partida, tal como el despolarizador y el ligante. Esta temperatura varía en dependencia de las clases de los materiales brutos de partida. Por ejemplo, en el caso de dióxido de manganeso, se prefiere que el secado por aspersión se realice a una temperatura de aproximadamente 100°C.

Se ha encontrado que el pH de la pasta de lechada formada al amasar el despolarizador, el polvo conductor, el ligante y el agua tiene grandes influencias sobre la medida de partícula de las partículas secas obtenidas al secar por aspersión. A causa de las propiedades características del despolarizador y conductor, la pasta de lechada tiene algunas veces un pH en una región ácida, es decir un pH de aproximadamente 5. En el caso de que el pH de la pasta de lechada esté en una región ácida, la actividad del ligante contenido en la pasta de lechada descendiendo, y por consiguiente, las partículas secas resultantes tienen un intervalo amplio de distribución de medida de partícula y es imposible obtener partículas uniformes en la medida de partícula, con el resultado de que descende la moldabilidad en la etapa de moldeo del cátodo mixto. Además, las pilas alcalinas prepara-



das con el uso de cátodos mixtos formados al emplear tales partículas no uniformes exhiben una gran dispersión en las propiedades de los mismos. Por consiguiente, en el caso de que la lechada formada tenga un pH en la región ácida, se prefiere que se neutralice la lechada o se haga alcalina al adicionar hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

Ahora se ilustrará esta invención con referencia a los ejemplos, pero estos ejemplos no son para limitar esta invención sino que incluyen varias modificaciones dentro del objeto de la misma.

EJEMPLO 1

Se preparó una lechada al amasar los componentes siguientes:

- 15. dióxido de manganeso (producto pulverizado electrolizado) 700 partes en peso
- grafito (pulverizado) 100 partes en peso
- celulosa hidroxipropílica 3,2 partes en peso
- agua 480 partes en peso

20. La lechada así formada se proyectó desde toberas bajo una presión de 18 Kg/cm², y se roció en el estado finamente pulverizado dentro de una cámara de secado mantenida a aproximadamente 100°C y así se secó. Las partículas secas se extrajeron por la porción inferior de la cámara de secado y se midió su medida de partícula. Como un resultado se encontró que el intervalo de distribución de medir la partícula era de 60 a 150 micras y se halló un promedio de medida de partículas de



100 micras. Así, se obtuvieron partículas esféricas casi uniformes en la medida de partícula. El contenido de agua de las partículas se encontró que era de 1,8% en peso.

5. La fluidez de las partículas se determinó mediante el "Method for Determination of Flow Rate of Metal Powders" especificado en JIS Z-2502. Mas específicamente, se empleo para la determinación un medidor de flujo de polvo compuesto por un embudo de un ángulo cónico de 60° provisto de un orificio de 2,63 mm en el diámetro y de 3,2 mm en la parte inferior de la porción de fondo. Las partículas secas se dejaron caer naturalmente desde el orificio montado sobre el fondo del embudo, y se midió el tiempo requerido para completar la caída. Las
- 10.
15. partículas secas de muestra a ser ensayadas se obtuvieron al mantener las partículas antes obtenidas a $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 1 hora y descender la temperatura de las partículas a temperatura ambiente en un secador. Luego se recogieron 50 g de las partículas enfriadas como una muestra,
20. y tras sellar el orificio del embudo, se cargaron en el embudo las partículas de muestra recogidas. Luego, se abrió el fondo del orificio y se dejaron caer las partículas. Se midió el periodo de tiempo desde la abertura del orificio del fondo para completar la caída de las
25. partículas. Como un resultado en las partículas obtenidas en este ejemplo, este tiempo fué de 103 segundos.

Luego, se moldearon las partículas bajo una presión de moldeo de 3 toneladas por centímetro cuadrado empleando una máquina de moldear polvo. Las partículas



se envasaron en un molde suavemente en buenas condiciones y fué uniforme la cantidad envasada. El cátodo mixto resultante fué muy liso y duro.

EJEMPLO 2

5. Se preparó una lechada al amasar los componentes siguientes:

	dióxido de manganeso (producto pulverizado electrolizado)	300 partes en peso
	grafito (pulverizado)	100 partes en peso
10.	celulosa carboximetilica	1,5 partes en peso
	agua	280 partes en peso

El pH de la lechada resultante fue de 5,0. Se secó por aspersion a la lechada sin ajustar el pH en la misma forma que en el ejemplo 1 para obtener partículas secas esféricas. La medida media de partículas, el intervalo de distribución de medida de partículas y la fluidez de las partículas así formadas se indican en la tabla que sigue.

20. Se preparó un cátodo mixto al moldear las partículas resultantes secas en la misma forma que en el ejemplo 1. Con el uso del cátodo mixto así preparado, se construyó una pila alcalina de manganeso de la medida D. Al propio tiempo, se preparó el ánodo al amasar polvo de zinc con celulosa carboximetilica y dispersar la mezcla amasada en una solución acuosa de hidróxido de potasio. Las características de la batería justo después de la preparación se determinaron a 20°C, y los valores medios obtenidos con respecto a 10 muestras se muestran en la tabla. Las características de descarga

417844



se expresan en términos del tiempo requerido para alcanzar el voltaje de 0,9 V.

5. Separadamente, por comparación, se preparó una mezcla amasada de la misma composición anterior excepto que la cantidad de agua se cambió a 60 partes en peso, y se secó de acuerdo con la técnica convencional sin realizar el secado para aspersion antes mencionado, para obtener partículas secas. Más específicamente, la mezcla amasada se expandió en un grosor de 3 cm en una placa de acero inoxidable y se secó por 4 horas en un secador mantenido a 80°C. Luego se cribó el producto seco con el uso de un tamiz de 60 mallas.

10. Las partículas secas así formadas se moldearon en la misma forma que anteriormente para preparar un cátodo mixto. Con el uso de este cátodo mixto, se construyó en la misma forma anterior una pila alcalina de manganeso de la medida D. Los resultados de la medida de las características de la batería de la pila así construida se muestran en la tabla.

15. Como se ve por los resultados mostrados en la tabla, las partículas secas obtenidas mediante el secado por aspersion fueron excelentes con respecto a las partículas secas obtenidas por el método convencional con respecto a la uniformidad de medida de partícula y fluidez. Por consiguiente, durante la etapa de moldeo del cátodo mixto, se envasaron en un molde muy suavemente en buenas condiciones, y la velocidad de moldeo pudo elevarse de 2 a 3 veces en comparación con el caso con el

20.

25.

417844



método convencional.

- Las características de la batería de la pila construida con el uso del cátodo mixto preparado en esta invención fueron excelentes con respecto a las de la pila construida con el uso del cátodo mixto preparado por el método convencional, y se observó una diferencia significativa entre ellas.
- 5.

EJEMPLO 3

- La lechada de un pH de 5,0 obtenida en el ejemplo 2 se trató con 48% en peso de solución acuosa de KOH para ajustar el pH a 8,0. Luego, se secó por aspersion la lechada en la misma forma que en el ejemplo 2 y se moldearon las partículas secas resultantes en un cátodo mixto, y se construyó una pila alcalina de manganeso de la medida D utilizando el cátodo mixto así formado. En la tabla se muestran los resultados de la medida de las características de la batería.
- 10.
- 15.

- Como es evidente de los resultados mostrados en la tabla, cuando se conduce el ajuste de pH, ya que la actividad del ligante no desciende, se limita el intervalo de distribución de medida de partícula en comparación con el caso en donde no es efectuado el ajuste de pH. Así, se pueden obtener partículas más uniformes en la medida de partícula cuando se efectúa el ajuste de pH, dando por resultado una mejora de las características de la batería.
- 20.
- 25.

417844



TABLA

		Ejemplo 2		Ejemplo 3
		Producto comparativo	Producto de esta invención	
5.	Medida medio de partícula	80	100	100
	Intervalo de medida de partícula	20-250	60-150	80-130
10.	Fluidez (tiempo requerido para caer)	123 segundos	105 segundos	88 segundos
	Características de la batería			
	Voltaje descargado	1.51 V	1.52 V	1.53 V
15.	Corriente de destello	7.0 ± 5.0A	7.3 ± 4.5A	13.0 ± 4.1A
	Descarga continua de 2	9.5 ± 1.5 horas	10.2 ± 1.0 horas	10.6 ± 0.4 horas
20.	Descarga de corriente de 20	143 ± 17.5 horas	150 ± 15.8 horas	170 ± 6.1 horas

= . =

N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente japonesa nº 47-108.363 depositada el 28 de Octubre de 1972.

417844



5. 1. Procedimiento para la preparación de un cátodo mixto para una pila alcalina, caracterizado porque comprende formar una lechada al adicionar agua y un ligante a un polvo de un despolarizador y un polvo de una substancia eléctricamente conductora y amasarlos, deshidratar por aspersion la lechada para formar partículas, y moldear las partículas en un cátodo mixto.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que se utiliza dióxido de manganeso en calidad de despolarizador, se utiliza grafito en calidad de polvo de substancia electricamente conductora y se utiliza celulosa hidroxipropilica en calidad de ligante, y la deshidratación por aspersion se realiza a unos 100°C.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende formar una lechada al adicionar agua y un ligante a un polvo de un despolarizador y un polvo de una substancia electricamente conductora y amasarlos, ajustar el pH de la lechada en un intervalo neutro o alcalino, deshidratar por aspersion la lechada para formar partículas y moldear las partículas en un cátodo mixto.
20. 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que se utiliza dióxido de manganeso en calidad de despolarizador, se utiliza grafito en calidad de polvo de substancia electricamente conductora y se utiliza celulosa carboximetilica en calidad de ligante, y la deshidratación por aspersion se realiza a unos 100°C.
- 25.

C

417844



5. Procedimiento para la preparación de un cátodo mixto para pila alcalina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 13 de Agosto 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO