

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	478,218		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			1.3.1979		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
8356/78	2 de Marzo de 1.978	GRAN BRETAÑA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M 6/18	

24 TITULO DE LA INVENCION

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE PILAS ELECTRICAS DE TIPO LECLANCHE"

71 SOLICITANTE (S)

BEREC GROUP LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Berec House, 1255 High Road, Whetstone, London N20 0EJ, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

Frank Laurence Tye; John Edward Andrew Shaw, y Andrzej Krystof Agopsowicz

73 TITULAR (ES)

la solicitante

74 REPRESENTANTE

VICTOR GIL VEGA

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se relaciona con pilas eléctricas del tipo Leclanché.

5 Las mezclas catódicas para pilas eléctricas del tipo Leclanché contienen ordinariamente dióxido de manganeso, óxido de cinc, negro de humo, cloruro de cinc, cloruro amónico y a veces grafito. Los mejores resultados de las pilas se consiguen usando dióxidos de manganeso química o electrolíticamente fabricados. Ta-
10 les dióxidos de manganeso tienen ordinariamente una estructura cristalina γ ó ϵ y generalmente contienen - aproximadamente un 90% de MnO_2 .

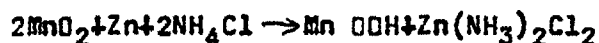
También pueden emplearse los dióxidos de manganeso de producción natural en mezclas catódicas -
15 para pilas Leclanché, porque son mucho más económicos, aunque producen unos resultados algo más pobres en las pilas. Las menas de formación natural generalmente pre-
feridas para su empleo en mezclas catódicas para tales pilas tienen también la estructura cristalina γ ó ϵ
20 y después de un adecuado refino contienen generalmente hasta un 82% de MnO_2 . Los depósitos de este tipo de mena son escasos y en algunos casos se hallan próximos - al agotamiento.

El tipo más común de mena de manganeso de
25 formación natural es la pirolusita, en la que el dióxido de manganeso tiene una estructura cristalina β (β - MnO_2). Aunque existen grados de pirolusita que contienen hasta

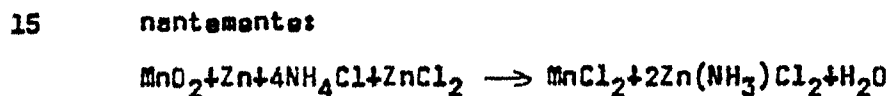
un 92% de MnO_2 , las menas de pirolusita, como es sabido, dan en general muy pobres resultados cuando se emplean en mezclas catódicas para pilas del tipo Leclanché.

5 La superior capacidad de las pilas que contienen dióxidos de manganeso γ y ρ cristalinos se ha atribuido al hecho de que experimentan una reducción electroquímica en la fase homogénea a una composición representada por $MnO_{1,5}$.

10 La reacción general de la pila es:



En contraste, en pilas que contienen β - MnO_2 , la reducción electroquímica tiene lugar en la fase heterogénea. En tales pilas, la reacción general es predominantemente:



que tiene por resultado un consumo de las sales electrolíticas NH_4Cl y $ZnCl_2$ de la pila. La duración activa de las pilas de este tipo resulta así limitada por el agotamiento de estas sales electrolíticas.

20 Hemos descubierto ahora que bajo ciertas circunstancias pueden obtenerse pilas de elevada capacidad en las que el dióxido de manganeso de la mezcla catódica es total o predominantemente β - MnO_2 .

25 En consecuencia, la presente invención proporciona una pila eléctrica del tipo Leclanché, dotada de una mezcla catódica que incluye (i) MnO_2 de una es-

estructura β -cristalina, y (ii) heterolito ($ZnO.Mn_2O_3$)
ó materiales que permiten la generación in situ de he-
terolito a un ritmo suficientemente rápido como para -
que constituya el producto de descarga principal inclu-
5 so a ritmos de descarga entre moderados y elevados.

En esta memoria, los términos ritmos de -
descarga "moderados" y "elevados" se emplean en el sen-
tido de ritmos de descarga para pilas Leclanché del or-
den indicado en la publicación nº 86-2 de la Comisión
10 Electrotécnica Internacional (Baterías Primarias) para
un determinado tamaño de batería adecuado para su apli-
cación a "iluminación portátil", "radios de transisto-
res" y "calculadores de bolsillo".

Hemos descubierto que el β - MnO_2 puede
15 utilizarse eficientemente en pilas eléctricas, siempre
que el heterolito sea el producto de descarga de la pi-
la. Bajo condiciones típicas de descarga, el heteroli-
to no parece nuclear espontáneamente cuando se usa só-
lo mena de β - MnO_2 sin tratar. Sin embargo, si se pro-
20 porcionan núcleos heterolíticos mediante adecuado pre-
tratamiento de la mena de β - MnO_2 , ó mediante adición
de heterolito a la mezcla catódica, o por adición a es-
ta mezcla de un dióxido de manganeso que produzca hete-
rolito espontáneamente como resultado de la descarga,
25 el principal producto de descarga general formado en la
pila será heterolito. El resultado del pretratamiento -
de la mena o el uso de los editivos que incluyan o gane

ran heterolito a un ritmo suficientemente rápido, es que el β -MnO₂ se reduce con elevada eficiencia en la pila. Además, cuando el producto de descarga principal es heterolito, se consume poco o ningún cloruro amónico o cloruro de cinc cuando la pila esté en funcionamiento. Así, pueden incluirse por consiguiente menos cloruro amónico y más dióxido de manganeso en la pila para mejorar su capacidad.

El β -MnO₂ se obtiene preferiblemente como mena de formación natural, tal como pirolusita.

Preferiblemente, del 40% al 100% del peso total del MnO₂ de la mezcla catódica de la pila de la presente invención es β -MnO₂.

El heterolito sintéticamente preparado es un ejemplo de un tipo de heterolito que puede añadirse a la mezcla catódica como ingrediente separado. Otra fuente de heterolito es una mena que contenga β -MnO₂, pretratada en presencia de cinc o de un compuesto del mismo, para producir alguna fase heterolítica en la mina.

Como variante, la fase heterolítica puede generarse in situ, en la mezcla catódica, incorporando en ésta materiales que permitan la formación del heterolito a un ritmo suficientemente rápido como para que constituya el producto de descarga principal incluso a ritmos de descarga entre moderados y elevados, cuando se descarge la pila. Ejemplos de tales materiales son

ciertos tipos de dióxidos de manganeso químicamente precipitados que, en presencia de cinc o de un compuesto del mismo, son capaces de generar heterolito. El dióxido de manganeso precipitado por la acción de polvo blanqueador sobre solución de cloruro manganeso y un dióxido de manganeso precipitado y lavado con ácido, obtenido como subproducto de la fabricación de sacarina, resultan ser particularmente efectivos para este fin. En una versión preferida de la pila de la presente invención, hasta un 60% en peso del MnO_2 de la mezcla catódica es tal MnO_2 químicamente precipitado.

Se ha observado que en las pilas de la presente invención puede obtenerse una eficacia óptima aún cuando se use una cantidad de cloruro amónico inferior a la que ordinariamente resulta necesaria en pilas correspondientes que contengan dióxidos de manganeso γ y ρ . Por consiguiente, las mezclas catódicas pueden contener una mayor proporción de dióxidos de manganeso, lo cual tiene por resultado unas excelentes capacidades de las pilas.

La invención proporciona también una batería que incluye una o más pilas de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención

Ejemplo 1. Pretratamiento de β -MnO₂
para producir heterolito.

Se preparó una solución mezclando volúme
nes iguales de solución acuosa de cloruro de cinc -
5 (S.G. 1,45) y agua. Luego se saturó la solución a 25°C
respecto a cloruro amónico y óxido de cinc. A 100 ml -
de esta solución se añadieron:

	Mena de β -MnO ₂ , grado 92%, de origen marroquí	50 g
10	Cloruro manganoso hidratado, MnCl ₂ ·4H ₂ O	3,25 g
	Oxido de cinc	3 g
	Cloruro amónico	4 g

Se agitó la suspensión durante 4 días a
15 temperaturas del orden de 80° a 90°C. Luego se filtra
ron los sólidos, se lavaron y se secaron. Los análisis
de difracción de rayos X de la resultante mena tratada
mostraron, además de las fases originalmente presentes
en aquélla, un vestigio de heterolito ZnO.Mn₂O₃.

20 Se prepararon dos mezclas catódicas sepa
radas usando mena tratada y sin tratar de acuerdo con
la formulación:

	Dióxido de manganeso (tratado o sin tratar)	23,08 g
25	Oxido de cinc	0,25 g
	Cloruro amónico	11,36 g
	Negro de acetileno	3,55 g

Solución de cloruro de

cinc (S.G. 1,45) 7,47 g

Agua 4,25 g

Se construyeron dos pilas de tamaño R20

5 revestidas de papel, que contenían 48,1 g de mezcla ca-
tódica por pila. Cada una de éstas se sometió a una -
prueba de descarga a través de una resistencia de 5 oh-
mios durante 30 minutos por día, 7 días a la semana, a
20°C. Las curvas de descarga y los voltajes en circui-
10 to abierto, medidos inmediatamente antes de cada ciclo
de descarga, se trazan en la figura 1 como curva a pa-
ra la mena sin tratar y como curva b para la mena tra-
tada. Puede verse que la pila que había sido construí-
da con la mena sin tratar produjo una curva de descar-
15 ga bruscamente descendente. Su voltaje en carga descen-
dió por debajo de 0,75 v después de 8,5 horas de descar-
ge total. Por otra parte, la pila que había sido cons-
truída con mena tratada produjo una curva de descarga
más horizontal y sostuvo un voltaje en carga superior
20 a 0,75 v durante 21,5 horas de descarga.

Después de la descarga se abrieron las pi-
las, se extrajeron las mezclas catódicas descargadas y
se sometieron a análisis de difracción de rayos X. No
pudo detectarse ningún heterolito en la mezcla produci-
25 da con mena sin tratar, al tiempo que se registró un -
fuerte esquema de difracción correspondiente a hetero-
lito en la mezcla producida con mena tratada.

Ejemplo 2. Adición de heterolito

Una pila producida con mena de β -MnO₂ del 92% dió un tiempo de descarga de 58 horas al someterse a un ensayo de descarga a través de una resistencia de 40 ohmios durante 4 horas al día, 7 días a la semana, a 20°C, hasta un punto final de 0,9 v. La curva de descarga y el voltaje en circuito abierto para esta pila se muestran en la figura 2 como curva c. Una pila similar, en la que se empleó una mezcla 4:1 de mena de β -MnO₂ del 92% y heterolito sintetizado en laboratorio en lugar del dióxido de manganeso, dió una duración de descarga de 203 horas en la misma prueba de descarga. La curva de descarga y el voltaje en circuito abierto para esta pila se muestran en la figura 2 como curva d.

Ejemplo 3. Adición de dióxido de manganeso químicamente precipitado

Se preparó una mezcla catódica de la siguiente composición:

Mena de dióxido de manganeso β -MnO ₂ del 92%	22,42 g
Dióxido de manganeso δ químicamente preparado (genera heterolito en la descarga de la pila)	5,61 g
Oxido de cinc	0,3 g
Cloruro amónico	5,96 g
Negro de acetileno	3,55 g
Solución de cloruro de cinc (S.G. 1,45)	8,45 g
Agua	4,08 g

Se construyó una pila R20 con 48,1 g de la mezcla anterior. Al someterse a una prueba de descarga a través de una resistencia de 5 ohmios durante 30 minutos al día, 7 días por semana, a 20°C, dió una duración de 26,4 horas hasta el punto final de 0,75 v. La correspondiente curva de descarga se muestra en la figura 1 como curva e. Un cálculo mostró que la mejora no se debió sólo a la inherente capacidad aportada por el dióxido de manganeso químicamente precipitado. Se había producido un efecto sinérgico mediante el cual se obtuvo una elevada eficiencia de descarga del β -MnO₂.

Ejemplo 4. Adición de dióxido de manganeso químicamente preparado del grado de batería comercial.

Se preparó una mezcla catódica de la siguiente composición:

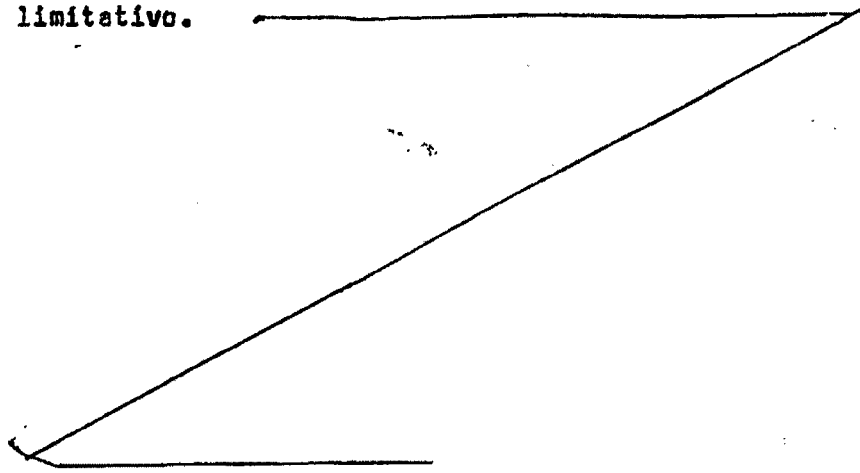
Mena de manganeso β -MnO ₂ grado 84%	14,01 g
Dióxido de manganeso sintético, nombre comercial Faradiser (genera heterolito en la descarga de la pila) (véase patente estadounidense nº 2.758.012)	14,01 g
Oxido de cinc	0,3 g
Cloruro amónico	5,96 g
Negro de acetileno	3,55 g
Solución de cloruro de cinc (S.G. 1,45)	8,45 g
Agua	4,08 g

Una pila que contenía 48,1 g de la mezcla anterior dió una duración de 24,4 horas al someterse a una prueba de descarga a través de una resistencia de 5 ohmios durante 30 minutos al día, 7 días a la semana, hasta un punto final de 0,75 v. La curva de descarga -
5 que se obtuvo se muestra en la figura 1 como curva f.

La presente invención permite por consiguiente usar fuentes de dióxido de manganeso anteriormente consideradas inadecuadas para su empleo en mezclas catódicas y conseguir mayores capacidades en pilas y baterías, usando mana natural, respecto a lo que ha sido posible anteriormente.
10

Los materiales, forma, tamaño y disposición de los elementos serán susceptibles de variación, siempre que ello no suponga una alteración en la esencialidad del invento.
15

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio, no limitativo.



REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de BEREC GROUP LIMITED, con domicilio en Berek House, 1255 High Road, Wheststone, London N20 0EJ, Inglaterra, lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1.- Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, caracterizados en que se provee una mezcla catódica que incluye (i) MnO_2 dotado de una estructura β -cristalina, y (ii) heterolito ($ZnO.Mn_2O_3$) ó materiales que permitan la generación de heterolito in situ a un ritmo suficientemente rápido para que constituya el producto de descarga principal incluso a ritmos de descarga entre moderados y elevados.

2.- Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, según la reivindicación 1, caracterizados en que se ha añadido heterolito como ingrediente separado a la mezcla catódica.

3.- Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, según la reivindicación 1, caracterizados en que los materiales que permiten la generación de heterolito in situ son MnO_2 químicamente precipitado y cinc o un compuesto del mismo.

4.- Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, según la reivin

dicación 1, caracterizados en que el β -MnO₂ es uno que ha sido sometido a un pretratamiento químico o térmico en presencia de cinc o de un compuesto del mismo, para producir algún heterolito en él.

5 5.-Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizados en que el β -MnO₂ se obtiene de una mena de formación natural.

10 6.- Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, según la reivindicación 5, caracterizados en que la mena de formación natural es pirolusita.

15 7.- Perfeccionamientos en la construcción de pilas eléctricas de tipo Leclanché, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizados en que hasta un 60% en peso del MnO₂ es dióxido de manganeso químicamente precipitado.

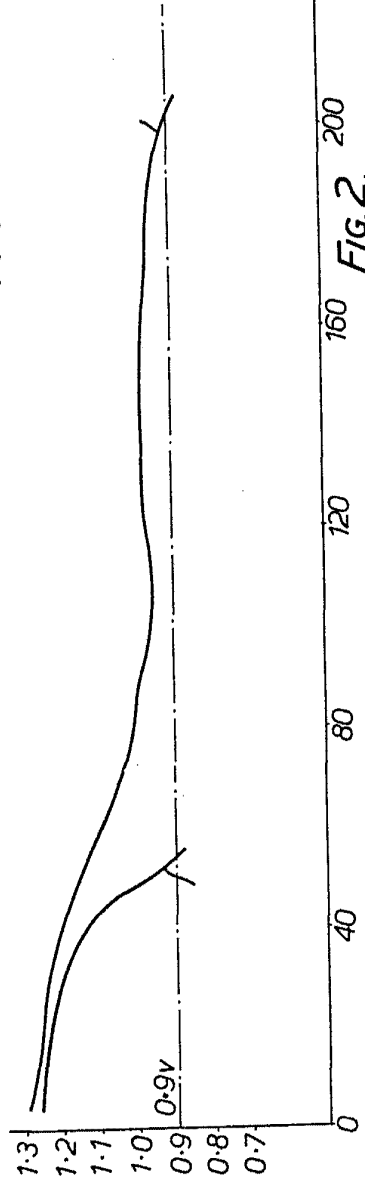
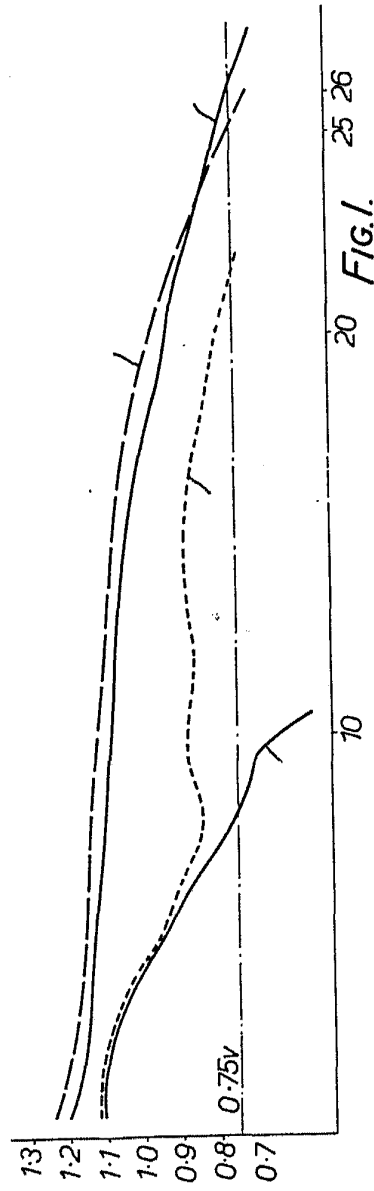
20 8.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE PILAS ELECTRICAS DE TIPO LECLANCHE".

Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una de sus caras y planos de forma y tamaño reglamentarios.

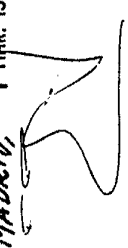
25

Madrid, 1 de Marzo de 1979
P.A. de BEREK GROUP LIMITED
Victor Gil Vegas

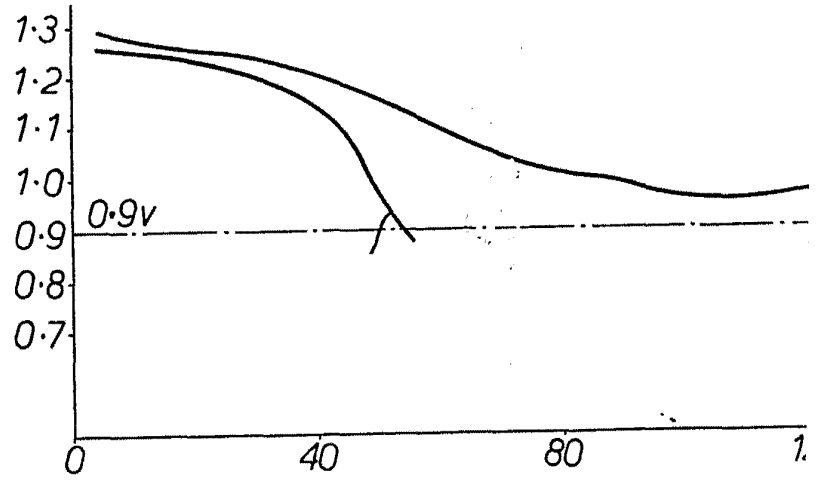
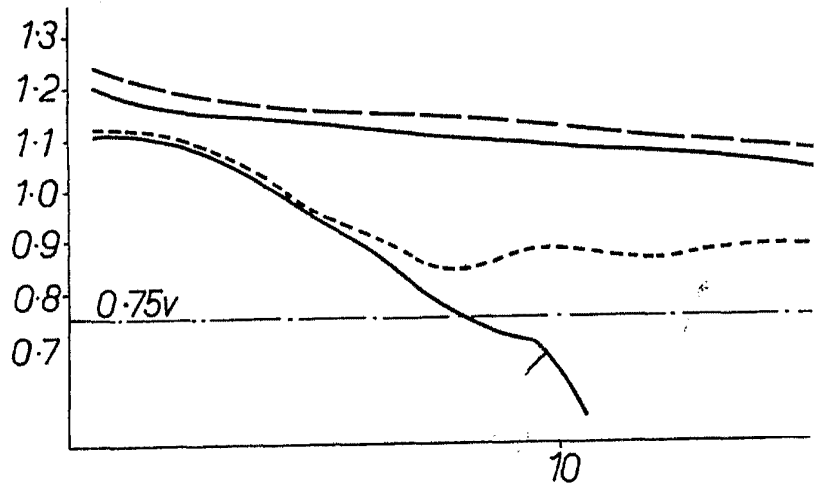




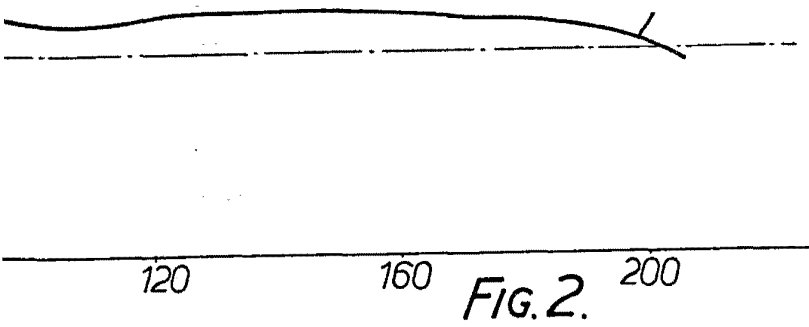
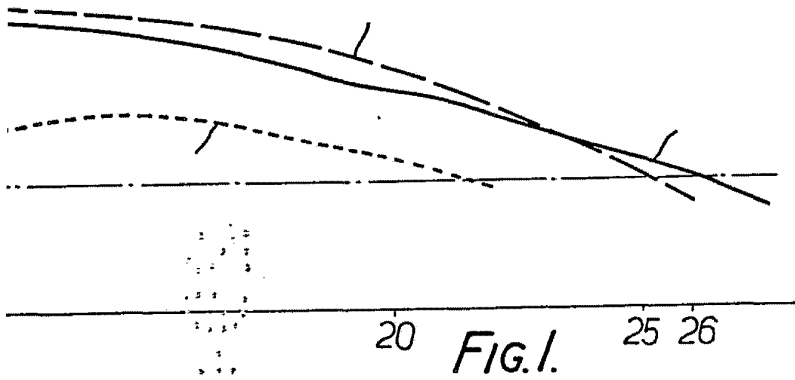
MADRID, 1 MAR. 1979



BEREC GROUP LIMITED



ESCALA VARIABLE



MADRID, 1 MAR. 1979

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. V.', is written below the date.