



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

PVM
BREVET D'INVENTION

N° 899.270

Classif. Internat.:

C01G/H07M

Mis en lecture le:

16-07-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle

Vu le procès-verbal dressé le 28 mars 1984 à 15 h 45

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :**Article 1.** - Il est délivré ~~à~~ aux Stés dites : TOHO ZINC CO., LTD. et ISAO TANABE

resp. : 3-12-2 Nihonbashi Chuo-Ku, (Tokyo)

et : 447 Kitayama 4-chome, Nagaoka-shi, Niigata-Ken (Japon)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

un brevet d'invention pour

Procédé de production de dioxyde de manganèse synthétisé par voie chimique
(Inv. : I. Tanabe, T. Takizawa et W. Sekiguchi)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée au Japon le 29 mars 1983, n° 53197/1983

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

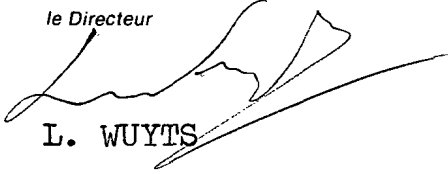
Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 avril

1984

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur


L. WUYTS

899370

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

TOHO ZINC CO., LTD et Isao TANABE

p o u r

Procédé de production de dioxyde de manganèse synthétisé
par voie chimique.

Demande de brevet japonais n° 53197/1983 du 29 mars 1983
en leur faveur.

(Inventeurs: I. TANABE, T. TAKIZAWA et W. SEKIGUCHI)

La présente invention concerne un nouveau
procédé pour la production du dioxyde de manganèse syn-
thétisé par voie chimique qui convient spécialement pour
les piles. Plus particulièrement, l'invention concerne

un procédé pour l'oxydation du carbonate de manganèse densifié en vue de produire du dioxyde de manganèse synthétisé par voie chimique à utiliser dans les piles, suivant lequel le carbonate de manganèse est mis à réagir avec de l'oxygène contenant de la vapeur d'eau ou avec de l'oxygène sec sous une pression totale de 4 à 20 atmosphères (au manomètre) et à une température de 275 à 350°C, pour donner du dioxyde de manganèse ayant une teneur en MnO_2 élevée, mais une faible teneur en $\beta\text{-MnO}_2$.

La production du dioxyde de manganèse synthétisé par voie chimique se fait au départ de carbonate de manganèse densifié obtenu par le procédé au carbamate ou par précipitation à l'aide d'un sel soluble du manganèse et d'un carbonate soluble. Ce carbonate de manganèse densifié est oxydé en MnO_2 brut qui est traité à l'aide d'un acide, par exemple l'acide sulfurique dilué, pour que le MnCO_3 qui n'a pas réagi se dissolve et que la teneur en MnO_2 s'accroisse. Le MnO_2 obtenu est activé pour être utilisé dans les piles. En variante, le MnO_2 brut est mis à réagir avec un acide, un sel de manganèse et du NaClO_3 , et le MnO_2 formé par la réaction du chlorate s'incorpore au MnO_2 brut, de manière à donner un MnO_2 densifié ayant une excellente aptitude au tassement (voir "Denki Kagaku (J. Electrochem Soc. of Japan)", vol.49, page 766, 1981).

Toutefois, l'oxydation du MnCO_3 est habituellement exécutée au moyen d'air à une température d'environ 320°C. La teneur en MnO_2 du produit n'est que d'environ 80%, le MnCO_3 résiduel formant environ 15% du produit de réaction. Un autre inconvénient est que la durée de réaction nécessaire est longue (Manganese: "The Other Uses", de S.A. Weiss, page 159 et Denki Kagaku, vol. 49, page 175 (1981)).

En résumé, le procédé courant pour l'oxydation du carbonate de manganèse densifié conduit à un faible rendement en MnO_2 et ne permet pas de bien utiliser le MnCO_3 . De plus, pendant le traitement au moyen de l'acide, le MnCO_3 résiduel se dissout sous forme de sel de manganèse, et il n'est pas possible d'obtenir le MnO_2 densifié souhaité. La réaction du MnO_2 brut avec un acide, un sel de manganèse et le NaClO_3 n'est pas efficace pour donner du MnO_2 hautement densifié, sauf si un rendement élevé en MnO_2 est atteint par la réaction du chlorate ("Denki Kagaku", vol. 49, page 766, 1981).

Un procédé perfectionné pour utiliser de l'oxygène humide en faible surpression (≤ 4 atmosphères) pour oxyder le MnCO_3 densifié obtenu par le procédé au carbamate est décrit dans "Denki Kagaku", vol. 49, page 766 (1981). Le produit que donne ce procédé a une teneur en MnO_2 de 90 - 91%, la teneur en MnCO_3 résiduel étant d'à peine 3 à 4%. Toutefois ce procédé n'a pas complètement résolu la difficulté qui est de pouvoir ramener au minimum la formation du $\beta\text{-MnO}_2$. L'article dans "Denki Kagaku", vol. 49, page 766 (1981) mentionne simplement que la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ dans le MnO_2 devient inacceptablement élevée lorsque la pression de l'oxygène utilisé excède 4 atmosphères.

Afin de surmonter les inconvénients décrits ci-dessus, la Demanderesse a effectué des études sur la relation entre la pression pour la réaction d'oxydation et la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ dans le MnO_2 obtenu, de même que sur les effets possibles du $\beta\text{-MnO}_2$ sur les caractéristiques de décharge du MnO_2 obtenu. Au cours de ces études, la Demanderesse a utilisé du MnCO_3 ayant une densité au tassement (D.T.) de 2,36 et repris au tableau 1 ci-après, qui est préparé par mélange sous agitation de solutions de MnSO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

admisées simultanément. Cet MnCO_3 est oxydé par l'oxygène (ayant une tension partielle de vapeur d'eau de 1 atmosphère) à 325°C , à savoir la température généralement reconnue comme optimale pour la réaction. Avec une durée de réaction fixée à 3 heures, la Demanderesse a évalué les effets de la pression de réaction sur la pureté du MnO_2 obtenu et sur la proportion du $\beta\text{-MnO}_2$. La proportion du $\beta\text{-MnO}_2$ se détermine par diffractométrie des rayons X à l'aide d'une courbe d'étalonnage telle qu'illustrée à la Fig. 1, qui est établie sur la base du rapport de mélange de deux échantillons connus et de l'aire du pic du $\beta\text{-MnO}_2$ au-dessus de la ligne de base, telle que déterminée par balayage pas à pas avec un tube au molybdène. Les deux échantillons connus sont du MnO_2 amorphe exempt de tout $\beta\text{-MnO}_2$ qui a été synthétisé par la Demanderesse et du $\beta\text{-MnO}_2$ qui a été obtenu par pyrolyse et déshydratation de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. La composition des échantillons connus est également précisée au tableau 1.

TABEAU 1

	Mn T. (%)	MnO_2 (%)	H_2O combiné (%)
MnCO_3 (D.T. 2,36)	47,4	-	1,00
MnO_2 amorphe	61,0	91,7	1,45
$\beta\text{-MnO}_2$	63,1	98,9	0,31

Dans les dessins,

Fig. 1 est un diagramme montrant la relation entre la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ et l'aire du pic du $\beta\text{-MnO}_2$ pour $\text{Mo-K}\alpha$;

Fig. 2 est un diagramme de la teneur en MnO_2 et $\beta\text{-MnO}_2$ en pour cent dans le produit oxydé en fonction de la pression d'oxydation du MnCO_3 (durée de réaction: 3 heures);

Fig. 3 est un diagramme de la durée et de l'efficacité de la décharge en fonction de la te-

neur en $\beta\text{-MnO}_2$ en pour cent pour des piles sèches de format D qui ont été soumises à une épreuve de décharge continue sur une résistance de 4 ohms;

Fig. 4 est un diagramme des teneurs en MnO_2 et $\beta\text{-MnO}_2$ dans le produit oxydé en fonction de la durée d'oxydation (O_2 sous 5 atmosphères avec une pression partielle de H_2O de 1 atmosphère; température de réaction = 320°C);

Fig. 5 est un diagramme des teneurs en MnO_2 et $\beta\text{-MnO}_2$ dans le produit oxydé en fonction de la pression d'oxydation (oxydation pendant 1 heure par O_2 sec);

Fig. 6 est un diagramme des teneurs en MnO_2 et $\beta\text{-MnO}_2$ dans le produit oxydé en fonction de la température d'oxydation (O_2 sous 15 atmosphères avec pression partielle de H_2O de 1 atmosphère; durée de réaction 2 heures); et

Fig. 7 montre les caractéristiques de décharge de piles sèches au ZnCl_2 de format D (24 g de MnO_2) en décharge continue et intermittente (fréquence de 30 minutes par jour) sur une résistance de 4 ohms, C désignant le MnO_2 d'origine chimique et E désignant le MnO_2 d'origine électrochimique.

Les résultats obtenus suivant l'invention sont repris à la Fig. 2 portant la pression de réaction en abscisses et la pureté du MnO_2 obtenu de même que la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ en ordonnées.

D'autre part, six échantillons de MnO_2 chacun d'un poids de 100 g et contenant différentes proportions (5 à 25%) de $\beta\text{-MnO}_2$ ont été traités par le HNO_3 1N pendant 3 heures, puis lavés et séchés. Au moyen de 24 g de chacun de ces échantillons de MnO_2 , des piles sèches de format D ont été fabriquées suivant un procédé classique à l'aide d'une solution aqueuse à 32% de ZnCl_2 et 1% de NH_4Cl comme électro-

SECRET

lyte, avec un mélange cathodique contenant 12% de noir d'acétylène. Chaque pile a été soumise à une épreuve de décharge continue sur une résistance de 4 ohms pour évaluer la durée écoulée jusqu'à 0,85 volt. La même expérience a été exécutée sur une pile sèche contenant du MnO_2 électrolytique comme matière active. Les résultats sont rassemblés à la Fig. 3 portant en abscisses la teneur en $\beta\text{-MnO}_2$ et en ordonnées la durée et l'efficacité de la décharge. Comme il ressort de la Fig. 3, une efficacité de décharge de 70 à 74% est entretenue par une pile faite à l'aide du MnO_2 synthétisé par voie chimique de la présente invention contenant jusqu'à 20% de $\beta\text{-MnO}_2$ pendant une durée d'usage de 18,5 à 19 heures, qui est supérieure à la durée atteinte avec le MnO_2 électrolytique (16,8 heures). Toutefois on observe une diminution importante de la durée lorsque la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ excède 20%. Il est généralement admis que le $\beta\text{-MnO}_2$ est par nature inactif et a une médiocre efficacité de décharge, mais les résultats mentionnés ci-dessus montrent que l'effet défavorable du $\beta\text{-MnO}_2$ dans le MnO_2 obtenu par oxydation du MnCO_3 est négligeablement faible lorsque sa teneur n'excède pas les 20%. Ceci est peut-être dû au caractère particulier du procédé de production de MnO_2 synthétisé par voie chimique conforme à l'invention.

La durée de réaction pour produire le MnO_2 synthétisé par voie chimique sous une pression de 5 atmosphères en regard de la pureté du MnO_2 obtenu et de la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ est reportée en diagramme à la Fig. 4 d'où on peut déduire que sous 5 atmosphères, il faut 3 heures pour obtenir du MnO_2 d'une pureté de 90% ou davantage en maintenant la proportion du $\beta\text{-MnO}_2$ à 6%. La pureté du MnO_2 obtenu et la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ pour une durée de réaction

de 1 heure en fonction de la pression d'oxydation sont reportées en diagramme à la Fig. 5, d'où il ressort que sous 20 atmosphères, on obtient un MnO_2 d'une pureté de plus de 88% en une durée de réaction de 1 heure, tandis que la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ est au maximum de 13%. Cette haute pureté du MnO_2 peut être atteinte non seulement avec de l'oxygène humide, mais aussi avec de l'oxygène sec. Toutefois, lorsque la réaction est exécutée sous 30 atmosphères, la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ s'élève jusqu'à 21%, bien qu'une pureté du MnO_2 supérieure à 90% puisse être atteinte en 1 heure.

La pureté du MnO_2 obtenu et la proportion du $\beta\text{-MnO}_2$ pour une oxydation effectuée avec de l'oxygène humide (pression partielle de H_2O : 1,0 atmosphère) pendant 2 heures sous 15 atmosphères en fonction de la température de réaction est reportée à la Fig. 6, d'où on peut déduire que pour atteindre une pureté du MnO_2 d'au moins 88% en maintenant la proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ à un maximum de 20%, il faut une température de réaction entre 275 et 350°C.

On peut en conclure que pour produire du MnO_2 convenant pour les piles, il faut oxyder du MnCO_3 densifié avec de l'oxygène contenant de la vapeur d'eau ou bien avec de l'oxygène sec sous une pression de 4 à 20 atmosphères (au manomètre) et à une température de 275 à 350°C.

Le procédé de l'invention est entièrement nouveau et les différents avantages qu'il offre sont illustrés par les exemples ci-après.

EXEMPLE 1 -

On introduit 10 kg de MnCO_3 densifié (D.T. 2,58) dans un four électrique cylindrique horizontal muni d'un agitateur. On oxyde la charge sous agitation pendant 2 heures avec de l'oxygène

humide (pression partielle de la vapeur d'eau: 1 atmosphère) à une température de 315 à 325°C sous une pression de 15 atmosphères. On obtient 7,70 kg de dioxyde de manganèse ayant une teneur en MnO_2 de 90,5%. On traite ce produit brut au moyen de 10 litres de HNO_3 1 N pendant 1 heure à 85°C, puis on le lave à l'eau. Après séchage, on obtient 7,39 kg de MnO_2 purifié ayant une teneur en MnO_2 de 93,8%. Le produit d'oxydation brut contient 12% de $\beta\text{-MnO}_2$. L'analyse chimique et la densité au tassement du produit après le traitement par l'acide nitrique sont indiquées dans le résumé des résultats de l'exemple 1 ci-après.

En utilisant 200 g du MnO_2 traité au moyen de l'acide, on confectionne 8 piles sèches à l'aide d'un électrolyte (solution aqueuse à 32% de ZnCl_2 et 1% de NH_4Cl) et d'un mélange cathodique contenant 12% de noir d'acétylène. Chaque pile contient 24 g de MnO_2 comme matière active. On soumet 4 des 8 piles à une épreuve de décharge continue sur une résistance de 4 ohms et les 4 autres piles à une épreuve de décharge intermittente (fréquence: 30 minutes par jour) sur une résistance de 4 ohms. On exécute les mêmes épreuves sur 8 piles sèches contenant du MnO_2 électrolytique comme matière active. Les résultats sont également rassemblés au résumé ci-après. La durée jusqu'à 0,85 volt et l'efficacité de la décharge pour chaque type de MnO_2 sont reportées en diagramme à la Fig. 7, qui révèle que le MnO_2 synthétisé par voie chimique conforme à l'invention l'emporte sur le MnO_2 électrolytique lors des épreuves par décharge tant continue qu'intermittente.

Résumé des résultats de l'exemple 1

(1) Synthèse chimique du MnO_2

MnCO_3 de départ: 10 kg (Mn: 46,9%, D.T. 2,58)

Pression de réaction: 15 atmosphères (O_2 avec
pression partielle de H_2O de 1,0 atmosphère)
Température de réaction: 315 - 325°C
Production après 2 heures d'oxydation: 7,70 kg
Pureté du MnO_2 brut: Mn total: 60,7%, MnO_2 : 90,5%
Teneur en $\beta-MnO_2$: 12%
Production de MnO_2 traité par HNO_3 1 N: 7,39 kg
Analyse chimique: Mn total: 61,9%, MnO_2 : 93,8%,
 H_2O combiné: 1,10%
D.T.: 1,98 (g/cm^3)

(2) Epreuves de décharge

Composition de la pile sèche: 12% de noir d'acétylène, électrolyte (à 32% de $ZnCl_2$ et 1% de NH_4Cl) et 24 g de MnO_2

Décharge continue sur résistance de 4 ohms:
(les données relatives au MnO_2 électrolytique témoin se trouvent entre parenthèses)
durée jusqu'à 0,85 volt 19,0 heures
(16,8 heures)

efficacité de décharge ... 72,6% (70,2%)

Décharge intermittente sur résistance de 4 ohms:
(les données relatives au MnO_2 électrolytique témoin se trouvent entre parenthèses)

durée jusqu'à 0,85 volt ... 22,7 heures
(19,4 heures)

efficacité de décharge ... 89,3% (79,7%)

EXEMPLE 2 -

On introduit 10 kg de $MnCO_3$ lourd (D.T. 2,36) dans un réacteur qui est le même que celui utilisé dans l'exemple 1. On oxyde la charge sous agitation pendant 3 heures avec de l'oxygène humide (tension de vapeur partielle de H_2O : 1,0 atmosphère) à une température de 315 à 325°C sous une pression de 5,0 atmosphères (au manomètre). On obtient 7,71 kg de dioxyde de manganèse ayant une teneur en MnO_2 de

91%. On mélange ce produit brut d'abord avec du MnCO_3 (2,2 kg), puis avec 10 litres de HNO_3 à 7%. Après chauffage du mélange à 75°C sous agitation, on ajoute 900 g de NaClO_3 en poudre à une température ajustée à 75°C. On agite le mélange ensuite pendant 2 heures, on le filtre, on lave les solides à l'eau et on les sèche à 100°C. On obtient ainsi 9,40 kg de MnO_2 densifié. La proportion de $\beta\text{-MnO}_2$ dans le produit d'oxydation brut, de même que l'analyse chimique et la densité au tassement du MnO_2 lourd sont rassemblées dans le résumé des résultats de l'exemple 2 ci-après.

En utilisant 200 g du MnO_2 densifié, on confectionne 8 piles sèches à l'aide d'un électrolyte (solution aqueuse à 32% de ZnCl_2 et 1% de NH_4Cl) et d'un mélange cathodique contenant 12% de noir d'acétylène. Chaque pile contient 24 g de MnO_2 comme matière active. On soumet 4 des 8 piles à une épreuve de décharge continue sur une résistance de 4 ohms et les 4 autres piles à une épreuve de décharge intermittente sur une résistance de 4 ohms. On exécute les mêmes essais avec 8 piles sèches contenant du MnO_2 électrolytique comme matière active. Les caractéristiques de décharge pour chaque type de MnO_2 sont rassemblées dans le résumé ci-après. Le MnO_2 synthétisé par voie chimique conforme à l'invention a des propriétés de décharge supérieures à celles du MnO_2 électrolytique. Le rendement en MnO_2 obtenu par la réaction du chlorate est d'environ 20%, mais le MnO_2 résultant a une densité au tassement supérieure à celle du MnO_2 électrolytique.

Résumé des résultats de l'exemple 2

(1) Synthèse chimique du MnO_2

MnCO_3 de départ: 10 kg (Mn: 46,8%, D.T. 2,36)

Pression de réaction: 5 atmosphères (O_2 avec pression partielle de H_2O de 1,0 atmosphère)

89370

Température de réaction: 315 - 325°C

Production après 3 heures de réaction: 7,71 kg

Pureté du MnO_2 brut: 91,0%

Teneur en $\beta\text{-MnO}_2$: 6%

Production de MnO_2 densifié obtenu après traitement
avec 2,2 kg de MnCO_3 (Mn: 46,8%), 10 litres de
 HNO_3 à 7% et 900 g de NaClO_3 : 9,478 kg

Analyse chimique: Mn total: 60,6%, MnO_2 : 93,0%,
eau combinée: 1,22%

D.T.: 2,45 g/cm³

(2) Epreuves de décharge

Composition de la pile sèche: 12% de noir d'acéty-
lène, électrolyte (à 32% de ZnCl_2 et 1% de NH_4Cl)
et 24 g de MnO_2

Décharge continue sur résistance de 4 ohms
(les données relatives au MnO_2 électrolytique
témoin se trouvent entre parenthèses)

durée jusqu'à 0,85 volt ... 17,9 heures
(16,8 heures)

Décharge intermittente sur résistance de 4 ohms
(les données relatives au MnO_2 électrolytique
témoin se trouvent entre parenthèses)

durée jusqu'à 0,85 volt ... 22,8 heures
(19,2 heures)

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de production de dioxyde de manganèse synthétisé par voie chimique, caractérisé en ce qu'on fait réagir du carbonate de manganèse densifié avec de l'oxygène contenant de la vapeur d'eau ou avec de l'oxygène sec sous une pression totale de 4 atmosphères à 20 atmosphères et à une température de 275°C à 350°C pour produire du dioxyde de manganèse ayant une teneur élevée en MnO_2 , mais une concentration faible en $\beta\text{-MnO}_2$.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le dioxyde de manganèse synthétisé convient pour la fabrication de piles.

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxygène utilisé pour la réaction est de l'oxygène contenant de la vapeur d'eau.

4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxygène contenant de la vapeur d'eau a une tension partielle de vapeur d'eau d'environ 1 atmosphère.

5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxygène utilisé pour la réaction est de l'oxygène sec.

6 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le dioxyde de manganèse a une teneur en MnO_2 d'au moins 88% et une teneur en $\beta\text{-MnO}_2$ n'excédant pas 20%.

7 - Procédé pour la production de dioxyde de manganèse synthétisé par voie chimique convenant pour les piles sèches, caractérisé en ce qu'on fait réagir du carbonate de manganèse densifié avec de l'oxygène contenant de la vapeur d'eau ou avec de l'oxygène sec sous une pression totale de 4 atmosphères à 20 atmosphères à une température de 275°C à 350°C pour produire du dioxyde de manganèse ayant

899270

une teneur en MnO_2 d'au moins 88% et une teneur en $\beta\text{-MnO}_2$ n'excédant pas 20%.

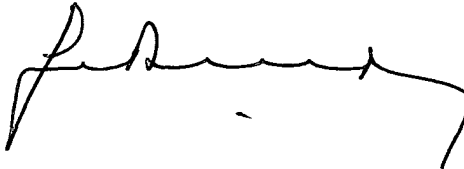
8 - Dioxyde de manganèse synthétisé par voie chimique obtenu par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

Bruxelles, le 28 mars 1984

P.Pon. de: TOHO ZINC CO., LTD et Isao TANABE

OFFICE KIRKPATRICK

G.C. PLUCKER



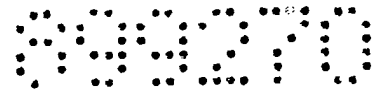


FIG. 2

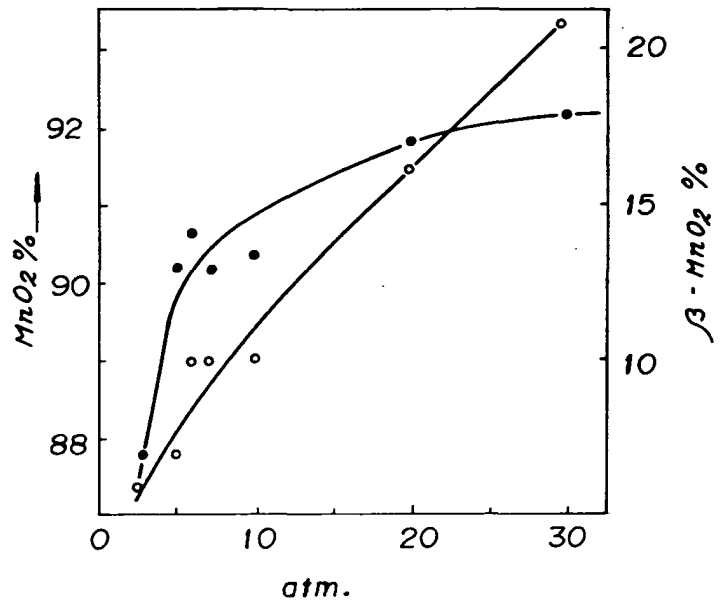
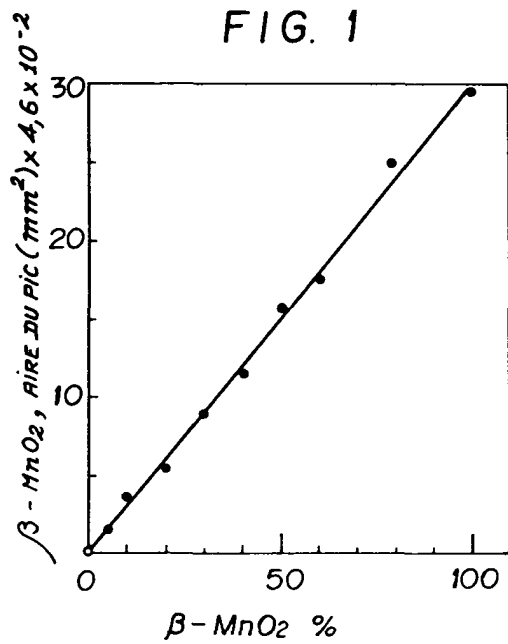


FIG. 3

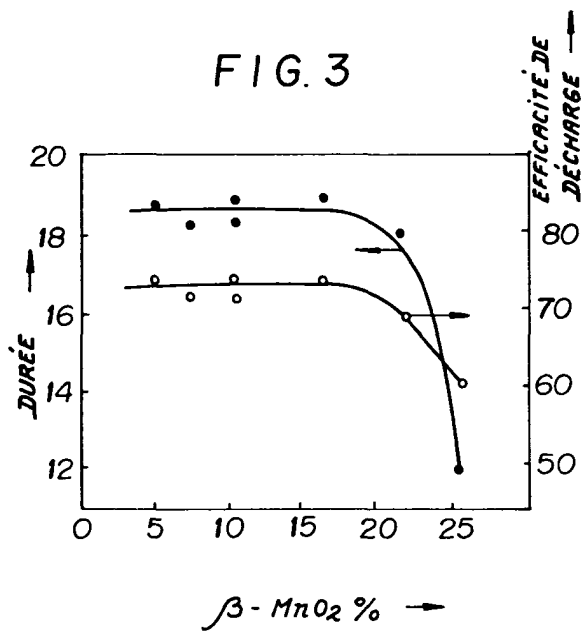
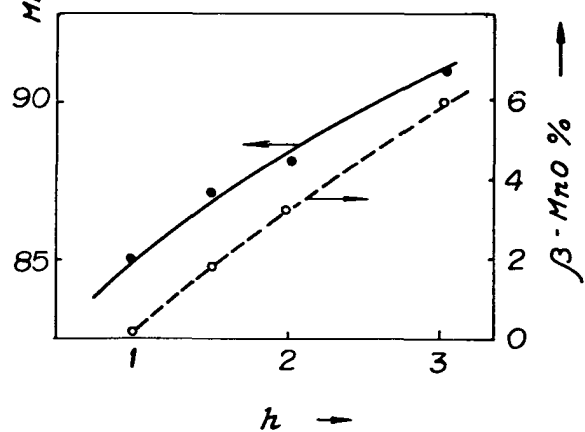


FIG. 4



Bruxelles, le 28 mars 1984

P.Pon.de TOHO ZINC CO., LTD et Isao TANABE
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

099070

FIG. 5

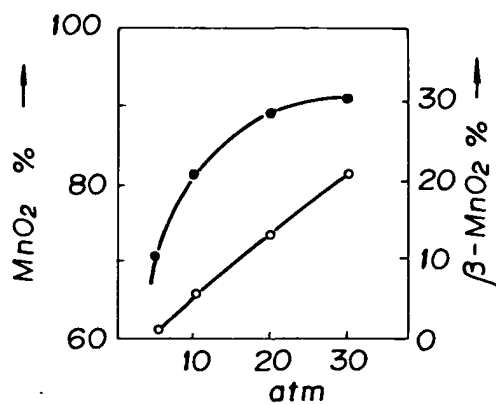


FIG. 6

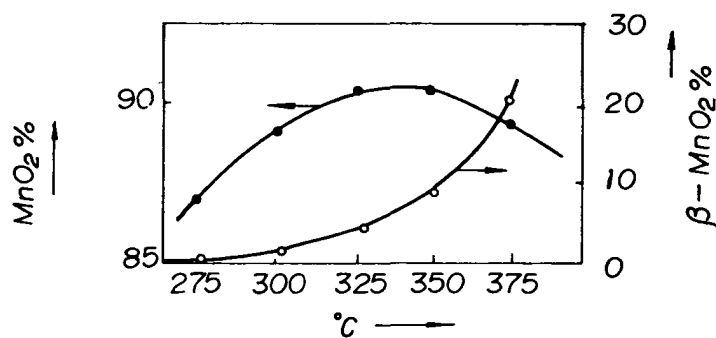
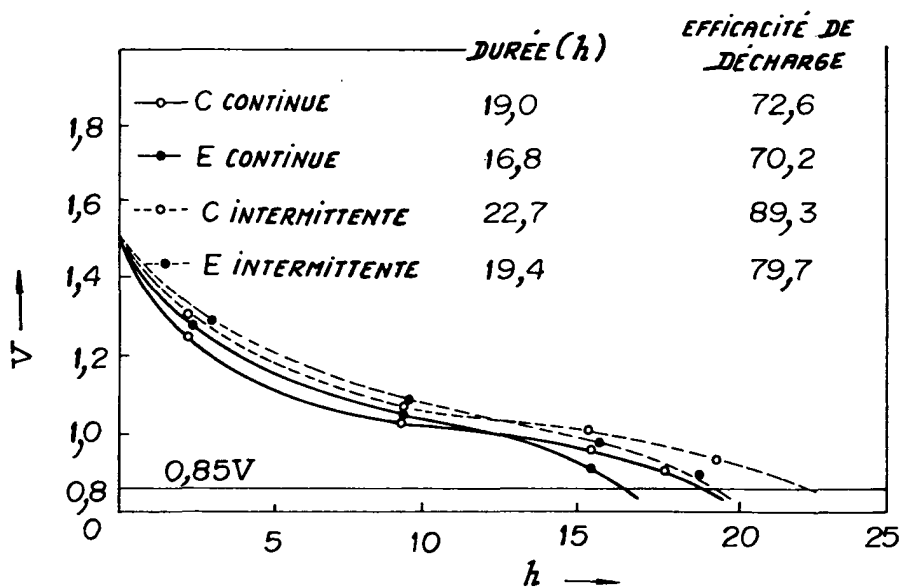


FIG. 7



Bruxelles, le 28 mars 1984

P.Pon.de TOHO ZINC CO., LTD et Isao TANABE
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.