

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 853 928**

51 Int. Cl.:

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

C01G 45/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2013 PCT/JP2013/058138**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13141317**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2013 E 13765135 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021 EP 2829515**

54 Título: **Óxido manganomangánico y procedimiento de producción del mismo**

30 Prioridad:

22.03.2012 JP 2012065050

06.07.2012 JP 2012152812

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2021

73 Titular/es:

**TOSOH CORPORATION (100.0%)
4560 Kaisei-cho Shunan-shi
Yamaguchi 746-8501, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUNAGA, TAKAHIRO;
KODAMA, TADASHI;
SUZUKI, NAOTO y
SAWANO, MASAO**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 853 928 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Óxido manganomangánico y procedimiento de producción del mismo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de tetraóxido de trimanganeso que tiene una distribución de tamaño de partícula controlada.

Técnica anterior

El tetraóxido de trimanganeso llama la atención como material de manganeso de un óxido de litio-manganeso debido a su alta capacidad de llenado.

- 10 Como procedimiento de producción de tetraóxido de trimanganeso, se ha notificado un procedimiento por el cual se forma hidróxido de manganeso a partir de una solución de manganeso, que se oxida para obtener tetraóxido de trimanganeso (por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2).

- 15 Como otro procedimiento de producción de tetraóxido de trimanganeso, se ha informado de un procedimiento de producción tetraóxido de trimanganeso con un tamaño de partículas de 150 nm como máximo, por el cual se mezcla un líquido alcalino con un líquido que contiene manganeso, seguido de oxidación (por ejemplo, Documento de patente 3).

El documento JP 2001-354425 A se refiere al tetraóxido de trimanganeso que se fabrica mediante la reacción continua del ión manganeso, el agente complejante y el peróxido de hidrógeno en una solución acuosa alcalina a un pH y una temperatura determinados.

- 20 El documento CN 101898797 A se refiere al tetróxido de trimanganeso y a un procedimiento de preparación del mismo, en el que el contenido de Mn en el tetróxido de trimanganeso es superior al 71,5% y el contenido de S es inferior al 0,03%.

- 25 El documento WO 2012 / 046735 A1 (Art. 54(3) CPE) se refiere a un óxido de manganeso que tiene una densidad aparente de 1,6 g/cm³ o superior y una fracción de volumen de poro del 20% o inferior de los poros con un diámetro de 10 µm o superior, medido por porosimetría de intrusión de mercurio, y un procedimiento de producción del óxido de manganeso.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP-A-2001-114521

- 30 Documento de patente 2: JP-A-2003-272629

Documento de patente 3: JP-A-2001-261343

Divulgación de la invención

Problema técnico

- 35 El tetraóxido de trimanganeso, tal como se revela en cada uno de los documentos de patente 1 y 2, tiene una densidad aparente relativamente alta, sin embargo, su tamaño de partícula no es uniforme y su distribución es amplia. Además, el tetraóxido de trimanganeso, tal como se revela en

El Documento de Patente 3 tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha, sin embargo, su densidad es baja ya que su tamaño promedio de partícula es tan pequeño como 100 nm, y no es adecuado como material de manganeso de un óxido de litio-manganeso, etc.

- 40 En estas circunstancias, la presente invención es para resolver tales problemas, y su objeto es proporcionar tetraóxido de trimanganeso que tiene una alta densidad aparente y una distribución de tamaño de partícula uniforme, y su procedimiento de producción.

Solución del problema

- 45 Los inventores presentes han realizado amplios estudios sobre un procedimiento de producción de un óxido de manganeso utilizado como material de un óxido de litio-manganeso. Como resultado, han encontrado que el tetraóxido de trimanganeso tiene una distribución de tamaño de partícula uniforme, además de una alta densidad aparente. Además, han descubierto que ese tetraóxido de trimanganeso puede obtenerse mediante un

procedimiento de producción de tetraóxido de trimanganeso por un procedimiento químico, en el que se controla la proporción de la solución a material, cuando se obtiene el tetraóxido de trimanganeso.

(Es decir, la presente invención provee lo siguiente.

- 5 1) Un procedimiento de producción continuamente un tetraóxido de trimanganeso que tenga una densidad aparente de al menos $1,5 \text{ g/cm}^3$ y una desviación estándar relativa del tamaño de las partículas de como máximo el 40%, que comprende un paso de mezclado de una solución acuosa de manganeso y una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como solución acuosa alcalina, de modo que el potencial de oxidación-reducción sea al menos 0 mV y $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ (mol/mol) sea como máximo 0,55, en el que el mezclado es un procedimiento de adición de la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina a un disolvente respectivamente a velocidades constantes al disolvente, seguido de un mezclado, y en el que no se utiliza ningún agente complejante cuando se mezclan la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina.
- 10 2) El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con lo anterior (1), en el que $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ (mol/mol) es al menos 0,35.
- 15 3) El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con lo anterior (1) o (2), en el que el potencial de oxidación-reducción es al menos 40 mV.
- 4) El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con uno cualquiera de los 1) a 3) anteriores, en el que el tetraóxido de trimanganeso se precipita directamente de la solución acuosa de manganeso.
- 5) El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con uno cualquiera de los 1) a 4) anteriores, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene un tamaño medio de partículas de al menos $1 \mu\text{m}$.
- 20 6) El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con uno cualquiera de los 1) a 5) anteriores, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene un tamaño medio de partículas de $20 \mu\text{m}$ como máximo.
- 7) El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con uno cualquiera de los (1) a (6) anteriores, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene una desviación estándar relativa del tamaño de las partículas de como máximo del 35%.
- 25 8) Un procedimiento de producción un óxido de litio-manganeso, en el que el procedimiento comprende los pasos del procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y además comprende un paso de mezclado del tetraóxido de trimanganeso con al menos uno de entre litio y un compuesto de litio, y un paso de calentamiento para someter la mezcla a tratamiento térmico.

Efectos ventajosos de la invención

- 30 Según el procedimiento de la presente invención, se puede proporcionar tetraóxido de trimanganeso que tiene una alta densidad aparente y una distribución uniforme del tamaño de las partículas.

El tetraóxido de trimanganeso obtenido por el procedimiento de la presente invención (en adelante también denominado "tetraóxido de trimanganeso de la presente invención") puede utilizarse como material de un óxido de litio-manganeso excelente en el ciclo de vida particularmente a alta temperatura.

- 35 Además, el óxido de litio-manganeso puede utilizarse adecuadamente como material catódico activo de una batería secundaria de litio.

Además, según la presente invención, es posible proporcionar un procedimiento de producción de tetraóxido de trimanganeso que no requiera el ajuste del tamaño de las partículas después de la producción, como la clasificación, la granulación o la molienda.

40 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra una distribución del tamaño de las partículas de tetraóxido de trimanganeso en el Ejemplo 1.

Descripción de las reivindicaciones

Ahora, se describirá el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.

- 45 La densidad aparente del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es de al menos $1,5 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente de al menos $1,6 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente de al menos $1,8 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente de al menos $1,9 \text{ g/cm}^3$, aún más preferiblemente de al menos $2,0 \text{ g/cm}^3$. Si la densidad aparente es al menos $1,5 \text{ g/cm}^3$, la capacidad de relleno del tetraóxido de trimanganeso tiende a ser baja. Por consiguiente, la capacidad de relleno de un óxido de litio-manganeso obtenido de tal tetraóxido de trimanganeso tiende a ser baja.

Cuanto más alta es la densidad del tetraóxido de trimanganeso, más alta tiende a ser la capacidad de llenado. Sin embargo, la densidad aparente del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferentemente como máximo 2,6 g/cm³, más preferentemente como máximo 2,5 g/cm³, más preferentemente como máximo 2,4 g/cm³. Dentro de tal intervalo, se obtendrá una alta densidad de empaquetamiento mientras se mantiene una alta reactividad con el litio.

"La densidad aparente" en la presente invención es una densidad aparente de un polvo obtenido por el golpeteo o vibración de un recipiente en condiciones específicas. Por consiguiente, es diferente de la llamada densidad de prensado, es decir, una densidad de un polvo en un estado en el que el polvo se empaqueta en un contenedor y se moldea a presión bajo una cierta presión. La densidad aparente puede medirse, por ejemplo, mediante un procedimiento que se revela en los ejemplos siguientes.

Para obtener una reactividad más uniforme con un compuesto de litio, el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene una desviación estándar relativa del tamaño de la partícula de como máximo del 40%. Con una desviación estándar relativa del tamaño de las partículas de como máximo del 40%, se obtiene el tetraóxido de trimanganeso con una distribución de tamaño de partículas estrecha y un tamaño de partículas uniforme. Cuanto menor sea la desviación estándar relativa del tamaño de las partículas, más uniforme tiende a ser la distribución del tamaño de las partículas y más uniforme tiende a ser la reacción del tetraóxido de trimanganeso y un compuesto de litio. Por consiguiente, la desviación estándar relativa de la medida de las partículas es preferentemente como máximo 35%, más preferentemente como máximo 30%, más preferentemente como máximo 25%, aún más preferentemente como máximo 20%, por lo que un óxido de litio-manganeso excelente en las características de la batería, particularmente las características del ciclo a alta temperatura, serán fácilmente obtenibles.

La desviación estándar del tamaño de las partículas puede obtenerse midiendo la distribución del tamaño de las partículas del tetraóxido de trimanganeso, y la desviación estándar relativa del tamaño de las partículas puede obtenerse a partir de la siguiente fórmula.

Desviación estándar relativa (%) = (desviación estándar relativa del tamaño de las partículas/ tamaño promedio de las partículas) x 100

Dado que la desviación estándar relativa del tamaño de las partículas del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es pequeña, la distribución del tamaño de las partículas tiende a tener un pico, es decir, tiende a ser la llamada distribución monomodal del tamaño de las partículas.

Para obtener un excelente rendimiento de la batería, particularmente una buena ciclabilidad y capacidad de velocidad de un óxido de litio-manganeso obtenido mediante el uso del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material, el tamaño medio de las partículas del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferentemente al menos 1 µm, más preferentemente al menos 3 µm, más preferentemente como máximo 5 µm, aún más preferentemente al menos 8 µm, particularmente preferentemente al menos 10 µm. Por otra parte, en vista de la manejabilidad, el tamaño medio de las partículas debería ser como máximo de 50 µm, y además como máximo de 20 µm.

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene preferentemente un tamaño medio de partículas dentro del rango anterior, además de la desviación estándar relativa del tamaño de la partícula dentro del rango anterior. Mediante el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención con tanto la desviación estándar relativa del tamaño de la partícula como el tamaño medio de las partículas de la presente invención, es excelente no sólo en la reactividad con un compuesto de litio sino también en la manejabilidad, y es un polvo más adecuado como materia prima de manganeso para un óxido de litio y manganeso.

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene una proporción de volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de al menos 10 µm medido por una técnica de intrusión de mercurio (de aquí en adelante referido simplemente como "una proporción de volumen de poro de los poros que tienen un diámetro de al menos 10 µm") de preferentemente como máximo el 20%. Por la proporción de volumen de los poros que tienen un diámetro de al menos 10 µm siendo como máximo el 20%, la reacción con un compuesto de litio tiende a ser uniforme.

"La proporción del volumen de los poros" en la presente invención es una proporción del volumen total de los poros (por ejemplo, los poros que tienen un diámetro de al menos 10 µm) que tienen un diámetro dentro de un rango predeterminado al volumen total de todos los poros del tetraóxido de trimanganeso. La distribución del diámetro y el volumen de los poros puede medirse con un porosímetro disponible en el mercado que emplea una técnica de intrusión de mercurio.

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene una proporción de área de poros que tiene un diámetro de como máximo 0,1 µm medido por la técnica de intrusión de mercurio (de aquí en adelante referido simplemente como "una proporción de área de poros que tiene un diámetro de al menos 0,1 µm") de preferiblemente como máximo el 15%. Por la cantidad de poros finos que tienen un diámetro de como máximo 0,1 µm siendo pequeños, la reacción del tetraóxido de trimanganeso y un compuesto de litio tiende a ser más uniforme.

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene una proporción de área de poros de un diámetro máximo de 0,05 μm , medido por una técnica de intrusión de mercurio de preferiblemente como máximo de 5%. En la misma manera como los poros con un diámetro de al menos 0,1 μm , por la cantidad de poros finos con un diámetro de como máximo 0,05 μm siendo pequeño, la reacción del trimanganeso tetraóxido y un compuesto de litio tiende a ser más uniforme.

"La proporción del área de los poros" en la presente invención es una proporción del área total de los poros (por ejemplo, los poros que tienen un diámetro de como máximo 0,1 μm) que tienen un diámetro dentro de un rango predeterminado al área total de todos los poros del tetraóxido de trimanganeso. La distribución del diámetro y el área de los poros puede medirse con un porosímetro disponible en el mercado que emplea una técnica de intrusión de mercurio.

La superficie específica del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferentemente como máximo de 5 m^2/g . Al ser la superficie específica del BET como máximo 5 m^2/g , la reacción del tetraóxido de trimanganeso y un compuesto de litio tiende a ser más uniforme.

Una de las razones por las que el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene un excelente rendimiento como materia prima de un óxido de litio-manganeso es que el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención no sólo tiene una alta capacidad de llenado sino también una distribución uniforme del tamaño de las partículas, con lo que se mejora la uniformidad de la reactividad con un compuesto de litio.

La estructura cristalina del tetraóxido de trimanganeso es una estructura de espinela. Esta estructura cristalina muestra el mismo patrón de difracción de rayos X que el patrón de difracción de rayos X No. 24-734 del patrón JCPDS.

La fórmula química del tetraóxido de trimanganeso se representa como Mn_3O_4 . Por consiguiente, en un caso en que el tetraóxido de trimanganeso se representa como MnO_x , la proporción x del elemento de oxígeno con respecto al elemento de manganeso es de 1,33 a 1,34. Sin embargo, la proporción x del oxígeno al manganeso del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención no está limitada a 1,33 a 1,34. El trimanganeso tetraóxido de la presente invención tiene la estructura de cristal anterior, y puede ser un óxido de manganeso representado por MnO_x , en la que x está dentro de un intervalo de 1,20 a 1,40. x es preferentemente de 1,25 a 1,40, más preferentemente de 1,30 a 1,40.

Ahora se describirá el procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se produce mediante un procedimiento de producción tetraóxido de trimanganeso, que comprende un paso de mezclado de una solución acuosa de manganeso con una solución acuosa alcalina de modo que el potencial de oxidación-reducción es de al menos 0 mV y $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ (mol/mol) (en adelante denominado "proporción molar de manganeso") es como máximo de 0,55.

El procedimiento de producción de la presente invención comprende un paso de mezclado de una solución acuosa de manganeso con una solución acuosa alcalina, de modo que se consiga el potencial de oxidación-reducción anterior y la proporción molar de manganeso, con lo que se puede llevar a cabo la precipitación del tetraóxido de trimanganeso de la solución acuosa de manganeso. Es decir, en el procedimiento de producción de la presente invención, el trimanganeso tetraóxido puede ser precipitado sin un paso de formar cristales de hidróxido de manganeso de la solución acuosa de manganeso.

En un procedimiento de producción convencional, el hidróxido de manganeso se forma primero a partir de una solución acuosa de manganeso, y luego el hidróxido de manganeso se oxida en una atmósfera oxidante, como en el oxígeno o en el aire, para formar tetraóxido de trimanganeso. En tal procedimiento de producción, es necesario cambiar la atmósfera de reacción en la mitad del paso para obtener tetraóxido de trimanganeso. Así pues, mediante ese procedimiento de producción por medio de hidróxido de manganeso, el tetraóxido de trimanganeso no puede producirse continuamente.

Considerando que, por el procedimiento de producción de la presente invención, el tetraóxido de trimanganeso se precipita directamente de la solución acuosa de manganeso produciendo tetraóxido de trimanganeso con el anterior potencial de oxidación-reducción y la proporción molar de manganeso.

Consecuentemente, en el procedimiento de producción de la invención presente, no es necesario cambiar la atmósfera de reacción en el medio del paso. Así, trimanganeso tetraóxido puede ser continuamente producido por la mezcla de una solución acuosa de manganeso con una solución acuosa alcalina.

Aquí, "el tetraóxido de trimanganeso se precipita directamente de la solución acuosa de manganeso" significa que los cristales hexagonales en forma de placa de hidróxido de manganeso no se forman a partir de la solución acuosa de manganeso, y que incluye una realización tal que no se forma una fase cristalina de hidróxido de manganeso y una realización tal que se precipitan cristales finos de hidróxido de manganeso en poco tiempo y luego se convierten en tetraóxido de trimanganeso antes de que crezcan en cristales hexagonales en forma de placa.

Además, si los cristales hexagonales en forma de placa de hidróxido de manganeso se forman o no, puede juzgarse observando la forma de las partículas del tetraóxido de trimanganeso obtenido.

La solución acuosa de manganeso utilizada en el procedimiento de producción de la presente invención puede ser una solución acuosa que contenga iones de manganeso y puede, por ejemplo, ser una solución acuosa de sulfato de manganeso, cloruro de manganeso, nitrato de manganeso o acetato de manganeso, o una solución que contenga manganeso metal, óxido de manganeso o similar disuelto en una solución acuosa ácida de, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido acético.

La concentración de iones de manganeso de la solución acuosa de manganeso puede ser una concentración optativa y, por ejemplo, la concentración de iones de manganeso es preferentemente de al menos 1 mol/L. Si la concentración de iones de manganeso de la solución acuosa de manganeso es de al menos 1 mol/L, se obtendrá eficazmente el tetraóxido de trimanganeso.

La temperatura de la solución acuosa de manganeso es preferentemente de al menos 40°C, más preferentemente de al menos 60°C y como máximo 95°C, además preferentemente de al menos 70°C y como máximo 80°C. Por la temperatura de la solución acuosa de manganeso en el momento de la precipitación que se encuentra dentro de tal rango, la precipitación del tetraóxido de trimanganeso tiende a ser acelerada, y el tamaño de las partículas del tetraóxido de trimanganeso tiende a ser uniforme.

La solución acuosa alcalina utilizada en el procedimiento de producción de la presente invención es una solución acuosa que muestra alcalinidad, y es una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

La concentración de la solución acuosa alcalina no está limitada. Para obtener una alta eficiencia de reacción, la concentración de iones de hidróxido (OH-) de la solución acuosa alcalina es preferentemente de al menos 1 mol/L.

El paso de mezclar la solución acuosa de manganeso con la solución acuosa alcalina se lleva a cabo con un potencial de oxidación-reducción de al menos 0 mV. Si el potencial de oxidación-reducción es inferior a 0 mV, se incluye un óxido de manganeso distinto del tetraóxido de trimanganeso y se forma un óxido de manganeso de baja capacidad de llenado. Para que el tetraóxido de trimanganeso se precipite fácilmente directamente de los iones de manganeso, el potencial de oxidación-reducción es preferentemente al menos 40 mV, más preferentemente al menos 60 mV, lo más preferentemente al menos 80 mV.

Al ser alto el potencial de oxidación-reducción, se obtiene fácilmente un tetraóxido de trimanganeso de una sola fase, y cuando está a un máximo de 300 mV, como máximo de 200 mV, se obtiene más fácilmente un tetraóxido de trimanganeso de una sola fase. El potencial de oxidación-reducción puede obtenerse como valor del electrodo de hidrógeno estándar (SHE).

En el paso de mezclar la solución acuosa de manganeso con la solución acuosa alcalina, la proporción molar de manganeso es como máximo de 0,55. Si la proporción molar de manganeso supera el 0,55, no sólo la densidad aparente del óxido de manganeso obtenido es baja, sino que también la desviación estándar relativa del tamaño de las partículas tiende a ser grande y, además, apenas se obtiene una fase única de tetraóxido de trimanganeso. La proporción molar de manganeso es preferentemente como máximo 0,52, más preferentemente como máximo 0,5.

Además, la proporción molar de manganeso es de al menos 0,35, preferiblemente de al menos 0,4, más preferiblemente de al menos 0,45, con lo que se producirá eficientemente tetraóxido de trimanganeso.

En el procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención, se prefiere precipitar el tetraóxido de trimanganeso utilizando un agente oxidante. El agente oxidante no está particularmente limitado y puede, por ejemplo, ser un gas que contenga oxígeno (incluido el aire) o peróxido de hidrógeno. Se prefiere utilizar como agente oxidante un gas que contenga oxígeno, más preferentemente el aire, que puede utilizarse fácilmente.

En el procedimiento de producción de la presente invención, cuando la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina se mezclan con el potencial de oxidación-reducción anterior y se satisface la proporción molar de manganeso, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tiene una alta densidad aparente y una distribución uniforme del tamaño de las partículas.

El procedimiento de mezclado es un procedimiento de adición de la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina a un disolvente como el agua o un lodo, de manera que el potencial de oxidación-reducción y la proporción molar de manganeso estén dentro de los límites de la presente invención, seguido del mezclado.

Con el fin de que la solución acuosa de manganeso reaccione de manera suficiente y uniforme con la solución acuosa alcalina, el procedimiento de mezclado es un procedimiento de adición de la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina a un disolvente, seguido del mezclado. En tal caso, la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina están mezcladas, de modo que el potencial de oxidación-reducción y la proporción molar de manganeso en el disolvente están dentro de los rangos de la invención presente. Más específicamente, el procedimiento de mezclar es un procedimiento de añadir la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina al solvente respectivamente en tasas constantes al solvente. Añadiendo y mezclando la solución acuosa de

manganeso y la solución acuosa alcalina en tal manera, la producción continua del trimanganeso tetraóxido es más fácilmente llevado a cabo.

En el procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención, no se utiliza ningún agente complejante cuando se mezclan la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina. El agente complejante en la presente invención significa amoníaco, una sal de amonio, hidracina o EDTA, o uno que tenga la misma capacidad de complejamiento que los mismos.

Tal agente complejante influye en el comportamiento de precipitación del tetraóxido de trimanganeso. Por consiguiente, el tetraóxido de trimanganeso obtenido en presencia de un agente complejante tiende a ser uno que difiera en la capacidad de llenado, la distribución del tamaño de las partículas, etc. del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.

En el procedimiento de producción de la presente invención, después del paso de cristalización, puede realizarse un paso de filtración y lavado, un paso de secado o ambos.

En el paso de filtración y lavado, el tetraóxido de trimanganeso se recupera de la suspensión de reacción. Como procedimiento de lavado, el tetraóxido de trimanganeso cristalizado se filtra y se somete a una separación sólido-líquido, y los cristales obtenidos se lavan con, por ejemplo, agua pura.

En el paso de secado, se elimina la humedad del tetraóxido de trimanganeso después de la cristalización o después de la filtración y el lavado. Como procedimiento de secado, el tetraóxido de trimanganeso puede dejarse en el aire a una temperatura de aproximadamente 100 a 120°C durante de aproximadamente 5 a 24 horas.

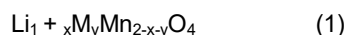
Según el procedimiento de producción de la presente invención, no sólo puede producirse tetraóxido de trimanganeso de alta capacidad de llenado, sino que también puede producirse tetraóxido de trimanganeso de distribución uniforme del tamaño de las partículas sin ningún tratamiento adicional de granulación, como la clasificación o la molienda. Consecuentemente, en el procedimiento de producción de la invención presente, un paso de granulación para ajustar la medida de partícula del trimanganeso tetraóxido, como molienda o clasificación, puede no ser llevado a cabo.

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención puede utilizarse como material de manganeso de un óxido de litio-manganeso. Ahora, se describirá un procedimiento de producción un óxido de litio-manganeso utilizando el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de manganeso.

El procedimiento de producción un óxido de litio-manganeso de la presente invención comprende un paso de mezclado del tetraóxido de trimanganeso anterior con al menos uno de litio y un compuesto de litio, y un paso de calentamiento para someter la mezcla a un tratamiento térmico.

En el paso de mezclado, cuando el tetraóxido de trimanganeso se mezcla con un compuesto de litio, puede añadirse otro compuesto metálico para mejorar las características del material del cátodo de la batería secundaria de litio del óxido de litio-manganeso. Ese otro compuesto metálico tiene un elemento metálico diferente del manganeso y el litio como elemento constituyente. Por ejemplo, es un compuesto que contiene como elemento constituyente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ni, Co, Cr, Ti y Zr. Se obtendrán los mismos efectos incluso cuando se añada ese otro compuesto metálico.

El óxido de litio-manganeso tiene preferentemente una estructura cristalina de espinela. El óxido de litio-manganeso está representado por la siguiente fórmula química (1):



En la fórmula anterior (1), M es por lo menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en elementos distintos de Li, Mn y O, y x e y respectivamente satisfacen las siguientes fórmulas (2) y (3):

$$0 \leq x \leq 0,33 \quad (2)$$

$$0 \leq y \leq 1,0 \quad (3)$$

El compuesto de litio puede ser cualquier compuesto. El compuesto de litio puede ser, por ejemplo, hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, yoduro de litio, nitrato de litio, oxalato de litio o un alquilo de litio. Un compuesto de litio preferido puede, por ejemplo, ser hidróxido de litio, óxido de litio o carbonato de litio.

El óxido de litio-manganeso obtenido mediante el uso del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material puede utilizarse como material activo catódico de una batería secundaria de iones de litio.

Ejemplos

Ahora, la presente invención será descrita con referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita en modo alguno a esos ejemplos específicos. Las evaluaciones en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se realizan de la siguiente manera.

5 (Densidad relativa)

La densidad después de 5 g de una muestra se llenó en un cilindro de medición de 10 mL y se le dio 200 golpecitos, se tomó como la densidad relativa.

(Tamaño medio de las partículas y desviación estándar del tamaño de las partículas)

- 10 Como tamaño medio de las partículas de una muestra, se midió el tamaño de las partículas existentes con una fracción del mayor volumen (en adelante denominado "tamaño de las partículas modales"). Para medir el tamaño de las partículas modales se utilizó un aparato de medición del tamaño de las partículas disponible en el mercado (nombre comercial: MICROTRAC HRA 9320-X100, fabricado por Nikkiso Co., Ltd.). Además, antes de la medición, la muestra se dispersó en agua pura para obtener una solución de medición, y se añadió agua y amoníaco para ajustar el pH a 8,5. Luego, la solución de medición se sometió a una dispersión ultrasónica durante 3 minutos, y
- 15 luego se midió el tamaño modal de las partículas y la desviación estándar del tamaño de las partículas.

La desviación estándar relativa del tamaño de las partículas se determinó a partir del tamaño modal de las partículas medido y la desviación estándar del tamaño de las partículas de acuerdo con la siguiente fórmula:

Desviación estándar relativa (%) = (desviación estándar relativa del tamaño de las partículas/ tamaño promedio de las partículas) x 100

20 (medición por difracción de rayos X)

La fase cristalina de una muestra se midió por difracción de rayos X. Para la medición se utilizó un aparato de difracción de rayos X convencional. La medición se llevó a cabo utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) como fuente de luz con un escaneo por pasos como modo de medición en condiciones de escaneo de $0,04^\circ$ cada segundo durante un tiempo de medición de 3 segundos dentro de un rango de medición 2θ de 5° a 80° .

25 Ejemplo 1

Se agitó agua pura a 80°C mientras se soplaban el aire en la misma. Se añadieron al agua pura una solución acuosa de sulfato de manganeso 2 mol/l y una solución acuosa de hidróxido de sodio 2 mol/l, respectivamente, de manera que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 100 mV, por lo que se precipitó un óxido de manganeso para obtener una suspensión (denominada en adelante "suspensión de reacción mezclada").

- 30 La solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio se añadieron continuamente al agua pura (suspensión de reacción mezclada) mientras que las tasas de adición de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio se ajustaban de manera que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio añadida era de 0,49.

- 35 La suspensión de reacción mezclada obtenida se sometió a filtración, se lavó y se secó para obtener un óxido de manganeso.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos

40 resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 1 se muestran en la tabla 1.

Además, del tetraóxido de trimanganeso obtenido, se midió la densidad por el procedimiento de medición de acuerdo con la SIC R1628 (en adelante "densidad SIC"). Como resultado, la densidad SIC del óxido de manganeso en el ejemplo 1 fue de $2,2 \text{ g/cm}^3$, que era 1,1 veces la densidad aparente.

45

Ejemplo 2

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,45.

- 50 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de

oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 2 se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo 3

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,485 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 80 mV.

10 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 3 se muestran en la tabla 1.

15 Ejemplo 4

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,495 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 180 mV.

20 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,33$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 4 se muestran en la tabla 1.

25 Ejemplo 5

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,505 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 60 mV.

30 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Además, la densidad JIS del óxido de manganeso en el ejemplo 5 era de 2,6 g/cm³, que era 1,1 veces la densidad aparente.

35 Además, la composición del tetraóxido de trimanganeso obtenido se midió mediante análisis espectroscópico de emisión ICP. Como resultado, el tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 5 tenía una composición que comprendía principalmente el 70,3 % en peso de Mn, 120 ppm en peso de Na y 120 ppm en peso de Ca.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 5 se muestran en la tabla 1.

40 Ejemplo 6

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,48 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 40 mV.

45 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,33$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 6 se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 7

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,48 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 200 mV.

- 5 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

- 10 Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 7 se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 8

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,4.

- 15 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 8 se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 9

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que se agitó agua pura a 60°C mientras se insuflaba aire en ella, que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,455, y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 150 mV.

- 25 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

- 30 Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 9 se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 10

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que se agitó agua pura a 60°C mientras se insuflaba aire en la misma, y la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,485, y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 180 mV.

- 35 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

- 40 Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 10 se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 11

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,48 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a 90 mV.

- 45 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido era el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X No. 24734 del patrón JCPDS, y su fase cristalina era una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso del óxido de manganeso representado como MnO_x fue $x=1,34$. A partir de estos resultados, se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era un tetraóxido de trimanganeso de fase única.

Las condiciones de producción del tetraóxido de trimanganeso y los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo 11 se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

5 Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,575 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a -100 mV.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el de una mezcla de hidróxido de manganeso y tetraóxido de trimanganeso.

10 El óxido de manganeso producido en condiciones tales que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio era alta, no era un tetraóxido de trimanganeso de fase única y tenía una baja densidad aparente.

Además, la densidad JIS del óxido de manganeso en el ejemplo comparativo 1 era de 1,4 g/cm³, que era 1,1 veces la densidad aparente.

15 Las condiciones de producción del óxido de manganeso y los resultados de la evaluación del óxido de manganeso en el ejemplo comparativo 1 se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un óxido de manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que la proporción molar de manganeso de la solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido de sodio fue de 0,485 y que el potencial de oxidación-reducción del agua pura era constante a -10 mV.

20 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el de una mezcla de hidróxido de manganeso y tetraóxido de trimanganeso.

Las condiciones de producción del óxido de manganeso y los resultados de la evaluación del óxido de manganeso en el ejemplo comparativo 2 se muestran en la tabla 1.

25 Además, la composición del óxido de manganeso obtenido se midió mediante un análisis espectral de emisiones ICP. Como resultado, el óxido de manganeso del Ejemplo Comparativo 2 tenía una composición que comprendía principalmente el 70,2 % en peso de Mn, 350 ppm en peso de Na y 200 ppm en peso de Ca.

TABLA 1

	Proporción molar de manganeso (OH-/Mn ²⁺ ; mol/mol)	Potencial de reducción oxidación	Resultados de la evaluación				
			Tamaño medio de partículas (µm)	Desviación estándar σ del tamaño de partículas (µm)	Desviación estándar relativa del tamaño de partículas (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Fase de cristal
Ej. 1	0,490	100	10	2,0	20	2,0	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 2	0,450	100	9	1,9	21	1,9	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 3	0,485	80	15	5,3	35	1,7	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 4	0,495	180	18	5,4	30	2,0	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 5	0,505	60	20	6,8	34	2,4	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 6	0,480	40	9	2,6	29	1,8	Tetraóxido de

	Proporción molar de manganeso (OH-/Mn ²⁺ ; mol/mol)	Potencial de reducción oxidación	Resultados de la evaluación				
			Tamaño medio de partículas (µm)	Desviación estándar σ del tamaño de partículas (µm)	Desviación estándar relativa del tamaño de partículas (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Fase de cristal
							trimanganeso
Ej. 7	0,480	200	10	3,0	30	1,6	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 8	0,400	60	8	1,0	12	1,7	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 9	0,455	150	3	1,0	33	1,8	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 10	0,485	180	5	1,6	32	1,8	Tetraóxido de trimanganeso
Ej. 11	0,480	90	6	1,8	30	1,8	Tetraóxido de trimanganeso
Comp. Ej. 1	0,575	-100	20	9,2	46	1,3	Hidróxido de manganeso Tetraóxido de trimanganeso
Comp. Ej. 2	0,485	-10	19	14,5	76	1,2	Hidróxido de manganeso Tetraóxido de trimanganeso

Como se desprende de esos ejemplos, según la presente invención, es posible proporcionar tetraóxido de trimanganeso no sólo con una alta capacidad de llenado sino también con una desviación estándar relativa del tamaño de las partículas de un máximo del 40% y una distribución estrecha del tamaño de las partículas. En particular, según la presente invención, es posible proporcionar tetraóxido de trimanganeso con una alta capacidad de llenado y una distribución de tamaño de partícula estrecha, que tiene una densidad aparente de al menos 1,7 g/cm³ y una desviación estándar relativa del tamaño de partícula de como máximo 35%, independientemente de si es tetraóxido de trimanganeso con un tamaño de partícula pequeño con un tamaño de partícula medio de al menos 3 µm o tetraóxido de trimanganeso con un tamaño de partícula grande con un tamaño de partícula medio de al menos 15 µm.

Además, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar tetraóxido de trimanganeso que tenga un tamaño de partícula uniforme, es decir, que tenga una distribución de tamaño de partícula estrecha, sin un paso de granulación después de la producción del tetraóxido de trimanganeso, como la clasificación o la molienda.

[Resultados de la medición]

(Síntesis de manganato de litio y preparación de la batería secundaria de litio)

Utilizando el tetraóxido de trimanganeso en cada uno de los Ejemplos 1, 9, 10 y 11, se produjo manganato de litio.

El tetraóxido de trimanganeso y el carbonato de manganeso se mezclaron en un mortero y se cocieron en una corriente de aire a 850°C durante 12 horas, con lo que se obtuvo un óxido de litio-manganeso que contenía Li y Mn como elementos constitutivos. El óxido de litio-manganeso obtenido era un manganato de litio con una estructura de espinela monofásica y una composición de Li_{1,1}Mn_{1,9}O₄.

Luego se preparó una batería secundaria de litio utilizando el manganato de litio obtenido como material activo del cátodo.

Se pesaron 25 mg del manganato de litio, que se mezcló con una mezcla de politetrafluoroetileno con negro de acetileno (nombre comercial: TAB-2) en una proporción de peso de manganato de litio:TAB-2=2:1 para obtener un polvo mezclado. El polvo mezclado obtenido se formó en pellets a una presión de 1 tonelada/cm². Los pellets se unieron por contacto en una malla (hecha de SUS316) de 16 mm de diámetro y se secaron al vacío a 150°C para obtener un cátodo para una batería.

Se preparó una batería de pilas de monedas CR2032 utilizando el cátodo obtenido para una batería como cátodo, una lámina metálica de litio (espesor: 0,2 mm) como ánodo y una solución compuesta por hexafluorofosfato de litio disuelto a una concentración de 1 mol/dm³ en un disolvente mezclado de carbonato de etileno con carbonato de dimetilo (relación de volumen de 1:2) como electrolito.

Utilizando la batería, la evaluación mediante la carga y descarga de corriente constante se llevó a cabo a una densidad de corriente de carga y descarga de 0,4 mA/cm² (proporción de descarga de 0,3 horas: correspondiente a 0,3C) a una tensión de carga y descarga de 4,3V a 3,0V a una temperatura de 60°C. La carga y la descarga se realizaron 50 veces, y se obtuvo la proporción de la capacidad de descarga número 50 con respecto a la capacidad de descarga primera (105 mAh/g), que se tomó como la proporción de retención de la capacidad de descarga. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

	Manganato de litio		Batería secundaria de litio
	Fase de cristal	Composición	Tasa de retención de capacidad de descarga (% 50 ^a /1 ^a)
Ej. 1	Espinela LiMn monofásica	Li _{1,1} Mn _{1,9} O ₄	96,4
Ej. 9	Espinela LiMn monofásica	Li _{1,1} Mn _{1,9} O ₄	96,8
Ej. 10	Espinela LiMn monofásica	Li _{1,1} Mn _{1,9} O ₄	96,4
Ej. 11	Espinela LiMn monofásica	Li _{1,1} Mn _{1,9} O ₄	97,7

Como se desprende de la tabla 2, la batería que utiliza como material catódico activo el manganato de litio obtenido a partir del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material, resultó ser una batería excelente en las características del ciclo con un alto índice de retención de la capacidad de descarga de al menos el 95% o, además, de al menos el 96% incluso en un entorno de alta temperatura de 60°C.

Aplicabilidad industrial

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se utiliza adecuadamente como material de un óxido de litio-manganeso.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción continuamente de tetraóxido de trimanganeso con una densidad aparente de al menos $1,5 \text{ g/cm}^3$ y una desviación estándar relativa del tamaño de las partículas de como máximo el 40%, el procedimiento comprende:
 - 5 un paso de mezclado de una solución acuosa de manganeso y una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como solución acuosa alcalina, de modo que el potencial de oxidación-reducción sea al menos 0 mV y que la proporción molar de manganeso $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ (mol/mol) sea como máximo 0,55, en el que el mezclado es un procedimiento de adición de la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina a un disolvente respectivamente a velocidades constantes al disolvente, seguido de un mezclado, y en el que no se utiliza ningún agente complejante cuando se mezclan la solución acuosa de manganeso y la solución acuosa alcalina.
 - 10 2. El procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 1, en el que $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$ (mol/mol) es al menos 0,35.
 3. El procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 1 o 2, en el que el potencial de oxidación-reducción es de al menos 40 mV.
 - 15 4. El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tetraóxido de trimanganeso se precipita directamente de la solución acuosa de manganeso.
 5. El procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene un tamaño medio de partículas de al menos $1 \mu\text{m}$.
 - 20 6. El procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene un tamaño medio de partículas de como máximo $20 \mu\text{m}$.
 7. El procedimiento de producción del tetraóxido de trimanganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene una desviación estándar relativa del tamaño de las partículas de un máximo del 35%.
 - 25 8. Un procedimiento de producción un óxido de litio-manganeso, en el que el procedimiento comprende los pasos del procedimiento de producción el tetraóxido de trimanganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y además comprende un paso de mezclado del tetraóxido de trimanganeso con al menos uno de entre litio y un compuesto de litio, y un paso de calentamiento para someter la mezcla a tratamiento térmico.

Fig. 1

