

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 976**

51 Int. Cl.:

**C01G 45/02** (2006.01)  
**C01G 45/00** (2006.01)  
**H01M 4/525** (2010.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**C30B 7/12** (2006.01)  
**C30B 29/16** (2006.01)  
**C30B 30/02** (2006.01)  
**C01G 45/12** (2006.01)  
**H01M 4/505** (2010.01)  
**H01M 4/52** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2013 PCT/JP2013/061425**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13157587**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2013 E 13777948 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2840068**

54 Título: **Partículas de tetraóxido de manganeso (III, IV) y método para producirlas**

30 Prioridad:

**20.04.2012 JP 2012096297**

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

**17.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IWATA, EIICHI;  
YAMASHITA, MIKI y  
DOI, MASAHARU**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 681 976 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**

Partículas de tetraóxido de manganeso (III, IV) y método para producirlas

5 **ÁMBITO TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un tetraóxido de trimanganeso apto como material de manganeso para un material catódico activo de una batería secundaria de ion litio y a su proceso de producción.

10 **ESTADO TÉCNICO ANTERIOR**

15 Como material catódico activo para una batería secundaria de ion litio se utiliza un óxido de litio y manganeso. Como material de manganeso para ella se emplea ampliamente dióxido de manganeso electrolítico. Además también se usa tetraóxido de trimanganeso como material de manganeso preferido para un óxido de litio y manganeso, porque tiende a mejorar la capacidad de llenado del óxido de litio y manganeso resultante (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2).

20 El tetraóxido de trimanganeso se convierte en un óxido de litio y manganeso por mezcla con un material de litio y otro material metálico, seguida de cocción. Por ejemplo, se ha descrito el  $\text{LiMnO}_2$  rómbico obtenido por mezcla y molienda de hidróxido de litio y tetraóxido de trimanganeso, seguida de cocción (véase el documento de patente 1). Además se ha descrito un óxido de cobalto, manganeso, níquel y litio, que se obtiene formando una lechada de carbonato de litio, tetraóxido de trimanganeso, oxihidróxido de cobalto, hidróxido de níquel y análogos, y triturando en húmedo la lechada resultante, seguido de cocción (véase el documento de patente 2).

25 Como se ha mencionado anteriormente, para que el tetraóxido de trimanganeso, mezclado con otro material, sirva de material de manganeso de un óxido de litio y manganeso, es necesario que tenga buenas propiedades de mezcla con otro material, es decir, que se mezcle uniformemente con otro él.

30 Como tetraóxido de trimanganeso, apto para ser un material de manganeso en un óxido de litio y manganeso capaz de mezclarse uniformemente, se ha descrito un tetraóxido de trimanganeso que tiene un tamaño máximo de partícula de 150 nm, el cual se obtiene por mezcla de un líquido que contiene manganeso con un líquido alcalino, seguida de oxidación (véase el documento de patente 3). Asimismo, se ha descrito un tetraóxido de trimanganeso que tiene un gran tamaño de partícula primaria, de 3,0 a 15  $\mu\text{m}$  en promedio, y un bajo contenido de Na y S, para obtener polvo de partículas de manganato de litio que tiene un gran tamaño de partícula primaria y una pequeña cantidad de partículas aglomeradas (véase el documento de patente 4).

De la patente WO 2012/046735 también se conocen partículas aglomeradas y métodos para su preparación.

40 **DOCUMENTOS DEL ESTADO TÉCNICO ANTERIOR**40 **DOCUMENTOS DE PATENTE**

45 Documento de patente 1: JP-A-2003-086180  
Documento de patente 2: JP-A-2012-023015  
Documento de patente 3: JP-A-2001-261343  
Documento de patente 4: JP-A-2004-292264

**REVELACIÓN DE LA PRESENTE INVENCION**50 **PROBLEMA TÉCNICO**

55 En el documento de patente 3 el tetraóxido de trimanganeso tiene un tamaño medio de partícula muy pequeño, como máximo de 100 nm, y una elevada dispersabilidad. En consecuencia tiene una gran reactividad con un compuesto de litio, pero poca capacidad de fluidez, y apenas se maneja industrialmente.

En el documento de patente 4 el tetraóxido de trimanganeso tiene un gran tamaño de partícula primaria y por lo tanto una dispersabilidad excelente. No obstante, como lleva partículas primarias grandes, tiene una baja reactividad con un compuesto de litio y los rendimientos de la batería, en particular las características de salida de un óxido de litio y manganeso obtenido a partir de este material, no son suficientes.

60 El objeto de la presente invención es resolver tales problemas y proporcionar un tetraóxido de trimanganeso adecuado como material de manganeso para un óxido de litio y manganeso y su proceso de producción.

## SOLUCIÓN AL PROBLEMA

Los presentes inventores han llevado a cabo extensos estudios sobre el tetraóxido de trimanganeso empleado como material para un óxido de litio y manganeso y su proceso de producción. Como resultado han encontrado que las partículas de tetraóxido de trimanganeso que incluyen partículas secundarias con partículas primarias aglomeradas de resistencia apropiada pueden constituir un material de manganeso para un óxido de litio y manganeso que tenga una excelente manejabilidad, sin merma de su reactividad con un compuesto de litio.

Es decir, la presente invención aporta lo siguiente:

(1) Partículas de tetraóxido de trimanganeso que comprenden partículas primarias de tetraóxido de trimanganeso aglomeradas, con un tamaño medio máximo de partícula de 2  $\mu\text{m}$  y un volumen de poro de al menos 0,5 ml/g. Las partículas de trimanganeso de la presente invención se definen en la reivindicación 1.

(2) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según el anterior párrafo (1), cuyos poros más frecuentes tienen un diámetro máximo de 5  $\mu\text{m}$ .

(3) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según el anterior párrafo (1) o (2), cuya proporción de volumen de poros con un diámetro mínimo de 10  $\mu\text{m}$ , medido mediante una técnica de intrusión de mercurio, es como máximo del 20%.

(4) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (3), cuyo tamaño medio de partícula es como mínimo de 5  $\mu\text{m}$  y como máximo de 50  $\mu\text{m}$ .

(5) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (4), cuyo tamaño de partícula modal es mayor que el tamaño medio de partícula.

(6) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (5), cuyo contenido de iones sulfato es como máximo del 0,5% en peso.

(7) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (6), cuyo tamaño medio de partículas primarias es mayor que 0,2  $\mu\text{m}$  y como máximo de 0,5  $\mu\text{m}$ .

(8) Partículas de tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (7), cuyo volumen de poro es como máximo de 2 ml/g.

(9) Un proceso para producir las partículas de tetraóxido de trimanganeso definidas en cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (8), que comprende una etapa de cristalización directa de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, la cual se mezcla con una solución acuosa alcalina de modo que el potencial de oxidación-reducción sea como mínimo de 0 mV y la relación  $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$  (mol/mol) de 0,55 como máximo, a fin de obtener una lechada cuya concentración de sólidos se ajusta a un máximo del 2% en peso. El proceso de la presente invención se define en la reivindicación 9.

(10) El proceso de producción según el anterior párrafo (9), en el cual el potencial de oxidación-reducción es como mínimo de 60 mV y como máximo de 200 mV.

(11) El proceso de producción según el anterior párrafo (9) o (10), en cuya etapa de cristalización la lechada que tiene una concentración máxima de sólidos del 2% en peso se deja madurar durante al menos 10 minutos.

(12) El proceso de producción según cualquiera de los anteriores párrafos (9) a (11), en el cual la temperatura de la solución acuosa de sal de manganeso es como mínimo de 60°C y como máximo de 95°C.

(13) El proceso de producción según cualquiera de los anteriores párrafos (9) a (12), en que la relación  $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$  (mol/mol) es como mínimo de 0,35.

(14) Un proceso para producir un óxido de litio, que comprende una etapa de mezclado de las partículas de tetraóxido de trimanganeso, definidas en cualquiera de los anteriores párrafos (1) a (8), con un compuesto de litio y una etapa de tratamiento térmico.

## EFECTOS VENTAJOSOS DE LA PRESENTE INVENCION

Según la presente invención es posible proporcionar partículas de tetraóxido de trimanganeso porosas que tengan una resistencia apropiada, ya que las partículas primarias están presentes incluso en su interior, y que se muelen fácilmente. Por lo tanto las partículas de tetraóxido de trimanganeso se manejan fácilmente, p.ej. en una etapa de transporte, y al triturar las partículas en el momento del mezclado, las partículas primarias se dispersan y la reactividad con un compuesto de litio o similar no disminuirá. Por consiguiente las partículas de tetraóxido de trimanganeso se manejan de manera excelente y pueden constituir un material de manganeso para un óxido de litio y manganeso que sea fácil de manejar industrialmente. Además, como las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención tienen poros homogéneos, incluso en el interior de las partículas, las impurezas son fáciles de eliminar.

Asimismo, de acuerdo con el proceso de producción del tetraóxido de trimanganeso, estas partículas de tetraóxido de trimanganeso se pueden producir de manera fácil y continua.

## DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

Fig. 1: ilustra la distribución del tamaño de partícula de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 1.

Fig. 2: es una fotografía SEM de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 1 (escala: 10  $\mu\text{m}$ ).

Fig. 3: es una fotografía SEM de la superficie de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 3 (escala: 1  $\mu\text{m}$ ).

Fig. 4: es una fotografía SEM de un corte transversal de partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 3 (escala: 1  $\mu\text{m}$ ).

5

#### DESCRIPCIÓN DE FORMAS DE EJECUCIÓN

A continuación se describen las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención.

10 Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención incluyen partículas que tienen un tamaño medio de partícula primaria aglomerada de 2  $\mu\text{m}$  como máximo, es decir, partículas secundarias formadas por partículas primarias de tetraóxido de trimanganeso que tienen un tamaño medio de partícula aglomerada de 2  $\mu\text{m}$  como máximo. El tamaño medio de partícula primaria es preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  como máximo, con mayor preferencia de 0,5  $\mu\text{m}$  como máximo, con más preferencia de 0,45  $\mu\text{m}$  como máximo, sobre todo de 0,4  $\mu\text{m}$  como máximo. Dado que el tamaño medio de partícula primaria es como máximo de 2  $\mu\text{m}$ , la reactividad con un compuesto de litio tiende a ser elevada.

15

El tamaño de partícula primaria en promedio, es decir, el tamaño medio de las partículas primarias de tetraóxido de trimanganeso es preferiblemente de al menos 0,1  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia superior a 0,2  $\mu\text{m}$ .

20

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tienen un tamaño medio de partícula primaria de 2  $\mu\text{m}$  como máximo, aglomeradas. Con la aglomeración de las partículas primarias, la fluidez tiende a ser alta y por lo tanto también mejora su manejabilidad antes de la etapa de mezclado. Además, al moler las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención para mezclarlas con un compuesto de litio o análogo, las partículas primarias que forman las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se dispersan y pueden mezclarse con un compuesto de litio o análogo, manteniendo su elevada reactividad con él.

25

Según la presente invención "partículas primarias" son las partículas unitarias mínimas que se pueden confirmar como partículas separadas por observación al microscopio electrónico de barrido.

30

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención forman poros por aglomeración de las partículas primarias. Conforme a la presente invención, el volumen de poro es de al menos 0,5 ml/g, preferiblemente de al menos 0,7 ml/g, por lo cual las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se trituran fácilmente. Si el volumen de poro es inferior a 0,4 ml/g, la aglomeración de las partículas primarias tiende a ser demasiado fuerte y las partículas de tetraóxido de trimanganeso apenas se muelen. El volumen de poro de las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención tiende a ser de 2 ml/g como máximo, más bien de 1,5 ml/g como máximo, sobre todo de 1 ml/g como máximo.

35

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención son excelentemente manejables y fáciles de moler, solo si se satisfacen las condiciones de tamaño medio de partícula primaria y de volumen de poro.

40

La forma de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es esférica, preferiblemente de una esfera con poros en su superficie. La capacidad de llenado de las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención tiende a ser alta por su forma esférica. En la presente invención se entiende por esfera aquella que tiene una porción de ángulo agudo o que no tiene forma poliédrica, incluyendo no solo una esfera verdadera, sino también una esfera distorsionada, es decir aproximadamente esférica, o una esfera con poros en su superficie.

45

En las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención los poros más frecuentes son preferiblemente los que tienen un diámetro de 5  $\mu\text{m}$  como máximo, con mayor preferencia un diámetro de 4  $\mu\text{m}$  como máximo, sobre todo un diámetro de 3  $\mu\text{m}$  como máximo. Los poros más frecuentes son poros de mayor volumen entre los que tienen las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención. Cuando los poros más frecuentes son poros que tienen un diámetro de 5  $\mu\text{m}$  como máximo, las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tienen una estructura porosa tal que las partículas primarias están presentes incluso en su interior y los poros están uniformemente dispersados en las partículas, pero no tienen una estructura porosa de esfera hueca como la de una pelota de tenis de mesa. Por lo tanto las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tienen una resistencia apropiada, aunque se muelen fácilmente.

50

55

Con el fin de conservar la facilidad de molienda, es preferible que los poros más frecuentes tengan un diámetro de al menos 1  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia un diámetro de al menos 2  $\mu\text{m}$ .

60

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso conforme a la presente invención tienen preferiblemente una proporción volumétrica de poros con un diámetro de al menos 10  $\mu\text{m}$  (mencionada en lo sucesivo simplemente como "proporción volumétrica de poros que tienen un diámetro de al menos 10  $\mu\text{m}$ "), medido mediante una técnica de intrusión de mercurio, del 20% como máximo, con mayor preferencia del 15% como máximo, sobre todo del 10%

65

como máximo. Cuando la proporción volumétrica de poros que tienen un diámetro de al menos 10  $\mu\text{m}$  es como máximo del 20%, la reactividad con un compuesto de litio tiende a ser uniforme.

5 En la presente invención "la proporción volumétrica de poros" es una proporción del volumen total de poros que tienen un diámetro dentro de un intervalo predeterminado (por ejemplo, poros que tienen un diámetro de poro de al menos 10  $\mu\text{m}$ ) respecto al volumen total de todos los poros de las partículas de tetraóxido de trimanganeso. La distribución de diámetros y el volumen de los poros se pueden medir con un porosímetro comercialmente disponible, empleando una técnica de intrusión de mercurio.

10 Las partículas de tetraóxido de trimanganeso conforme a la presente invención tienen preferiblemente una proporción superficial de poros con un diámetro de 0,1  $\mu\text{m}$  como máximo (mencionada de aquí en adelante simplemente como "proporción superficial de poros que tienen un diámetro de 0,1  $\mu\text{m}$  como máximo"), medido por una técnica de intrusión de mercurio, de al menos el 1,5%, con mayor preferencia de al menos el 5%. Cuando la proporción de poros finos que tienen un diámetro de 0,1  $\mu\text{m}$  como máximo está comprendida en el intervalo anterior, las partículas de tetraóxido de trimanganeso son fáciles de lavar y por lo tanto es probable que se eliminen las impurezas.

20 En la presente invención "la proporción superficial de poros" es una proporción del área total de los poros que tienen un diámetro incluido en un intervalo predeterminado (por ejemplo, poros que tienen un diámetro de poro de 0,1  $\mu\text{m}$  como máximo) respecto al área total de todos los poros del tetraóxido de trimanganeso. La distribución de diámetros y el área de los poros se pueden medir con un porosímetro comercialmente disponible, usando una técnica de intrusión de mercurio.

25 El área superficial específica BET de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es opcional, siempre que las partículas tengan el volumen de poro antedicho. Por ejemplo, el área superficial específica BET de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención puede ser de al menos 2  $\text{m}^2/\text{g}$ , más bien de al menos 3  $\text{m}^2/\text{g}$ , sobre todo de al menos 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

30 Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se muelen al mezclarlas con un compuesto de litio. Por ello la capacidad de llenado, como partículas de tetraóxido de trimanganeso, no está especialmente limitada; sin embargo, la densidad del polvo vibrado puede ser, por ejemplo, inferior a 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  y de 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$  como máximo.

35 La distribución de tamaño de partícula de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención puede no ser monomodal, y el tamaño de partícula modal y el tamaño de partícula medio pueden ser diferentes entre sí.

El tamaño de partícula modal es un tamaño de partícula con la frecuencia más alta.

40 El tamaño de partícula modal de las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención tiende a ser mayor que el tamaño de partícula medio (es decir, el tamaño de partícula modal > el tamaño de partícula medio). Así, el tamaño de partícula modal puede ser al menos 1,05 veces el tamaño de partícula medio (es decir, el tamaño de partícula modal / el tamaño de partícula medio  $\geq 1,05$ ), también al menos 1,1 veces (es decir, el tamaño de partícula modal / el tamaño de partícula medio  $\geq 1,1$ ), sobre todo 1,3 veces (es decir, el tamaño de partícula modal / el tamaño de partícula medio  $\geq 1,3$ ).

El tamaño de partícula modal específico puede ser de al menos 6  $\mu\text{m}$ , sobre todo de al menos 9  $\mu\text{m}$ , en particular de al menos 11  $\mu\text{m}$ .

50 En la presente invención la "densidad del polvo vibrado" es una densidad aparente de un polvo, obtenida al golpear un recipiente en condiciones específicas. Por ello es distinta de una llamada densidad bajo presión, es decir, densidad de un polvo compactado en un recipiente y moldeado bajo una determinada presión. La densidad del polvo vibrado se puede medir, por ejemplo, mediante un método revelado en los ejemplos abajo descritos.

55 El tamaño de las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención es opcional, siempre que las partículas tengan el volumen de poro arriba indicado. Por ejemplo, el tamaño medio de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención puede ser de al menos 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de al menos 10  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, el límite superior del tamaño medio de partícula puede ser como máximo de 50  $\mu\text{m}$  y como máximo de 20  $\mu\text{m}$ .

60 El tamaño medio de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se refiere a un tamaño de partícula medio de partículas secundarias de tetraóxido de trimanganeso, cuyo tamaño medio de partículas primarias aglomeradas es de 2  $\mu\text{m}$  como máximo.

65 En la presente invención los tamaños medios de partícula, tanto de las partículas primarias como de las partículas secundarias, son tamaños medios de partícula volumétricos.

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso tienen una estructura cristalina de espinela. Esta estructura cristalina muestra el mismo patrón de difracción de rayos X que el patrón de difracción de rayos X JCPDS nº 24-734.

La fórmula química del tetraóxido de trimanganeso se representa como  $Mn_3O_4$ . Por lo tanto, en un caso en el que el tetraóxido de trimanganeso está representado por  $MnO_x$ , la proporción  $x$  del elemento oxígeno respecto al elemento manganeso es de 1,33 a 1,34. Sin embargo, la relación  $x$  de oxígeno a manganeso del tetraóxido de trimanganeso que constituye las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención no está limitada a 1,33 hasta 1,34. El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene la estructura cristalina antes mencionada y puede ser un óxido de manganeso representado por  $MnO_x$  en el cual  $x$  está dentro de un intervalo de 1,20 hasta 1,40;  $x$  es preferiblemente 1,25 hasta 1,40, con mayor preferencia 1,30 hasta 1,40.

Para conseguir una larga duración del ciclo de carga y descarga, las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tienen preferiblemente un contenido máximo de Ca de 100 ppm en peso, con mayor preferencia de 60 ppm en peso como máximo, sobre todo de 30 ppm en peso como máximo. Es preferible que el contenido de Ca sea más bajo. Sin embargo, aunque las partículas de tetraóxido de trimanganeso contengan 5 ppm en peso de Ca, no hay sustancialmente ninguna influencia cuando se usan como material para un óxido de litio y manganeso.

Para conseguir una larga duración del ciclo de carga y descarga, las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tienen preferiblemente un contenido máximo de Mg de 50 ppm en peso, con mayor preferencia de 20 ppm en peso como máximo. Además es preferible que el contenido de Mg sea más bajo. Sin embargo, aunque las partículas de tetraóxido de trimanganeso contengan 1 ppm en peso de Mg, no hay sustancialmente ninguna influencia cuando se usan como material para un óxido de litio y manganeso.

Para conseguir una larga duración del ciclo de carga y descarga, las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tienen preferiblemente un bajo contenido de iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) como impureza. El contenido de iones sulfato en el óxido de manganeso es preferiblemente del 1% en peso como máximo, con mayor preferencia del 0,5% en peso como máximo, sobre todo del 0,3% en peso como máximo.

A continuación se describe el proceso para producir las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención.

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se pueden producir mediante un proceso que comprende una etapa de cristalización directa de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, de modo que en la etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución alcalina para que el potencial de oxidación-reducción sea de al menos 0 mV y la relación  $OH^-/Mn^{2+}$  (mol/mol) (en lo sucesivo llamada "relación molar de manganeso") sea como máximo de 0,55, a fin de obtener una lechada, y la concentración de materia sólida de la lechada se ajusta a un máximo del 2% en peso.

La presente invención proporciona un proceso para producir partículas de tetraóxido de trimanganeso, que comprende una etapa de cristalización directa de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso. "Cristalización directa del tetraóxido de trimanganeso" significa que el tetraóxido de trimanganeso no se obtiene por medio de hidróxido de manganeso, a partir de una solución acuosa de sal de manganeso. Este método incluye una forma de ejecución en la cual no se forma de ningún modo una fase cristalina de hidróxido de manganeso a partir de la solución acuosa de sal de manganeso y otra forma de ejecución en la cual precipitan en poco tiempo los cristales finos de hidróxido de manganeso que después se convierten en tetraóxido de trimanganeso antes de que crezcan en forma de cristales hexagonales planos.

Por lo tanto la etapa de cristalización de la presente invención no incluye un paso consistente en precipitar cristales de hidróxido de manganeso, a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, y oxidarlos mediante un agente oxidante.

El proceso de producción de la presente invención incluye en su etapa de cristalización el paso de mezclar la solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina de manera que se satisfaga el potencial de oxidación-reducción anterior y la relación molar de manganeso arriba descritos, por lo cual el tetraóxido de trimanganeso puede cristalizarse directamente desde el solución acuosa de sal de manganeso. Es decir, en el proceso de producción de la presente invención el tetraóxido de trimanganeso se puede precipitar sin una etapa de formación de cristales de hidróxido de manganeso a partir de la solución acuosa de manganeso.

Aquí "el tetraóxido de trimanganeso se precipita directamente de la solución acuosa de manganeso" significa que no se forman cristales hexagonales planos de hidróxido de manganeso a partir de la solución acuosa de manganeso, y esto incluye una forma de ejecución en la cual no se forma en absoluto una fase cristalina de hidróxido de manganeso y otra forma de ejecución en la cual precipitan en poco tiempo cristales finos de hidróxido de manganeso que después se convierten en tetraóxido de trimanganeso antes de que crezcan en forma de cristales hexagonales planos.

Además, la formación o no de cristales hexagonales planos de hidróxido de manganeso se puede juzgar observando la forma de las partículas del tetraóxido de trimanganeso obtenido.

Un proceso de producción convencional incluye una primera etapa de formación de hidróxido de manganeso a partir de una solución acuosa de manganeso en una atmósfera reductora y luego una etapa de oxidación en una atmósfera oxidante, por ejemplo en oxígeno o en aire, para formar tetraóxido de trimanganeso. En este proceso de producción es necesario cambiar la atmósfera de reacción en mitad de la etapa para obtener el tetraóxido de trimanganeso. Por lo tanto, con dicho proceso no se puede producir continuamente tetraóxido de trimanganeso por medio de hidróxido de manganeso, pues de otro modo el proceso de producción tiende a complicarse.

En cambio, mediante el proceso de producción de la presente invención, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza directamente a partir de la solución acuosa de sal de manganeso y se forma con el potencial de oxidación-reducción y la relación molar de manganeso arriba descritos. Por lo tanto, en el proceso de producción de la presente invención, no es necesario cambiar la atmósfera en mitad de la etapa. Como se ha dicho arriba, durante el proceso de producción de la presente invención no es necesario cambiar la atmósfera, y por tanto las partículas de tetraóxido de trimanganeso se pueden producir continuamente mezclando una solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina.

La solución acuosa de sal de manganeso empleada en el proceso de producción de la presente invención puede ser una disolución acuosa que contenga iones manganeso, por ejemplo una solución acuosa de sulfato de manganeso, cloruro de manganeso, nitrato de manganeso, acetato de manganeso o similares, o una solución que lleve manganeso metálico, óxido de manganeso o similares disueltos en una solución acuosa de carácter ácido, p.ej. de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido acético.

La concentración de iones manganeso de la solución acuosa de sal de manganeso puede ser opcional; por ejemplo, la concentración de iones manganeso es preferiblemente de 0,1 mol/l como mínimo. Cuando la concentración de iones manganeso de la solución acuosa de sal de manganeso es como mínimo de 0,1 mol/l, las partículas de tetraóxido de trimanganeso se obtienen eficientemente.

La temperatura de la disolución acuosa de sal de manganeso es preferiblemente de 40°C como mínimo, con mayor preferencia de 60°C como mínimo y de 95°C como máximo, además con mayor preferencia de 70°C como mínimo y de 80°C como máximo. Cuando la temperatura de la solución acuosa de sal de manganeso se halla dentro de dicho intervalo en el momento de la precipitación, la cristalización del tetraóxido de trimanganeso tiende a acelerarse y el tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso tiende a ser uniforme.

La solución acuosa alcalina empleada en el proceso de producción de la presente invención puede ser una solución acuosa de carácter alcalino, por ejemplo una solución acuosa de p.ej. hidróxido sódico o hidróxido potásico.

La concentración de la solución acuosa alcalina no está limitada y es opcional en relación con la concentración de la solución acuosa de la sal de manganeso, para conseguir la relación molar de manganeso de la presente invención. Por ejemplo, la concentración de iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) de la solución acuosa alcalina puede ser, por ejemplo, de al menos 0,1 mol/l, también de al menos 0,2 mol/l.

La etapa de mezclar la solución acuosa de sal de manganeso con la solución acuosa alcalina se realiza a un potencial de oxidación-reducción de al menos 0 mV. Si el potencial de oxidación-reducción es inferior a 0 mV se forma un óxido de manganeso distinto del tetraóxido de trimanganeso. Para que el tetraóxido de trimanganeso cristalice fácilmente de manera directa a partir de iones de manganeso, el potencial de oxidación-reducción es preferiblemente de al menos 40 mV, con mayor preferencia de al menos 60 mV, sobre todo de al menos 80 mV.

Si el potencial de oxidación-reducción es elevado, se obtiene fácilmente una fase única de tetraóxido de trimanganeso y si es como máximo de 300 mV, o también de 200 mV, se obtiene con mayor facilidad tetraóxido de trimanganeso de fase única. El potencial de oxidación-reducción se puede obtener como valor para el electrodo de hidrógeno estándar (SHE)

La solución acuosa de sal de manganeso se mezcla con la solución acuosa alcalina de modo que la relación molar de manganeso sea como máximo de 0,55. Si la relación molar de manganeso es mayor que 0,55 difícilmente se obtiene una fase única de tetraóxido de trimanganeso. Es preferible que la relación molar de manganeso sea como máximo de 0,52, con mayor preferencia de 0,5 como máximo.

Además, la relación molar de manganeso debe ser de al menos 0,35, preferiblemente de al menos 0,4, con mayor preferencia de al menos 0,45, para que las partículas de tetraóxido de trimanganeso se produzcan eficientemente.

Al mezclar la solución acuosa de la sal de manganeso con la disolución acuosa alcalina cristaliza el tetraóxido de trimanganeso y se obtiene una lechada que contiene el tetraóxido de trimanganeso. La concentración de sólidos de la lechada es como máximo del 2% en peso, preferiblemente del 1,5% en peso como máximo, con mayor preferencia del 1% en peso como máximo. Ajustando la concentración de sólidos de la lechada a un máximo del 2%

5 en peso se formarán partículas secundarias constituidas por partículas primarias de tetraóxido de trimanganeso aglomeradas que tienen una resistencia apropiada, por lo cual las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se trituran fácilmente. Desde el punto de vista de la eficiencia productiva, el límite inferior de la concentración de sólidos de la lechada puede ser, por ejemplo, de al menos un 0,1% en peso. Aquí, la concentración de sólidos se refiere a la concentración de tetraóxido de trimanganeso en la lechada.

10 La concentración de sólidos de la lechada está preferiblemente dentro del intervalo anterior y es constante. Como la concentración de sólidos de la lechada es constante, las partículas de tetraóxido de trimanganeso obtenidas pueden molerse homogéneamente. Como método para ajustar la concentración de sólidos de la lechada, a fin de que sea constante, se puede mencionar, por ejemplo, un método consistente en extraer una parte de la lechada a la vez que se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con la solución acuosa alcalina.

15 En la etapa de cristalización es preferible que el tetraóxido de trimanganeso madure en la lechada, lo cual acelera la aglomeración de las partículas primarias y permite obtener partículas de tetraóxido de trimanganeso de un tamaño apropiado. Desde el punto de vista industrial es preferible que el tiempo de maduración sea de al menos 10 minutos, con mayor preferencia de al menos 30 minutos, sobre todo de al menos 60 minutos.

20 Maduración significa en tal caso que las partículas de tetraóxido de trimanganeso se hacen permanecer en la lechada.

25 En el proceso de producción de las partículas de tetraóxido de trimanganeso según la presente invención es preferible cristalizar el tetraóxido de trimanganeso usando un agente oxidante. El agente oxidante no está especialmente limitado y puede ser, por ejemplo, un gas que contenga oxígeno (incluido el aire) o peróxido de hidrógeno. Se prefiere usar como agente oxidante un gas que contenga oxígeno, con mayor preferencia aire, por ser fácil de utilizar.

30 En el proceso de producción de la presente invención, cuando la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina se mezclan según el potencial de oxidación-reducción arriba indicado, satisfaciendo la relación molar de manganeso y la concentración de sólidos de la lechada así obtenida, las partículas de tetraóxido de trimanganeso resultantes son partículas secundarias constituidas por partículas primarias aglomeradas que tienen una resistencia apropiada y se muelen fácilmente. Por consiguiente, el método de mezclar la solución acuosa de sal de manganeso con la solución acuosa alcalina es opcional, siempre que se cumpla dicho potencial de oxidación-reducción, la relación molar de manganeso y la concentración de sólidos de la lechada obtenida.

35 El método de mezclado puede ser, por ejemplo, un método para mezclar directamente la solución acuosa de sal de manganeso con la solución acuosa alcalina de manera que el potencial de oxidación-reducción y la relación molar de manganeso estén dentro de los rangos de la presente invención, o un método de adición de la solución acuosa de sal de manganeso y de la solución acuosa alcalina a un disolvente tal como agua o una lechada, de modo que el potencial de oxidación-reducción y la relación molar de manganeso estén dentro de los rangos de la presente invención, seguido del mezclado.

40 Para que la solución acuosa de sal de manganeso reaccione de manera suficiente y uniforme con la solución acuosa alcalina es preferible que el método de mezclado sea un método de adición de la solución acuosa de sal de manganeso y de la solución acuosa alcalina a un disolvente, seguido del mezclado. En este caso la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina se mezclan de modo que el potencial de oxidación-reducción y la relación molar de manganeso en el disolvente están dentro de los intervalos de la presente invención. Un método de mezclado más preferido puede ser, por ejemplo, un método de adición al disolvente de la solución acuosa de sal de manganeso y de la solución acuosa alcalina, a velocidad respectivamente constante, seguido del mezclado, o un método de adición de la solución acuosa de sal de manganeso y de la solución acuosa alcalina al disolvente, a velocidades de adición tales que la relación molar de manganeso de la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina esté dentro de un intervalo de la relación molar de manganeso según la presente invención, seguido del mezclado. Un método de mezclado más preferido puede consistir, por ejemplo, en el uso de un disolvente, como el agua, que no contenga iones manganeso, y añadirle la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina a unas velocidades de adición tales que la relación molar de manganeso de la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina esté dentro de un intervalo de la relación molar de manganeso según la presente invención, seguido del mezclado. Añadiendo y mezclando la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina de esta manera, no solo se controla fácilmente la concentración de sólidos de la suspensión obtenida, sino que también es más fácil de llevar a cabo la producción continua de las partículas de tetraóxido de trimanganeso.

60 En el proceso de producción de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se prefiere no usar un agente complejante cuando se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina. En la presente invención, agente complejante se refiere al amoníaco, a una sal amónica, a hidrazina o a EDTA, o a otro agente que tenga la misma capacidad de formación de complejos que ellos.

Un agente complejante de este tipo influye en el comportamiento de la precipitación del tetraóxido de trimanganeso. Como consecuencia, las partículas de tetraóxido de trimanganeso obtenidas en presencia de un agente complejante tienden a diferir en el volumen de poro, el estado de aglomeración, etc. de las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.

5 Como se ha dicho anteriormente, según el proceso de producción de la presente invención, no solo se pueden producir partículas de tetraóxido de trimanganeso fáciles de triturar, sino también partículas de tetraóxido de trimanganeso formadas por partículas primarias aglomeradas que tienen gran reactividad con un compuesto de litio.

10 Las partículas de tetraóxido de trimanganeso obtenidas mediante este proceso de producción de la presente invención pueden hornearse para convertirlas en sesquíóxido de manganeso.

Las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se pueden usar como material de manganeso para un óxido de litio y manganeso. A continuación se describe un proceso para producir un óxido de litio usando las partículas de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de manganeso.

15 El proceso para producir un óxido de litio de la presente invención comprende una etapa de mezclado de las partículas de tetraóxido de trimanganeso anteriores con al menos litio o un compuesto de litio, y una etapa de tratamiento térmico de la mezcla.

20 En la etapa de mezclado, al mezclar las partículas de tetraóxido de trimanganeso con un compuesto de litio se puede añadir otro compuesto metálico para mejorar las características del óxido de litio como material catódico de una batería secundaria de litio. Este otro compuesto metálico contiene un metal distinto del manganeso y del litio como elemento constitutivo. Por ejemplo, es un compuesto que contiene como elemento constitutivo al menos un miembro elegido del grupo formado por Al, Mg, Ni, Co, Cr, Ti y Zr. Se obtendrán los mismos efectos aunque se agregue otro compuesto metálico de este tipo.

25 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 alquil-litio. Un compuesto de litio preferido puede ser, por ejemplo, hidróxido de litio, óxido de litio o carbonato de litio.

30 El óxido de litio obtenido empleando como material el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se puede usar como material catódico activo de una batería secundaria de iones de litio.

### 35 EJEMPLOS

A continuación se describe la presente invención, haciendo referencia a ejemplos. Sin embargo la presente invención no se limita de ningún modo a estos ejemplos concretos. Las evaluaciones de los ejemplos y ejemplos comparativos se efectuaron como sigue.

40 (Densidad aparente, vibrada)

Se tomó como densidad aparente el resultado obtenido después de verter 5 g de una muestra en una probeta graduada de 10 ml y golpearla 200 veces.

45 (Observación SEM)

Se observó una muestra mediante un microscopio electrónico de barrido comercialmente disponible (marca comercial: modelo JSM-6390LV, fabricado por JEOL Ltd.). Se realizó la observación SEM de la superficie y del corte transversal de la muestra. Además la observación SEM del corte transversal se realizó respecto a un plano obtenido después de embeber la muestra en una resina y cortarla, y de pulir la superficie cortada para conseguir un plano liso.

50 (Tamaño medio de partícula primaria)

55 En una fotografía SEM de la superficie de una muestra con 10.000 veces de aumento se midieron y promediaron los tamaños de partícula de 100 o más partículas para obtener el tamaño medio de partícula primaria.

60 (Tamaño medio de partícula y desviación estándar del tamaño de partícula)

Para medir los tamaños de partícula medio y modal de las partículas de tetraóxido de trimanganeso, se usó un aparato de medición del tamaño de partícula disponible comercialmente (marca 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 amoniacal para ajustar el pH a 8,5.

65

(Medición de la difracción por rayos X)

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

(Área superficial específica BET)

10 El área superficial superficie específica BET de una muestra se midió por adsorción de nitrógeno mediante un método BET de un punto. La muestra utilizada para la medición del área superficial específica BET se calentó a  $150^\circ\text{C}$  durante 40 minutos para desairearla, antes de la medición del área superficial específica BET.

(Análisis de la composición química)

15 Se disolvió una muestra en una solución acuosa mixta de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, y se obtuvieron los contenidos de Na, Mg, Ca, Li,  $\text{SO}_4^{2-}$  y Mn mediante un método ICP.

(Medición de la distribución de los poros)

20 En la presente invención, la distribución de los poros de una muestra se determinó mediante una técnica de intrusión de mercurio. La medición de la distribución de los poros se llevó a cabo usando un porosímetro de mercurio disponible comercialmente (marca comercial: Pore Sizer 9510 fabricado por Micromeritics), bajo una presión comprendida en un intervalo que iba desde la presión atmosférica hasta 414 MPa. El diámetro de los poros que  
25 pueden medirse dentro de dicho rango de presión está comprendido en un rango de  $0,003 \mu\text{m}$  como mínimo y  $400 \mu\text{m}$  como máximo.

30 Se determinó la proporción volumétrica de poros que tenían un diámetro máximo de  $10 \mu\text{m}$  respecto a la acumulación del volumen de poro obtenido por la medición de la distribución de los poros y se tomó como proporción volumétrica de poros de  $10 \mu\text{m}$  de diámetro máximo. De manera análoga se obtuvo la proporción volumétrica de poros que tenían un diámetro máximo de  $2 \mu\text{m}$ .

35 Además, los poros con el diámetro más frecuente en el volumen de poro obtenido por la medición de distribución de poros se consideraron como los poros más frecuentes.

40 Se determinó la proporción superficial de poros que tenían un diámetro máximo de  $0,1 \mu\text{m}$  respecto a la acumulación del área de poro obtenida por la medición de la distribución de los poros y se tomó como proporción superficial de poros de  $10 \mu\text{m}$  como máximo. De manera análoga se obtuvo la proporción superficial de poros que tenían un diámetro máximo de  $0,05 \mu\text{m}$ . Además, como pretratamiento para la medición de la distribución de poros, la muestra se secó, dejándola en reposo a  $100^\circ\text{C}$ .

[Ejemplo 1]

45 Se agitó agua pura a  $80^\circ\text{C}$  mientras se burbujeaba aire en su interior. Se añadió respectivamente al agua pura una solución acuosa de  $2 \text{ mol/l}$  de sulfato de manganeso y una solución acuosa de  $0,25 \text{ mol/l}$  de hidróxido sódico para que el potencial de oxidación-reducción del agua pura se mantuviera constante a  $100 \text{ mV}$ , y de este modo precipitó óxido de manganeso, obteniéndose una lechada (denominada en lo sucesivo "lechada mixta reactiva").

50 La solución acuosa de sulfato de manganeso y la solución acuosa de hidróxido sódico se añadieron continuamente a la lechada mixta reactiva, de modo que la relación  $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$  (mol/mol) entre la solución acuosa de hidróxido sódico y la solución acuosa de sulfato de manganeso (en lo sucesivo "relación molar de manganeso") fuera de  $0,46$ .

55 Después de precipitar el óxido de manganeso se ajustó la velocidad de extracción de la lechada mixta reactiva y se llevó a cabo la reacción durante 8 horas, ajustando la concentración de sólidos de tetraóxido de trimanganeso en la lechada mixta reactiva al  $0,95\%$  en peso.

Al terminar la reacción, la lechada mixta reactiva se recuperó, se filtró, se lavó y se secó para obtener el óxido de manganeso.

60 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue igual que el patrón de difracción de rayos X JCPDS nº 24734 y su fase cristalina tenía una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso representado como  $\text{MnO}_x$  fue de  $x = 1,34$ . A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

65

## ES 2 681 976 T3

Los resultados de la evaluación de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 1 figuran en la tabla 1.

Además, la densidad de las partículas de tetraóxido de trimanganeso resultantes se midió usando el método de ensayo JIS R1628 (llamada en lo sucesivo "densidad JIS"). Como resultado, la densidad JIS del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 1 fue de 1,54 g/cm<sup>3</sup>, igual a 1,1 veces la densidad aparente vibrada.

[Ejemplo 2]

Se obtuvo óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, pero con un tiempo de reacción de 1,5 horas.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue igual que el patrón de difracción de rayos X JCPDS nº 24734 y su fase cristalina tenía una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso representado como MnO<sub>x</sub> fue de x = 1,35. A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

Los resultados de la evaluación de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 2 figuran en la tabla 1.

[Ejemplo 3]

Se obtuvo óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, pero la concentración de la solución acuosa de sulfato de manganeso fue de 0,2 mol/l y el tiempo de reacción fue de 9 horas.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue igual que el patrón de difracción de rayos X JCPDS nº 24734 y su fase cristalina tenía una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso representado como MnO<sub>x</sub> fue de x = 1,34. A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

Los resultados de la evaluación de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 3 figuran en la tabla 1.

[Ejemplo 4]

Se obtuvo óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, pero la concentración de la solución acuosa de sulfato de manganeso fue de 0,2 mol/l, la concentración de sólidos de tetraóxido de trimanganeso en la lechada mixta reactiva fue del 0,56% en peso y el tiempo de reacción fue de 30 minutos.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue igual que el patrón de difracción de rayos X JCPDS nº 24734 y su fase cristalina tenía una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso representado como MnO<sub>x</sub> fue de x = 1,34. A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

Los resultados de la evaluación de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 4 figuran en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 1]

Se obtuvo óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, pero una vez precipitado el óxido de manganeso se ajustó la velocidad de extracción de la lechada mixta reactiva y la reacción se efectuó durante 48 horas, ajustando la concentración de sólidos de tetraóxido de trimanganeso en la lechada mixta reactiva al 5,46% en peso.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue igual que el patrón de difracción de rayos X JCPDS nº 24734 y su fase cristalina tenía una estructura de espinela. Además, el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso representado como MnO<sub>x</sub> fue de x = 1,34. A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido era una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

El tetraóxido de trimanganeso del ejemplo comparativo 1 tenía una elevada capacidad de relleno, con una densidad aparente vibrada de 2,2 g/cm<sup>3</sup>, pero el tamaño medio de partícula primaria fue grande y el volumen de poro pequeño.

Los resultados de la evaluación de las partículas de tetraóxido de trimanganeso del ejemplo comparativo 1 figuran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1
Tamaño medio de partícula primaria ( $\mu\text{m}$ )	0,44	0,31	0,38	0,38	0,35
Volumen de poro (ml/g)	0,50	0,98	0,56	1,23	0,30
Proporción volumétrica (%) de poros con diámetro mínimo de 10 $\mu\text{m}$	9	15	15	15	10
Proporción volumétrica (%) de poros con diámetro máximo de 2 $\mu\text{m}$	29	36	34	33	24
Proporción superficial (%) de poros con diámetro máximo de 0,1 $\mu\text{m}$	9	8	11	8	1,2
Diámetro ( $\mu\text{m}$ ) de los poros más frecuentes	3,8	3,0	2,9	3,0	3,0
Tamaño modal de partícula ( $\mu\text{m}$ )	15,6	13,1	13,1	9,3	8,5
Tamaño medio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	11,7	11,0	12,2	5,5	8,6
Densidad aparente vibrada ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,4	0,9	1,3	0,8	1,8
Área superficial específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4	6	5,8	13	1,5
SO <sub>4</sub> (% en peso)	0,31	0,36	0,35	0,24	0,60
Ca (ppm en peso)	32	38	24	55	80
Mg (ppm en peso)	13	14	12	14	50

## APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene una manejabilidad excelente y se usa adecuadamente como material de manganeso para un óxido de litio y manganeso fácil de manejar industrialmente. En este contexto se hace referencia a la solicitud de patente japonesa nº 2012-096297 presentada el 20 de abril de 2012.

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de tetraóxido de trimanganeso poroso que llevan partículas primarias de tetraóxido de trimanganeso aglomeradas, cuyo tamaño medio de partícula primaria es como máximo de 2  $\mu\text{m}$ , siendo el volumen de poro de al menos 0,5 ml/g, medido mediante una técnica de intrusión de mercurio.
2. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 1, en las cuales los poros más frecuentes tienen un diámetro de 5  $\mu\text{m}$  como máximo.
- 10 3. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 1 o 2, cuya proporción volumétrica de poros con un diámetro mínimo de 10  $\mu\text{m}$ , medido mediante una técnica de intrusión de mercurio, es como máximo del 20%.
- 15 4. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, cuyo tamaño medio de partícula es de 5  $\mu\text{m}$  como mínimo y 50  $\mu\text{m}$  como máximo.
5. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, cuyo tamaño modal de partícula es mayor que el tamaño medio de partícula.
- 20 6. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, en las cuales el contenido de radicales sulfato es como máximo del 0,5% en peso.
7. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, cuyo tamaño medio de partícula primaria es de 0,2  $\mu\text{m}$  como mínimo y 0,5  $\mu\text{m}$  como máximo.
- 25 8. Partículas de tetraóxido de trimanganeso según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, cuyo volumen de poro es como máximo de 2 ml/g.
9. Proceso para producir partículas de tetraóxido de trimanganeso, tales como las definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, que comprende una etapa de cristalización directa de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, de modo que en la etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina de forma que el potencial de oxidación-reducción sea al menos de 0 mV y la relación  $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$  (mol/mol) de 0,55 como máximo, para obtener una lechada, ajustando la concentración de sólidos de la lechada al 2% en peso como máximo.
- 30 10. Proceso de producción según la reivindicación 9, en el cual el potencial de oxidación-reducción es como mínimo de 60 mV y como máximo de 200 mV.
- 35 11. Proceso de producción según la reivindicación 9 o 10, en cuya etapa de cristalización la lechada que tiene una concentración de sólidos del 2% en peso como máximo se madura durante al menos 10 minutos.
- 40 12. Proceso de producción según una de las reivindicaciones 9 hasta 11, en el cual la temperatura de la solución acuosa de sal de manganeso es como mínimo de 60°C y como máximo de 95°C.
- 45 13. Proceso de producción según una de las reivindicaciones 9 hasta 12, en el cual la relación  $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$  (mol/mol) es como mínimo de 0,35.
- 50 14. Proceso para producir un óxido de litio, que comprende una etapa de mezclado de las partículas de tetraóxido de trimanganeso, como las definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, con un compuesto de litio y una etapa de someter la mezcla a un tratamiento térmico.

Fig. 1

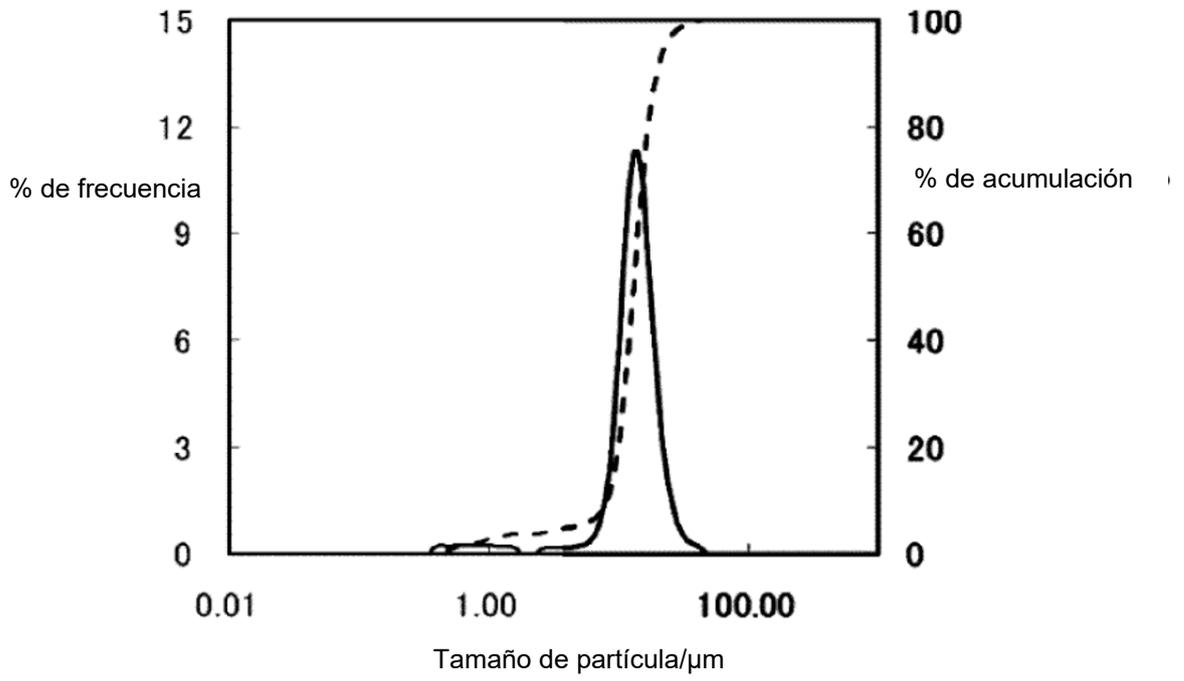


Fig. 2

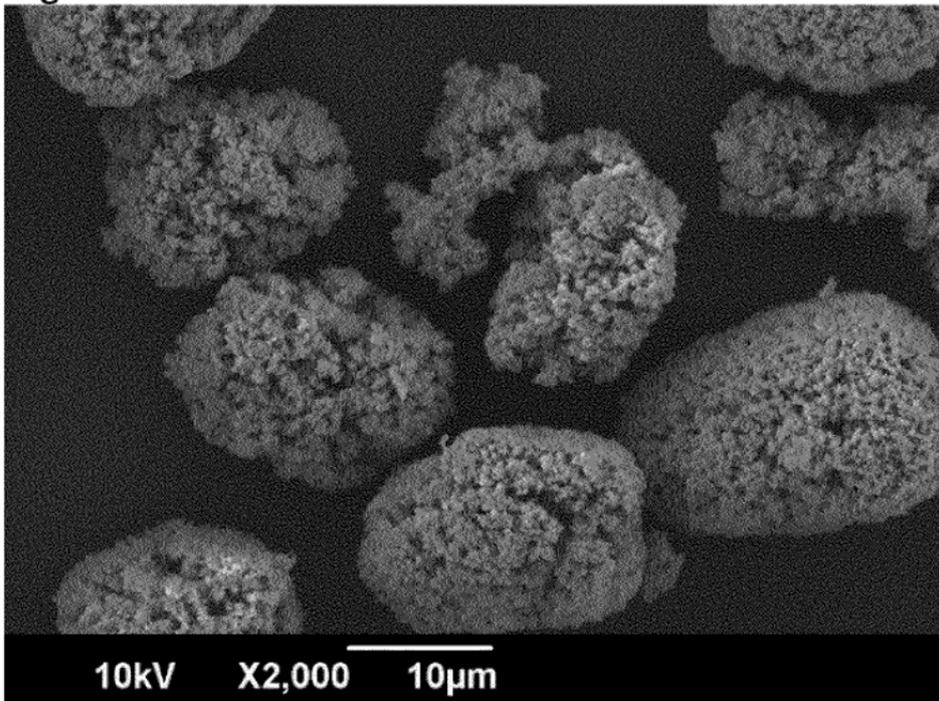


Fig. 3

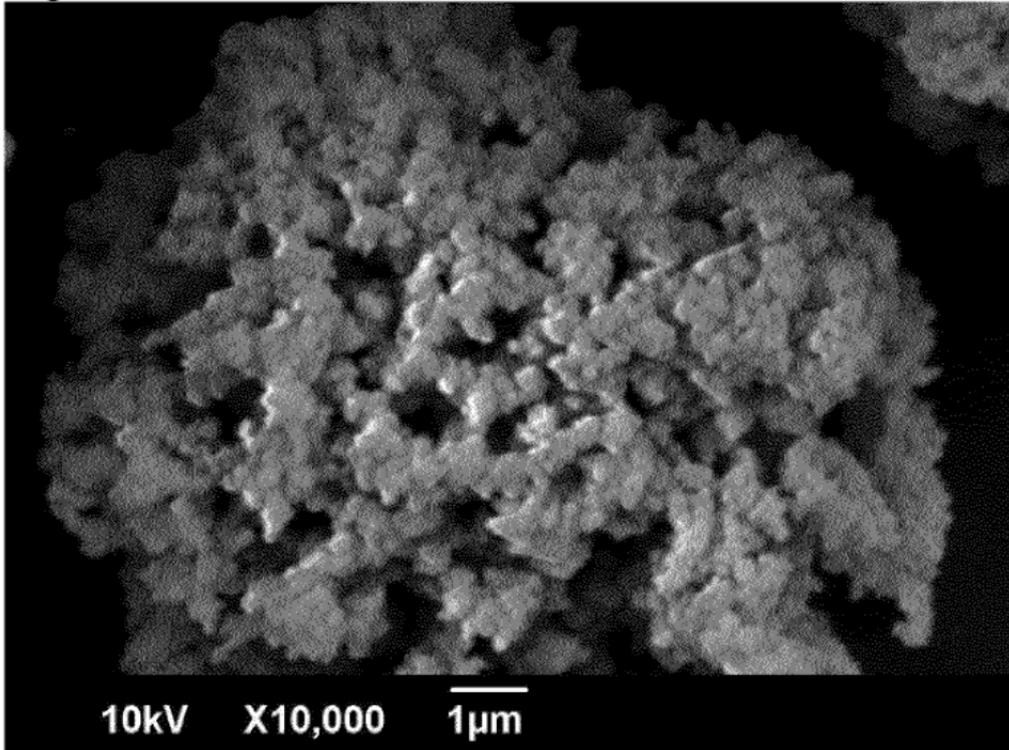


Fig. 4

