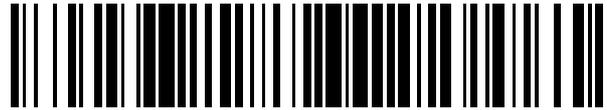


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 895**

51 Int. Cl.:

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2013 PCT/JP2013/076975**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14054750**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2013 E 13844451 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2905261**

54 Título: **Tetraóxido de trimanganeso y método para producirlo**

30 Prioridad:

03.10.2012 JP 2012221628

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

05.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUZUKI, NAOTO y
MATSUNAGA, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 707 895 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

Tetraóxido de trimanganeso y método para producirlo

5 **ÁMBITO TÉCNICO**

La presente invención se refiere al tetraóxido de trimanganeso empleado p.ej. como material de partida para un óxido de manganeso y litio. Más concretamente se refiere a un tetraóxido de trimanganeso del cual se obtiene un óxido de manganeso y litio con menos fusión de partículas durante el horneado.

10

ANTECEDENTES**DOCUMENTOS DEL ESTADO TÉCNICO ANTERIOR**15 **DOCUMENTOS DE PATENTE**

Documento de patente 1: JP-A-2003-086180

Documento de patente 2: JP-A-2012-023015

Documento de patente 3: JP-A-2000-007341

20 Documento de patente 4: WO 2012/046735 A1

El tetraóxido de trimanganeso se convierte en un óxido de manganeso y litio por mezcla con un material de litio y otro material metálico, y subsiguiente cocción. Por ejemplo, se ha descrito el LiMnO_2 rómbico obtenido por mezcla y molienda de tetraóxido de trimanganeso e hidróxido de litio, seguida de cocción (documento de patente 1). También se ha descrito un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso-cobalto, que se obtiene formando una suspensión de tetraóxido de trimanganeso, carbonato de litio, oxihidróxido de cobalto, hidróxido de níquel y análogos, moliéndola en húmedo y luego cociéndola (documento de patente 2).

25

En estos procesos de producción de un óxido de manganeso y litio mediante el empleo de tetraóxido de trimanganeso es probable que ocurra un fenómeno de sinterización, es decir, que las partículas del óxido de manganeso y litio se fusionen entre sí durante la cocción. Debido a este fenómeno de sinterización, el óxido de manganeso y litio obtenido mediante dicho proceso de producción tiende a ser no uniforme en su tamaño de partícula, forma de partícula, etc.

30

Para conseguir que este tipo de óxido de manganeso y litio no uniforme tenga homogeneidad es necesario molerlo o pulverizarlo antes de la cocción (documentos de patente 1 y 2).

35

En cambio, si la molienda o la pulverización se efectúa después de la cocción, no solo aumenta el coste de producción del óxido de manganeso y litio, sino que también surge el problema de la probable inclusión de polvo procedente de la abrasión del medio de molienda (véase por ejemplo el documento de patente 3). El documento de patente 4 describe un óxido de manganeso con una densidad aparente de $1,6 \text{ g/cm}^3$, un volumen de poros con un diámetro de $0,3$ hasta $2 \mu\text{m}$ de $0,1 \text{ ml/g}$, como máximo, y $0,13 \text{ ml/g}$ y 20% o menos de una fracción volumétrica de poros con un diámetro de $10 \mu\text{m}$ o mayor, medido por porosimetría de intrusión de mercurio, y un método para producir el óxido de manganeso. Además, en este documento se describe un método para producir un óxido compuesto de litio-manganeso utilizando el óxido de manganeso.

40

45

REVELACIÓN DE LA PRESENTE INVENCION**PROBLEMA TÉCNICO**

En el proceso de producción un óxido de manganeso y litio descrito en el documento de patente 1 o 2, que comprende la molienda o pulverización del óxido de manganeso y litio después de la cocción, no solo hay un aumento de costes e inclusión de polvo de abrasión, sino que también se forman partículas finas del óxido de manganeso y litio. Si hay partículas finas cuando se usa un óxido de manganeso y litio como material activo del cátodo de una batería de iones litio, es probable que se produzca la elución del manganeso.

50

Las partículas finas se pueden eliminar ajustando el tamaño de partícula por clasificación. Pero si la clasificación se lleva a cabo tras la molienda, no solo disminuye el rendimiento del óxido de manganeso y litio que pueda obtenerse, sino que además es necesario un proceso adicional que supone otro incremento del coste de producción.

55

Los procesos de producción convencionales emplean tetraóxido de manganeso como material de partida, que tiene los problemas derivados del fenómeno de sinterización, y dichos problemas son más destacados cuanto mayor es la escala de producción.

La presente invención tiene por objeto superar estos problemas y proporcionar un tetraóxido de manganeso a partir del cual se pueda obtener un óxido de manganeso y litio con menos fusión de partículas durante la cocción, es decir, sin menos fenómenos de sinterización.

60

65

SOLUCIÓN DEL PROBLEMA

En estas circunstancias los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos y como resultado han encontrado que el volumen de poro del tetraóxido de trimanganeso afecta al comportamiento de fusión de las partículas del óxido de manganeso y litio durante la cocción. También han encontrado que el fenómeno de sinterización se puede suprimir controlando que el diámetro de los poros del tetraóxido de trimanganeso esté dentro de un intervalo específico.

Así, la presente invención aporta lo siguiente:

- 10 (1) Un tetraóxido de trimanganeso caracterizado porque el volumen de los poros que tiene un diámetro de 0,3 hasta 2 μm es como mínimo de 0,2 ml/g.
- (2) El tetraóxido de trimanganeso según el anterior punto (1), cuyo volumen de los poros que tiene un diámetro de 0,5 hasta 1 μm es como mínimo de 0,03 ml/g.
- 15 (3) El tetraóxido de trimanganeso según los anteriores puntos (1) y (2), cuyo tamaño de poro más frecuente es de 2 hasta 4,5 μm .
- (4) El tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores puntos (1) a (3), cuya superficie específica es de 2,5 hasta 9 m^2/g .
- (5) El tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de los anteriores puntos (1) a (4), cuyo tamaño medio de partícula es de 8 hasta 20 μm .
- 20 (6) Un proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso definido en cualquiera de los anteriores puntos (1) a (5), que comprende una etapa de cristalización de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, de modo que en dicha etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución alcalina para obtener una suspensión fina en la cual el tetraóxido de trimanganeso es cristalizado de manera que la concentración de tetraóxido de trimanganeso sólido
- 25 cristalizado en la suspensión sea superior al 2% en peso y el tiempo medio de retención del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión sea como máximo de 10 horas.
- (7) El proceso de producción del tetraóxido de trimanganeso según el anterior punto (6), en que el potencial de oxidación-reducción en la etapa de cristalización es de 100 hasta 300 mV.
- (8) Un proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso definido en cualquiera de los anteriores puntos (1) a (5), que comprende una etapa de cristalización de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, de modo que en dicha etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución alcalina para obtener una suspensión fina en la cual el tetraóxido de trimanganeso es cristalizado de manera que la concentración del tetraóxido de trimanganeso sólido
- 30 cristalizado en la suspensión sea como máximo del 2% en peso.
- (9) El proceso de producción del tetraóxido de trimanganeso según el anterior punto (8), en que el tetraóxido de trimanganeso es cristalizado de manera que el tiempo medio de retención del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión sea como máximo de 10 horas.
- (10) El proceso de producción del tetraóxido de trimanganeso según el anterior punto (8) o (9), en que el potencial de oxidación-reducción en la etapa de cristalización es de -100 hasta 200 mV.
- 40 (11) Un proceso para producir un óxido de manganeso y litio que comprende una etapa de mezclado del tetraóxido de trimanganeso definido en cualquiera de los anteriores puntos (1) a (5) con al menos litio o un compuesto de litio y una etapa de calentamiento mediante tratamiento térmico.

EFECTOS VENTAJOSOS DE LA PRESENTE INVENCION

45 Según la presente invención es posible proporcionar un tetraóxido de trimanganeso a partir del cual se pueda obtener un óxido de manganeso y litio con menos fusión de partículas durante la cocción, así como su proceso de producción.

50 Con el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se puede preparar un óxido de manganeso y litio que no requiere ninguna etapa de molienda ni de pulverización después de la cocción, y además un óxido de manganeso y litio con bajo coste de producción en comparación con un producto convencional y su proceso de producción.

55 Usando el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de partida se puede controlar fácilmente el tamaño de partícula de un óxido de manganeso y litio obtenible partiendo de aquél.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

60 La fig. 1 ilustra las distribuciones de tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso y del manganato de litio en el ejemplo 2 (línea continua: tetraóxido de trimanganeso, línea de trazos: manganato de litio).

La fig. 2 ilustra las distribuciones de tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso y del manganato de litio en el ejemplo comparativo 2 (línea continua: tetraóxido de trimanganeso, línea de trazos: manganato de litio).

DESCRIPCIÓN DE FORMAS DE EJECUCIÓN

65 Ahora se describe el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención. El volumen de los poros del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención que tienen un diámetro de 0,3 a 2 μm es de al menos 0,2 ml/g, preferiblemente

de al menos 0,21 ml/g, con mayor preferencia de al menos 0,24 ml/g. Si el volumen de los poros de 0,3 a 2 μm de diámetro es inferior a 0,1 ml/g, es probable que tenga lugar la fusión de partículas (referida en lo sucesivo simplemente como "fusión") de un óxido de manganeso y litio obtenible al usar un tetraóxido de trimanganeso como material de partida. Si se produce la fusión, no solo la forma de las partículas del óxido de manganeso y litio obtenible tiende a perder su uniformidad, sino que además tiende a aumentar el tamaño medio de partícula. Un óxido de manganeso y litio de este tipo tendría que someterse a una etapa de molienda o pulverización después de la cocción.

Cuanto mayor es el volumen de los poros de 0,3 a 2 μm de diámetro, mayor es la tendencia a suprimir la fusión. Por otra parte, aunque el límite superior del volumen de dichos poros es opcional, el volumen de los poros de 0,3 a 2 μm de diámetro puede llegar a un máximo de 0,5 ml/g, también a un máximo de 0,4 ml/g, incluso a un máximo de 0,3 ml/g.

El volumen de los poros se puede medir mediante una técnica convencional de intrusión de mercurio. Además en la técnica de intrusión de mercurio se asume que dicho diámetro se refiere a poros de forma cilíndrica.

El volumen de los poros de diámetro inferior a 0,3 μm no tiene prácticamente ninguna influencia en la fusión. Además el volumen de los poros de diámetro inferior a 0,3 μm tiene poca influencia en la capacidad de llenado del tetraóxido de trimanganeso. Por tanto en el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención puede haber poros de diámetro inferior a 0,3 μm . El volumen de los poros de diámetro inferior a 0,3 μm puede ser de al menos 0,001 ml/g y como máximo de 0,02 ml/g, incluso de al menos 0,003 ml/g y como máximo de 0,015 ml/g.

Aunque en total el volumen de los poros de 0,3 a 2 μm de diámetro y el volumen de los poros de menos de 0,3 μm de diámetro - es decir, el volumen de los poros de 2 μm de diámetro como máximo - sea grande, su influencia sobre la capacidad de llenado de un óxido de manganeso y litio obtenible mediante el uso de un tetraóxido de trimanganeso como material de partida es pequeña. Conforme a lo expuesto, el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene un volumen de poros de 0,3 a 2 μm de diámetro de al menos 0,2 ml/g. Por otra parte, el volumen de los poros con un diámetro máximo de 2 μm no debería ser mayor de lo necesario. Por lo tanto el volumen de los poros de 2 μm de diámetro como máximo puede ser, por ejemplo, de 0,52 ml/g como máximo, también de 0,4 ml/g como máximo, y sobre todo de 0,3 ml/g.

Cuanto mayor es el volumen de los poros de 0,5 a 1 μm de diámetro, mayor es la tendencia a la supresión de la fusión. Así, el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tiene preferiblemente un volumen de poros de 0,5 a 1 μm de diámetro de al menos 0,03 ml/g, con mayor preferencia de al menos 0,04 ml/g, también con mayor preferencia de al menos 0,05 ml/g, aún con mayor preferencia de al menos 0,06 ml/g, con especial preferencia de al menos 0,08 ml/g. Por otra parte, con el fin de evitar una disminución de la capacidad de llenado del tetraóxido de trimanganeso y de un óxido de manganeso y litio obtenible mediante el uso de un tetraóxido de trimanganeso como material de partida, el volumen de los poros de 0,5 a 1 μm de diámetro es preferiblemente de 0,2 ml/g como máximo, con mayor preferencia de 0,16 ml/g como máximo, sobre todo de 0,12 ml/g como máximo.

En el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención puede haber poros de diámetro superior a 2 μm . En tal caso el tamaño de poro más frecuente del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es como mínimo de 1,5 μm , también como mínimo de 2 μm . Por otra parte, si aumenta el volumen de los poros de gran diámetro, por ejemplo de al menos 5 μm , la capacidad de llenado de tal tetraóxido de trimanganeso tiende a bajar. Por tanto el tamaño de poro más frecuente del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferiblemente de 5 μm como máximo, con mayor preferencia de 4,5 μm como máximo, sobre todo de 4 μm como máximo. El tamaño de poro más frecuente del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es con especial preferencia de 2 hasta 4,5 μm .

Además, cuanto mayor es el volumen de poros del tetraóxido de trimanganeso, menor es la capacidad de llenado del tetraóxido de trimanganeso y de un óxido de manganeso y litio obtenible mediante su uso como material de partida. Así, el volumen total de poros del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferiblemente de 1,5 ml/g como máximo, con mayor preferencia de 1,1 ml/g como máximo, sobre todo de 0,9 ml/g como máximo.

El área superficial específica del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferiblemente de al menos 2 m^2/g , con mayor preferencia de al menos 2,5 m^2/g , también con mayor preferencia de al menos 3 m^2/g , aún con mayor preferencia de al menos 3,5 m^2/g , con especial preferencia de al menos 4 m^2/g . Si el área superficial específica es de al menos 2,5 m^2/g , es menos probable que se produzca la fusión. Asimismo, si el área superficial específica es de 10 m^2/g como máximo o también de 9 m^2/g como máximo, es menos probable que disminuya la capacidad de llenado del tetraóxido de trimanganeso y de un óxido de manganeso y litio, usándolo como material. El área superficial específica del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferiblemente de 2,5 hasta 9 m^2/g .

El área superficial específica puede medirse, por ejemplo, mediante un método de adsorción de nitrógeno tal como el método BET.

Con el fin de aumentar el rendimiento de las baterías, en particular la duración de los ciclos de carga y descarga y el índice de capacidad de un óxido de manganeso y litio mediante el uso del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de partida, el tamaño medio de partícula del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es preferiblemente de al menos 1 μm , con mayor preferencia de al menos 3 μm , también preferiblemente

de al menos 5 μm , con aún mayor preferencia de al menos 8 μm y sobre todo de al menos 10 μm . Por otra parte el límite superior del tamaño medio de partícula es preferiblemente de 50 μm como máximo, con mayor preferencia de 20 μm como máximo. El tamaño medio de partícula del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención es con particular preferencia de 8 hasta 20 μm como máximo.

5 El tetraóxido de trimanganeso tiene una estructura cristalina de espinela. Esta estructura cristalina muestra un modelo de difracción de rayos X similar al patrón de difracción de rayos X nº 24-734 del JCPDS.

10 El tetraóxido de trimanganeso está representado por la fórmula química Mn_3O_4 . Por tanto la proporción de oxígeno a manganeso en el tetraóxido de trimanganeso (es decir, oxígeno (O)/manganeso (Mn), designado en lo sucesivo como "x") es $x = 1,33$ hasta 1,34, y como tal es representado por la fórmula química $\text{MnO}_{1,33-1,34}$. No obstante, teniendo en cuenta que el tetraóxido de trimanganeso tiene la estructura cristalina antedicha, es decir, una estructura de espinela, en el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención x puede ser $x = 1,2$ hasta 1,4 (es decir, una fórmula química $\text{MnO}_{1,2-1,4}$, también $x = 1,25$ hasta 1,4 (es decir, una fórmula química $\text{MnO}_{1,25-1,4}$), incluso $x = 1,3$ hasta 1,4 (es decir, una fórmula química $\text{MnO}_{1,3-1,4}$).

A continuación se describe el proceso de producción del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.

20 Siempre que el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tenga los poros arriba descritos, su proceso de producción es opcional. Por ejemplo, el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se puede obtener con un proceso que incluye una etapa de cristalización de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, de manera que en dicha etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución alcalina para obtener una suspensión fina donde el tetraóxido de trimanganeso es cristalizado de modo que la concentración de tetraóxido de trimanganeso sólido cristalizado en la suspensión sea superior al 2% en peso y el tiempo medio de retención del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión sea como máximo de 10 horas (proceso designado en lo sucesivo como "método de alta concentración").

25 El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se puede obtener de otra manera, mediante un proceso que incluye una etapa de cristalización tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, mezclando la solución acuosa de sal de manganeso con una solución alcalina para obtener una suspensión fina donde el tetraóxido de trimanganeso es cristalizado de modo que la concentración de tetraóxido de trimanganeso sólido cristalizado en la suspensión sea como máximo del 2% en peso (designado en lo sucesivo como "método de baja concentración").

30 En la etapa de cristalización el tetraóxido de trimanganeso es cristalizado a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso. La cristalización de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, incluye una forma de ejecución en la cual no se genera en absoluto ninguna fase cristalina de hidróxido de manganeso y una forma de ejecución en la cual precipitan cristales finos de hidróxido de manganeso durante un breve espacio de tiempo y después se convierten en tetraóxido de trimanganeso antes de crecer como cristales planos hexagonales. Es decir, el proceso de producción de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se caracteriza porque en la etapa de cristalización no se forman cristales planos hexagonales de hidróxido de manganeso. Si forman o no cristales planos hexagonales de hidróxido de manganeso se puede juzgar observando la forma cristalina del tetraóxido de trimanganeso obtenido.

35 La etapa de cristalización no comprende una fase de precipitación de cristales de hidróxido de manganeso a partir de la solución acuosa de sal de manganeso en una región alcalina, ni de oxidación del hidróxido de manganeso con un agente oxidante (denominada en lo sucesivo etapa de oxidación). Es decir, en la etapa de cristalización el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, sin precipitación de hidróxido de manganeso en una región alcalina. Por tanto, en la etapa de cristalización del proceso de producción de tetraóxido de trimanganeso de la presente invención, el tetraóxido de trimanganeso se puede producir sin una etapa de oxidación.

40 En la etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina para obtener una suspensión en la cual cristaliza tetraóxido de trimanganeso. Por tanto el tetraóxido de trimanganeso se puede obtener sin cambiar la atmósfera de reacción en la etapa de cristalización. Así, en la etapa de cristalización el tetraóxido de trimanganeso se puede producir continuamente mezclando la solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina.

45 Como solución acuosa de sal de manganeso se puede usar al menos un miembro del grupo formado por sulfato de manganeso, cloruro de manganeso, nitrato de manganeso y acetato de manganeso, o metal de manganeso u óxido de manganeso o similar, disuelto en una solución ácida de p.ej. ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido acético.

50 La concentración de ion manganeso en la solución acuosa de sal de manganeso puede ser, por ejemplo, de al menos 1 mol/l.

65

La solución acuosa alcalina es una disolución acuosa de carácter alcalino que preferiblemente no tiene ninguna función complejante. La solución acuosa alcalina puede ser por ejemplo una disolución acuosa de hidróxido sódico o hidróxido potásico.

5 La concentración de la solución acuosa alcalina puede ser, por ejemplo, de al menos 0,1 mol/l.

En la etapa de cristalización, el método de mezclar la solución acuosa de manganeso con la solución acuosa alcalina es opcional, siempre que la concentración de sólidos de la suspensión resultante de la mezcla de ambas soluciones, en la cual cristaliza el tetraóxido de trimanganeso, esté dentro del intervalo de la presente invención.

10 Como método de mezclado cabe mencionar, por ejemplo, la adición de la solución acuosa alcalina a la solución acuosa de sal de manganeso, o la adición de la solución acuosa de sal de manganeso y de la solución acuosa alcalina a un disolvente tal como agua pura o a una suspensión. Para que la solución acuosa de sal de manganeso y la solución acuosa alcalina reaccionen de modo suficiente y uniforme es preferible un método de adición de la solución acuosa de sal de manganeso y de la solución acuosa alcalina a un disolvente.

15 En la etapa de cristalización por el método de baja concentración, la solución acuosa de sal de manganeso y la solución alcalina se mezclan para obtener una suspensión en la cual cristaliza tetraóxido de trimanganeso, y la concentración del contenido en sólidos del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión (en lo sucesivo indicada a veces simplemente como "concentración en sólidos") es como máximo del 2% en peso, preferiblemente del 1% en peso como máximo, de modo que el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se obtiene básicamente sin ninguna influencia del potencial de oxidación-reducción respecto al electrodo de hidrógeno estándar (indicado en lo sucesivo simplemente como "potencial de oxidación-reducción") y del tiempo medio de retención. Por tanto, las condiciones en las cuales se puede cristalizar el tetraóxido de trimanganeso son más amplias. Además, en la etapa de cristalización por el método de baja concentración la concentración en sólidos del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión es preferiblemente del 0,1% en peso como mínimo.

20 En la etapa de cristalización por el método de alta concentración, la solución acuosa de sal de manganeso y la solución alcalina se mezclan para obtener una suspensión en la cual cristaliza el tetraóxido de trimanganeso, y la concentración del contenido en sólidos del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión es superior al 2% en peso, preferiblemente de al menos un 3% en peso, con mayor preferencia de al menos un 5% en peso. El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se obtiene con mayor eficiencia cuando la concentración en sólidos está dentro de este intervalo y el tiempo medio de retención dentro del siguiente intervalo. Además, en la etapa de cristalización por el método de alta concentración la concentración en sólidos del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión es preferiblemente del 30% en peso como máximo.

30 Aquí la concentración en sólidos se determina por el peso del tetraóxido de trimanganeso contenido en la suspensión, donde el tetraóxido de trimanganeso se obtiene por cristalización al mezclar la solución acuosa de sal de manganeso y la solución alcalina, respecto al peso de la suspensión. Por ejemplo, la concentración en sólidos se puede medir por el método siguiente. Se recoge una parte de la suspensión reactiva que contiene el tetraóxido de trimanganeso durante la etapa de cristalización y se mide el peso de la suspensión reactiva recogida. Luego la suspensión se filtra, se lava con agua y se seca para obtener un polvo seco de tetraóxido de trimanganeso. Se mide el peso del polvo seco obtenido y la concentración en sólidos es el resultado de la fórmula siguiente.

35
$$\text{Concentración en sólidos (\% en peso)} = (\text{peso de polvo seco (g)}/\text{peso de suspensión reactiva (g)}) \times 100$$

40 En la etapa de cristalización el tiempo medio de retención durante el cual el tetraóxido de trimanganeso permanece en la suspensión reactiva (designado en lo sucesivo como "tiempo medio de retención") es preferiblemente de 1 hora como mínimo. Manteniendo el tiempo medio de retención dentro de este intervalo, es de esperar que se obtenga el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.

45 En el método de alta concentración, si el tiempo medio de retención es largo, el volumen de poros del tetraóxido de trimanganeso obtenible tiende a ser pequeño. Por consiguiente, en la etapa de cristalización por el método de alta concentración el tiempo medio de retención es como máximo de 10 horas, preferiblemente como máximo de 8 horas, con mayor preferencia como máximo de 6 horas, aún con mayor preferencia como máximo de 4 horas y sobre todo como máximo de 2,5 horas.

50 En cambio, en el método de baja concentración, cuanto más corto sea el tiempo medio de retención mayor será el rendimiento de tetraóxido de trimanganeso por unidad de tiempo y volumen. Por lo tanto, en la etapa de cristalización por el método de baja concentración el tiempo medio de retención es preferiblemente de 10 horas como máximo, con mayor preferencia de 8 horas como máximo, con especial preferencia de 2,5 horas como máximo.

55 El tiempo medio de retención es un promedio del tiempo durante el cual el tetraóxido de trimanganeso cristalizado de la solución acuosa de sal de manganeso permanece en la suspensión reactiva y, por ejemplo, un tiempo durante el cual el tetraóxido de trimanganeso cristaliza a la concentración deseada de sólidos se puede tomar como el tiempo medio de retención.

- 5 En la etapa de cristalización, el pH de la solución acuosa de sal de manganeso cuando cristaliza el tetraóxido de trimanganeso es preferiblemente el pH al cual apenas se forma hidróxido de manganeso, con mayor preferencia un pH de al menos 6 y como máximo 9, sobre todo de al menos 6,5 y como máximo 8. Es menos probable que se forme hidróxido de manganeso cuando el pH de la solución acuosa de sal de manganeso está dentro de este intervalo.
- 10 En la etapa de cristalización, el pH de la solución acuosa de sal de manganeso cuando cristaliza el tetraóxido de trimanganeso está dentro de este intervalo y además es preferible que el pH se mantenga constante. Mantener el pH constante significa que la variación de pH sea de $\pm 0,5$, preferiblemente de $\pm 0,3$, con mayor preferencia de $\pm 0,1$.
- 15 En la etapa de cristalización, si el potencial de oxidación-reducción al cristalizar el tetraóxido de trimanganeso es alto, es probable que se obtenga una fase única de tetraóxido de trimanganeso. Por consiguiente el potencial de oxidación-reducción en la etapa de cristalización es como máximo de 300 mV, también como máximo de 200 mV, con lo cual es más es probable que se obtenga un tetraóxido de trimanganeso de fase única.
- 20 En la etapa de cristalización por el método de alta concentración el potencial de oxidación-reducción es con preferencia de al menos 100 mV, con mayor preferencia de al menos 140 mV. Cuando el potencial de oxidación-reducción está dentro de este intervalo se obtiene el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención.
- 25 En la etapa de cristalización por el método de alta concentración el potencial de oxidación-reducción es con especial preferencia de 100 hasta 300 mV.
- 30 Por otro lado en la etapa de cristalización por el método de baja concentración se obtiene el tetraóxido de trimanganeso con un volumen de poros según la presente invención, aunque el potencial de oxidación-reducción sea bajo. Por lo tanto, en la etapa de cristalización por el método de baja concentración, el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se obtiene por ejemplo cuando el potencial de oxidación-reducción es de al menos -100 mV, también de al menos -50 mV, también de al menos 0 mV. En la etapa de cristalización por el método de baja concentración es en particular preferible que el potencial de oxidación-reducción sea de -100 mV hasta 200 mV.
- 35 Asimismo es preferible que el potencial de oxidación-reducción de la solución de sal de manganeso se mantenga constante dentro de dicho intervalo. Mantener constante el potencial de oxidación-reducción significa mantenerlo con una variación de ± 50 mV, preferiblemente de ± 30 mV, con mayor preferencia de ± 20 mV.
- 40 En la etapa de cristalización el tetraóxido de trimanganeso cristaliza preferiblemente a una temperatura de al menos 40°C, con mayor preferencia de al menos 50°C, también preferiblemente de al menos 60°C y preferiblemente como máximo 95°C, con mayor preferencia como máximo 90°C. Cuando la temperatura de la solución de sal de manganeso durante la cristalización está dentro de este intervalo no solo se acelera la cristalización del tetraóxido de trimanganeso, sino que además sus partículas tienden a tener un tamaño uniforme.
- 45 En la etapa de cristalización, ésta se lleva a cabo preferiblemente empleando un agente oxidante. El agente oxidante puede ser gaseoso, como por ejemplo un gas que contenga oxígeno, tal como el aire, o un agente oxidante líquido tal como el peróxido de hidrógeno. Desde el punto de vista industrial se prefiere usar un agente oxidante gaseoso, con mayor preferencia el aire.
- 50 La etapa de cristalización se realiza preferiblemente en ausencia de un agente complejante. Como agente complejante se entiende amoníaco, una sal amónica, hidrazina o EDTA, u otro que tenga la misma capacidad complejante.
- 55 Un agente complejante de este tipo influye en el comportamiento de la cristalización del tetraóxido de trimanganeso. Así, el tetraóxido de trimanganeso obtenido en presencia de un agente complejante tiende a tener unas características de poro diferentes de las del tetraóxido de trimanganeso obtenido mediante el proceso de la presente invención.
- 60 El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se puede emplear como material de partida de un óxido de manganeso y litio.
- 65 A continuación se describe un proceso para producir un óxido de manganeso y litio con el empleo del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de manganeso.
- El proceso para producir un óxido de manganeso y litio de la presente invención comprende una etapa de mezclado de dicho tetraóxido de trimanganeso con al menos litio o un compuesto de litio, y una etapa de calentamiento en la cual se somete la mezcla a tratamiento térmico.
- En la etapa de mezclado el método de mezcla puede ser opcional, pero preferiblemente se trata de una mezcla seca, en la cual es más probable evitar la fusión. Como método de mezclado en seco cabe indicar p.ej. una molienda con el uso de un mortero, que puede ser automático, o un método de mezclado por cizallamiento, usando p.ej. un granulador vertical.

En el método de mezclado, al combinar el tetraóxido de trimanganeso con un compuesto de litio se puede añadir otro compuesto metálico para mejorar los rendimientos del óxido de manganeso y litio como material catódico de baterías secundarias de litio. Este otro compuesto metálico contiene un metal distinto del manganeso y del litio como elemento constituyente. Por ejemplo, es un compuesto que incluye como elemento constituyente al menos un miembro del grupo formado por Al, Mg, Ni, Co, Cr, Ti y Zr.

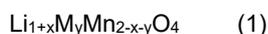
En la etapa de calentamiento el tratamiento térmico es opcional. Como método de tratamiento térmico cabe citar por ejemplo la cocción en una atmósfera oxidante, tal como en un gas oxidante o en aire, a una temperatura de 500°C como mínimo y de 900°C como máximo durante al menos 5 horas.

El óxido de manganeso y litio obtenido con el empleo del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de manganeso no experimenta prácticamente ninguna fusión. Por lo tanto el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención y un óxido de manganeso y litio obtenido con su uso como material de partida tienen básicamente el mismo tamaño medio de partícula. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula del óxido de manganeso y litio que se obtiene con el uso del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención como material de partida, respecto al tamaño medio de partícula del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención (en lo sucesivo "relación de tamaño de partícula") es como máximo de 1,5, preferiblemente como máximo de 1,2, con mayor preferencia como máximo de 1,15, sobre todo máximo de 1,1. Por otra parte, en la etapa de calentamiento el tetraóxido de trimanganeso se contrae en algunos casos y la relación de tamaño de partícula es como mínimo de 0,9, también como mínimo de 0,95.

Tras el tratamiento térmico, el óxido de manganeso y litio no experimenta prácticamente ninguna fusión, es decir, la llamada sinterización. Por tanto en el proceso de producción de un óxido de manganeso y litio de la presente invención no es esencial una etapa de molienda o pulverización.

Por otra parte, después del tratamiento térmico el óxido de manganeso y litio puede encontrarse en un estado en que las partículas estén físicamente en contacto unas con otras, es decir, en un llamado estado de aglomeración holgada. Cuando el óxido de manganeso y litio se utiliza como material catódico de baterías secundarias de litio, las partículas libremente aglomeradas se colapsan con facilidad. Por consiguiente el óxido de manganeso y litio puede encontrarse en un estado libremente aglomerado, pero en caso necesario se puede llevar a cabo una etapa de desintegración, tal como un cribado, tras la etapa de calentamiento.

La estructura del óxido de manganeso y litio es preferiblemente de espinela. El estructura del óxido de manganeso y litio está representada por la siguiente fórmula química (1):



En la anterior fórmula (1) M es al menos un elemento metálico elegido del grupo formado por elementos diferentes de Li, Mn y O, y x e y satisfacen respectivamente 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 cualquiera. Por ejemplo, puede ser hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, yoduro de litio, nitrato de litio, oxalato de litio o un alquil-litio. Un compuesto preferido de litio puede ser, por ejemplo, al menos un integrante del grupo formado por hidróxido de litio, óxido de litio y carbonato de litio.

El material de óxido de manganeso y litio obtenido con el uso del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención se puede emplear como material catódico activo de una batería secundaria de iones litio.

EJEMPLOS

La presente invención se describe seguidamente haciendo referencia a ejemplos concretos. No obstante la presente invención no está limitada en absoluto a tales ejemplos concretos.

(Volumen de poros)

Para medir este volumen se utilizó un porosímetro de mercurio disponible en el comercio (marca comercial: AUTO PORE IV, fabricado por MICRO METRICS). El volumen de poros de la muestra se midió en un intervalo de presiones comprendido entre la presión atmosférica y 414 MPa. El rango de diámetros de poro que pueden medirse dentro de este intervalo de presiones es de 0,003 μm como mínimo y 400 μm como máximo.

(Tamaño medio de partícula)

Para medir el tamaño medio de partícula se utilizó un aparato de medición de tamaños de partícula disponible en el comercio (marca comercial: MICROTRAC HRA 9320-X100, fabricado por Nikkiso Co., Ltd.). La muestra se dispersó

en agua pura y después se le añadió solución amoniacal acuosa para ajustar el pH a 8,5, a fin de disponer de una medible. Esta solución se sometió a una dispersión ultrasónica durante 3 minutos y luego se midió el tamaño medio de partícula.

5 (Área superficial específica BET)

El área superficial específica BET se midió por adsorción de nitrógeno según un método BET de punto único, usando un aparato de medición de área superficial específica disponible en el comercio (marca comercial: FLOW SORB III, fabricado por MICRO METRICS). Antes de la medición del área superficial específica BET, la muestra se calentó en una corriente de aire a 150°C durante 40 minutos para desairearla.

(Densidad aparente)

15 La densidad aparente se midió según la norma JIS R1628 y se registró como tal.

(Densidad compactada)

Se compactó 1 g de la muestra en un molde de 13 mm de diámetro y se prensó a 1 t/cm² para obtener un producto moldeado. La densidad obtenida como el resultado de dividir el peso de dicho producto moldeado por su volumen se tomó como la densidad compactada.

(Medición de la difracción de rayos X)

25 Se midió la fase cristalina de una muestra por difracción de rayos X. Para la medición se usó un aparato convencional de difracción de rayos X. La medición se efectuó con radiación CuK α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) como fuente de luz, con una etapa de barrido como modo de medición, a 0,04° por segundo durante un tiempo de medición de 3 segundos, en un intervalo 2θ de 5° hasta 80°.

30 La fase cristalina de la muestra se identificó comparando el patrón de difracción de rayos X de la muestra con el patrón de difracción de rayos X n° 24-734 del JCPDS, que se tomó como el patrón de difracción de rayos X del tetraóxido de trimanganeso con estructura de espinela, y con el patrón de difracción de rayos X n° 35-782 del JCPDS, que se tomó como el patrón de difracción de rayos X del manganato de litio.

(Medición de la concentración en sólidos)

35 La concentración en sólidos se midió durante la reacción de cristalización del modo siguiente. Durante la reacción de cristalización se recogió una parte de la suspensión reactiva que contenía óxido de manganeso. Se midió el peso de la suspensión reactiva recogida y luego ésta se filtró, se lavó con agua y se secó a 110°C para obtener un polvo seco de óxido de manganeso. Se midió el peso del polvo seco obtenido y se calculó la concentración en sólidos mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración en sólidos (\% en peso)} = (\text{peso de polvo seco (g)}/\text{peso de suspensión reactiva (g)}) \times 100$$

45 EJEMPLO 1

(Producción de tetraóxido de trimanganeso)

50 Se agitó agua pura a 80°C con burbujeo de aire, de modo que el potencial de oxidación-reducción fuera de 200 mV. Se añadió continuamente una solución acuosa de 2 mol/l de sulfato de manganeso y una solución acuosa de 2,8 mol/l de hidróxido sódico para cristalizar óxido de manganeso y obtener una suspensión reactiva con una concentración en sólidos del 5,4% en peso.

55 La solución acuosa de hidróxido sódico se añadió adecuadamente a la suspensión reactiva para que el pH de ésta fuera igual a 7.

60 Al mismo tiempo que la adición de la acuosa de sulfato de manganeso y de la acuosa de sulfato de hidróxido sódico a la suspensión reactiva, y manteniendo la concentración en sólidos, se extrajo una cantidad de suspensión reactiva igual a la cantidad de las soluciones añadidas y se llevó a cabo la cristalización durante 4 horas. Por consiguiente la cristalización se realizó con un tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión igual a 4 horas. Luego la suspensión reactiva se filtró, se lavó y se secó para obtener óxido de manganeso.

65 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($\text{MnO}_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

5 El tetraóxido de trimanganeso obtenido se mezcló en seco con carbonato de litio en un mortero, en una relación molar de $2\text{Li}/\text{Mn} = 1,16$ para obtener una mezcla. La mezcla resultante se horneó a 850°C durante 6 horas para obtener un óxido de manganeso y litio.

La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de $8,215 \text{ \AA}$.

10 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 1 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO 2

15 (Producción de tetraóxido de trimanganeso)

Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de 0 mV , el pH de la suspensión reactiva fue de 8, la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico fue de $0,25 \text{ mol/l}$, la concentración en sólidos de la suspensión reactiva fue del $0,9\%$ en peso y el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de $2,25$ horas.

20 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($\text{MnO}_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

25 (Producción de manganato de litio)

Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

30 La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de $8,220 \text{ \AA}$.

35 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 2 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO 3

40 (Producción de tetraóxido de trimanganeso)

Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de 8 horas.

45 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($\text{MnO}_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso. La densidad aparente del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 3 fue de $1,4 \text{ g/cm}^3$.

50 (Producción de manganato de litio)

Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

55 La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de $8,218 \text{ \AA}$.

Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 3 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

60 EJEMPLO 4

(Producción de tetraóxido de trimanganeso)

65 Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de 100 mV , la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico fue de $0,25 \text{ mol/l}$, la

concentración en sólidos de la suspensión fue del 0,9% en peso y el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de 2,25 horas.

5 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

10 Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,218 Å.

15 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 4 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO 5

20 (Producción de tetraóxido de trimanganeso)

25 Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de -50 mV, el pH de la suspensión reactiva fue de 8,5, la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico fue de 0,25 mol/l, la concentración en sólidos de la suspensión reactiva fue del 0,9% en peso y el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de 2,25 horas.

30 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

35 Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,217 Å.

40 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 5 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO 6

45 (Producción de tetraóxido de trimanganeso)

50 Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de 140 mV, el pH de la suspensión reactiva fue de 7,4, la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico fue de 0,13 mol/l, la concentración en sólidos de la suspensión reactiva fue del 3,4% en peso y el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de 4 horas.

55 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

60 Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,215 Å.

65 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 6 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO 7

(Producción de tetraóxido de trimanganeso)

5 Se agitó agua pura a 90°C con burbujeo de aire, de modo que el potencial de oxidación-reducción fuera de 200 mV. Se añadió continuamente una solución acuosa de 2 mol/l de sulfato de manganeso y una solución acuosa de 2,5 mol/l de hidróxido sódico para cristalizar óxido de manganeso y obtener una suspensión reactiva con una concentración en sólidos del 2,2% en peso.

10 Cuando la concentración en sólidos alcanzó el 2,2% en peso se paró la adición de la solución acuosa de sulfato de manganeso y de la solución acuosa de sulfato de hidróxido sódico, y se mantuvo la concentración en sólidos. Se siguió agitando durante 6 horas y por tanto el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión reactiva fue de 6 horas. Luego la suspensión reactiva se filtró, se lavó y se secó para obtener óxido de manganeso.

15 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

20 Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

25 La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,216 Å.

Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 7 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

30 EJEMPLO 8

(Producción de tetraóxido de trimanganeso)

35 Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 7, con la excepción de que la temperatura del agua pura fue de 80°C y el potencial de oxidación-reducción fue de 150 mV.

40 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

45 Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,219 Å.

50 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 8 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO 9

(Producción de tetraóxido de trimanganeso)

55 Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 7, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de 200 mV.

60 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso.

(Producción de manganato de litio)

65 Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,216 Å.

5 Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo 9 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

10 (Producción de tetraóxido de trimanganeso)

Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de 100 mV y el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de 18 horas.

15 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso. La densidad aparente del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo comparativo 1 fue de $1,77 \text{ g/cm}^3$.

20 (Producción de manganato de litio)

Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

25 La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,216 Å.

Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo comparativo 1 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

30

EJEMPLO COMPARATIVO 2

(Producción de tetraóxido de trimanganeso)

35 Se obtuvo un óxido de manganeso del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que el potencial de oxidación-reducción fue de 180 mV y el tiempo medio de retención del óxido de manganeso en la suspensión fue de 18 horas.

40 La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido tenía una estructura de espinela. Además el grado de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso fue de $x = 1,33$ ($MnO_{1,33}$). A partir de estos resultados se confirmó que el óxido de manganeso obtenido tenía una fase única de tetraóxido de trimanganeso. La densidad aparente del tetraóxido de trimanganeso en el ejemplo comparativo 2 fue de $1,77 \text{ g/cm}^3$.

45 (Producción de manganato de litio)

Se obtuvo un óxido de manganeso y litio del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido.

50 La fase cristalina del óxido de manganeso y litio obtenido tenía una fase única de manganato de litio y la constante de red fue de 8,216 Å.

Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso del ejemplo comparativo 2 figuran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación del manganato de litio en la tabla 2.

55

[Tabla 1]

	Volumen de poros (ml/g)				Volumen total de poros (ml/g)	Tamaño de poro más frecuente (µm)	Área superficial específica BET (m ² /g)	Tamaño medio de partícula (µm)
	Poros de 2 µm de diámetro como máximo	Poros de menos de 0,3 µm de diámetro	Poros de 0,3 hasta 2 µm de diámetro	Poros de 0,5 hasta 1 µm de diámetro				
Ejemplo 1	0,214	0,007	0,207	0,062	0,687	2,54	3,5	9,1
Ejemplo 2	0,250	0,004	0,246	0,094	0,768	4,02	2,9	14,0
Ejemplo 3	0,228	0,015	0,213	0,116	0,528	3,68	3,2	15,7
Ejemplo 4	0,092	0,006	0,273	0,070	1,015	3,73	4,2	16,3
Ejemplo 5	0,212	0,011	0,389	0,156	0,816	2,04	8,4	12,1
Ejemplo 6	0,094	0,008	0,112	0,043	0,391	3,51	3,4	11,8
Ejemplo 7	0,092	0,007	0,254	0,066	0,980	3,22	4,4	9,6
Ejemplo 8	0,091	0,014	0,251	0,059	1,033	3,05	5,1	9,7
Ejemplo 9	0,126	0,011	0,282	0,090	0,776	2,48	6,0	10,7
Ejemplo comparativo 1	0,041	0,005	0,093	0,028	0,472	3,22	1,5	10,2
Ejemplo comparativo 2	0,037	0,003	0,096	0,026	0,430	4,13	1,6	13,6

De estos ejemplos del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención, el volumen de los poros con diámetros de poros de 0,3 hasta 2 μm fue de al menos 0,1 ml/g o también de al menos 0,2 ml/g. Además, el volumen de los poros del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención que tienen los diámetros antedichos era independiente en gran medida del tamaño medio de partícula de al menos 9 μm , de al menos 10 μm o de al menos 15 μm . Por otra parte, el tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tendía a tener una baja capacidad de llenado para una densidad aparente de 1,4 g/cm^3 como máximo, en comparación con el tetraóxido de trimanganeso de cada uno de los ejemplos comparativos.

Asimismo se confirmó que podía obtenerse un tetraóxido de trimanganeso de fase única mediante el método de baja concentración, incluso cristalizándolo con un potencial de oxidación-reducción de la suspensión de al menos -50 mV.

[Tabla 2]

	Tamaño medio de partícula (μm)	Densidad aparente (g/cm^3)	Densidad compactada (g/cm^3)
Ejemplo 1	10,2	1,8	2,7
Ejemplo 2	14,2	1,6	2,6
Ejemplo 3	16,0	1,7	2,7
Ejemplo 4	17,3	1,3	2,7
Ejemplo 5	13,3	1,6	2,7
Ejemplo 6	13,4	1,9	2,8
Ejemplo 7	9,7	1,3	2,4
Ejemplo 8	10,2	1,3	2,4
Ejemplo 9	11,8	1,3	2,5
Ejemplo comparativo 1	19,4	1,8	2,6
Ejemplo comparativo 2	24,2	1,9	2,8

El manganato de litio obtenido a partir del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención tenía una densidad de al menos 1,3 g/cm^3 . Sin embargo la densidad compactada de la prensa llegó al menos hasta 2,4 g/cm^3 y como máximo a 2,8 g/cm^3 , y su capacidad de llenado resultó igual a la del tetraóxido de trimanganeso de cada uno de los ejemplos comparativos, que era excelente. En la tabla 3 se muestran las relaciones de tamaño de partícula de los ejemplos y de los ejemplos comparativos.

[Tabla 3]

	Tamaño medio de partícula (μm) del tetraóxido de trimanganeso	Tamaño medio de partícula (μm) del manganato de litio	Relación de tamaño de partícula
Ejemplo 1	9,1	10,2	1,12
Ejemplo 2	14,0	14,2	1,01
Ejemplo 3	15,7	16,0	1,02
Ejemplo 4	16,3	17,3	1,06
Ejemplo 5	12,1	13,3	1,10
Ejemplo 6	11,8	13,4	1,14
Ejemplo 7	9,6	9,7	1,01
Ejemplo 8	9,7	10,2	1,05
Ejemplo 9	10,7	11,8	1,10
Ejemplo comparativo 1	10,2	19,4	1,90
Ejemplo comparativo 2	13,6	24,2	1,78

En la tabla 3 se ve que la relación de tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso de la presente invención fue como máximo de 1,5 o como máximo de 1,2, y se confirmó que no se produjo ninguna fusión durante la cocción. Por otra parte, el tetraóxido de trimanganeso de cada uno de los ejemplos comparativos, que era excelente en cuanto a la capacidad de relleno, experimentó fusión durante la cocción, y la relación de tamaño de partícula fue al menos de 1,4 o al menos de 1,7, y el tamaño de partícula del manganato de litio duplicó casi el del tetraóxido de trimanganeso.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

El tetraóxido de trimanganeso de la presente invención sirve para producir un óxido de manganeso y litio a bajo coste.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tetraóxido de trimanganeso **caracterizado porque** el volumen de poros cuyo diámetro está comprendido entre 0,3 y 2 μm es de al menos 0,2 ml/g.
2. El tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 1, cuyo volumen de poros de diámetro comprendido entre 0,5 y 1 μm es de al menos 0,03 ml/g.
- 10 3. El tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 1 y 2, cuyo tamaño de poro más frecuente varía entre 2 y 4,5 μm .
4. El tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya área superficial específica varía entre 2,5 y 9 m^2/g .
- 15 5. El tetraóxido de trimanganeso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuyo tamaño medio de partícula varía entre 8 y 20 μm .
- 20 6. Un proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el cual comprende una etapa de cristalización de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, de modo que en la etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina, con el fin de obtener una suspensión en la cual se cristaliza el tetraóxido de trimanganeso de modo que la concentración en sólidos del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión sea superior al 2% en peso y el tiempo medio de retención del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión de 10 horas como máximo.
- 25 7. El proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 6, de modo que en la etapa de cristalización el potencial de oxidación-reducción varía entre 100 y 300 mV.
- 30 8. Un proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el cual comprende una etapa de cristalización de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución acuosa de sal de manganeso, no mediante hidróxido de manganeso, de modo que en la etapa de cristalización se mezcla la solución acuosa de sal de manganeso con una solución acuosa alcalina, con el fin de obtener una suspensión en la cual se cristaliza el tetraóxido de trimanganeso de modo que la concentración en sólidos del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión sea como máximo del 2% en peso.
- 35 9. El proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 8, cristalizando el tetraóxido de trimanganeso de modo que el tiempo medio de retención del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión sea como máximo de 10 horas.
- 40 10. El proceso para producir el tetraóxido de trimanganeso según la reivindicación 8 o 9, de modo que en la etapa de cristalización el potencial de oxidación-reducción varía entre -100 y 200 mV.
- 45 11. Un proceso para producir un óxido de manganeso y litio, que comprende una etapa de mezcla del tetraóxido de trimanganeso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con al menos litio o un compuesto de litio, y una etapa de calentamiento, sometiendo la mezcla a un tratamiento térmico.

Fig. 1

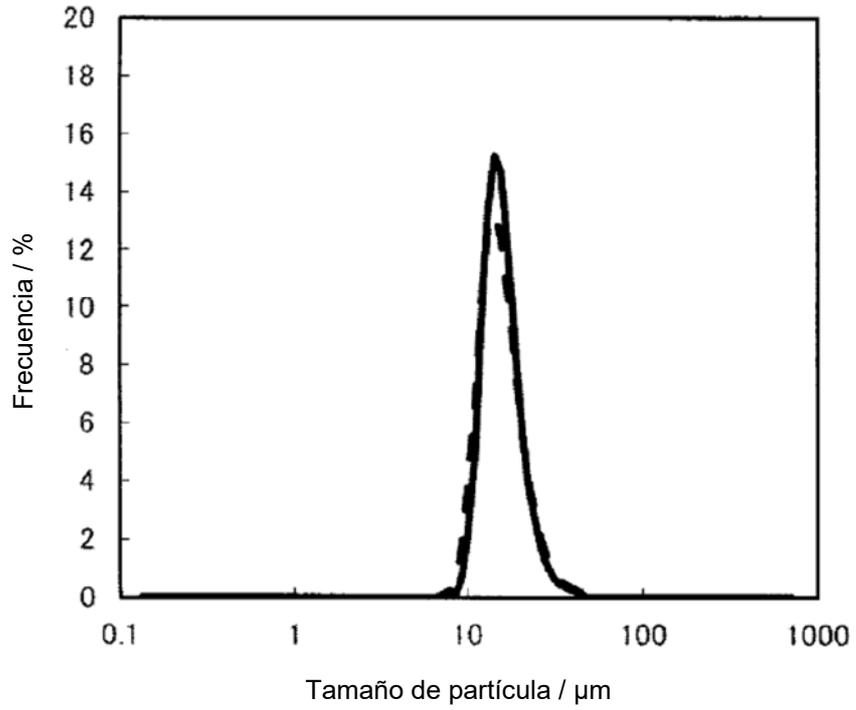


Fig. 2

