

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 946**

51 Int. Cl.:

C01G 45/02 (2006.01)

C01G 45/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2011** **PCT/JP2011/072881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012** **WO12046735**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2011** **E 11830667 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 2626330**

54 Título: **Óxido de manganeso y método para producir el mismo, y método para producir óxido de compuesto de litio manganeso usando el mismo**

30 Prioridad:

25.02.2011 JP 2011040518

20.12.2010 JP 2010283790

06.10.2010 JP 2010226885

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

16.05.2019

73 Titular/es:

TOSOH CORPORATION (100.0%)

4560 Kaisei-cho

Shunan-shi, Yamaguchi 746-8501, JP

72 Inventor/es:

IWATA, EIICHI;

SUZUKI, NAOTO y

YAMASHITA, MIKI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 712 946 T3

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

DESCRIPCIÓN

Óxido de manganeso y método para producir el mismo, y método para producir óxido de compuesto de litio manganeso usando el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere al óxido de manganeso y a un método para producirlo, y a un método para producir un óxido de compuesto de litio manganeso que lo utiliza. El óxido de compuesto de litio manganeso se puede usar como un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

Técnica antecedente

Existe una demanda de compuestos de manganeso que pueden servir como materiales de partida para la obtención de óxidos de compuestos de manganeso y litio adecuados como materiales de electrodo positivos para baterías secundarias de litio. Dichos compuestos de manganeso incluyen óxidos de manganeso, como el dióxido de manganeso obtenido por métodos electrolíticos (dióxido de manganeso electrolítico, MnO_2) y trióxido de dimanganeso (Mn_2O_3), tetraóxido de trimanganeso (Mn_3O_4) y oxihidróxido de manganeso (MnOOH) obtenido por métodos de síntesis química.

De estos óxidos de manganeso, el tetraóxido de trimanganeso y el trióxido de dimanganeso tienen una alta densidad teórica calculada a partir de sus estructuras cristalinas. Por lo tanto, el tetraóxido de trimanganeso y el trióxido de dimanganeso tienen altas propiedades de empaque, y se han convertido en un tema de enfoque como materiales de partida de manganeso para obtener óxido de compuesto de litio manganeso con un excelente rendimiento celular.

En el caso del tetraóxido de trimanganeso, se ha descrito un método para obtener el tetraóxido de trimanganeso mediante la generación de hidróxido de manganeso a partir de una solución de manganeso bajo una atmósfera alcalina que contiene amoníaco, y luego oxidar la solución (ver PTL 1, por ejemplo). Otro método que se ha informado es uno en el que el ion manganeso, el amoníaco y el peróxido de hidrógeno se combinan en una solución alcalina acuosa para obtener tetraóxido de trimanganeso (ver PTL 2, por ejemplo).

El trióxido de dimanganeso obtenido calentando dióxido de manganeso electrolítico a alta temperatura es el más comúnmente usado en la industria, como material de partida para el óxido de compuesto de litio manganeso (ver PTL 3-6). También se ha reportado el uso de trióxido de dimanganeso obtenido por calentamiento a alta temperatura de carbonato de manganeso mientras se ajusta la concentración de oxígeno durante la cocción (PTL 7-8), y el trióxido de dimanganeso obtenido al disparar tetraóxido de trimanganeso con una superficie específica BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a 80 (PTL 9), como materiales de partida para los óxidos de compuestos de manganeso y litio.

Lista de citas

Literatura de patentes

[PTL 1] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. 2001-114521

[PTL 2] Publicación de patente japonesa No. 3505132

[PTL 3] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada HEI No. 10-275613

[PTL 4] Solicitud de patente japonesa no examinada No. de publicación 2003-119029

[PTL 5] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. 2003-081638

[PTL 6] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. 2008-156162

[PTL 7] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. 2000-281351

[PTL 8] Japonés Publicación de solicitud de patente no examinada No. 2008-066028

[PTL 9] Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa No. 2001-002422

El documento JP2001261343 (A) se refiere a partículas súper finas de tetraóxido de trimanganeso que se caracterizan por tener un tamaño de partícula promedio de $\leq 100 \text{ nm}$, un tamaño de partícula máximo de $\leq 150 \text{ nm}$ y una distribución de tamaño de partículas marcada con una desviación estándar relativa de $\leq 50\%$.

Resumen de la invención

Problema técnico

El óxido de manganeso convencional ha tenido una reactividad insuficiente con los compuestos de litio, o también una baja densidad de empaque. Como resultado, los óxidos compuestos de litio manganeso obtenidos utilizando tales materiales de partida han exhibido un desempeño celular inadecuado, es decir, una capacidad de velocidad y un rendimiento del ciclo inadecuados. En consecuencia, existe una demanda de un material de partida de manganeso que pueda producir óxidos compuestos de litio manganeso con un excelente rendimiento celular.

Un objeto de la invención es proporcionar un óxido de manganeso que pueda producir un óxido de compuesto de litio manganeso que sea superior como material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, el óxido de manganeso tiene una alta propiedad de empaque y también una estructura de poros que es muy reactiva con compuestos de litio. Otro objeto de la invención es proporcionar un método para producir tal óxido de manganeso y un método para producir óxido de compuesto de litio manganeso usando el óxido de manganeso.

Solución al problema

Los presentes inventores han llevado a cabo una investigación muy diligente sobre el óxido de manganeso para ser utilizado como material de partida para el óxido de compuesto de litio manganeso como un material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio. Como resultado, se encontró que el óxido de manganeso no solo tiene una densidad de empaque, sino también una estructura de poros controlada, o en otras palabras, el óxido de manganeso que tiene una alta densidad de empaque y una distribución de poros específica, es particularmente adecuado como material de partida para el óxido de compuesto de litio manganeso.

Además, se encontró que el óxido de manganeso obtenido por oxidación directa a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua, sin pasar por una etapa de cristal de hidróxido de manganeso tiene una alta densidad de compactación y una distribución de poros altamente homogénea.

Específicamente, de acuerdo con un aspecto, la invención proporciona óxido de manganeso que tiene una fracción de volumen de poro no mayor al 20% para poros con diámetros de 10 μm o más, medidos por porosimetría de mercurio, una densidad de compactación de 1.6 g/cm^3 o mayor y un tamaño de partícula medio de 1-50 μm . Debido a que dicho óxido de manganeso tiene una proporción menor de poros grandes que en la técnica anterior, el progreso de la reacción con los compuestos de litio no varía, y por lo tanto se obtiene un producto de reacción con una composición homogénea y una estructura fina. Además, la propiedad de embalaje satisfactoria permite obtener un electrodo positivo de alta densidad. Por lo tanto, es posible obtener un óxido de compuesto de litio manganeso con un excelente rendimiento celular.

El óxido de manganeso de la invención tiene preferiblemente una relación de área de poros no superior al 15%, para poros con diámetros de hasta 0.1 μm , medidos por porosimetría de mercurio. Esto reduce la variación en el tamaño de los poros y puede producir un producto de reacción con una excelente homogeneidad de la estructura fina. El uso de tal producto de reacción puede mejorar aún más el rendimiento de la célula.

El diámetro de modo del óxido de manganeso de la invención es preferiblemente de 10 μm o mayor. El contenido de Na es preferiblemente no mayor que 300 ppm en peso. Además, el área de superficie específica BET es preferiblemente no mayor que 5 m^2/g .

El óxido de manganeso de la invención contiene preferiblemente tetraóxido de trimanganeso o trióxido de dimanganeso o ambos. Esto permitirá obtener óxido de compuesto de litio manganeso con un rendimiento celular aún más excelente.

De acuerdo con otro aspecto, la invención proporciona un método para producir óxido de manganeso en el que el óxido de manganeso mencionado anteriormente se obtiene a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua, el método para producir óxido de manganeso tiene una etapa de cristalización en la que el óxido de manganeso se obtiene cristalizando tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua, sin conversión a través de hidróxido de manganeso, en el que en la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de la solución de sal de manganeso soluble en agua en cualquiera de las condiciones (1) o (2); (1) mantener un pH constante de la solución de sal soluble en agua y satisfacer el pH de 6 a 9; (2) manteniendo un pH constante de la solución de sal soluble en agua y un potencial constante de oxidación reducción mientras se satisface el pH de 6 a 9.

De acuerdo con este método de producción, es posible producir fácilmente óxido de manganeso que tiene una proporción menor de poros grandes que en la técnica anterior, y una excelente propiedad de empaque. Debido a que el óxido de manganeso no presenta variaciones en el progreso de la reacción con los compuestos de litio, es posible obtener un producto de reacción con una composición homogénea y una estructura fina. Por lo tanto, es posible producir un óxido de compuesto de litio manganeso con un excelente rendimiento celular.

En el método para producir óxido de manganeso de acuerdo con la invención, preferiblemente en la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua en condiciones que satisfacen uno o ambos un pH de 6 a 9 y un potencial de oxidación-reducción de 0 a 300 mV. Además, más preferiblemente, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza mientras se mantiene constante el potencial de oxidación-reducción o el pH o ambos.

Aquí, "mantener un pH constante" significa que el pH se mantiene dentro de un intervalo de ± 0.5 desde el valor central. El pH se mantiene más preferiblemente dentro de un intervalo de ± 0.3 desde el valor central, e incluso más preferiblemente se mantiene dentro de un intervalo de ± 0.1 desde el valor central. Además, "mantener un potencial constante de oxidación-reducción" significa que el potencial de oxidación-reducción se mantiene dentro de un intervalo de ± 50 mV desde el valor central. El potencial de oxidación-reducción se mantiene preferiblemente dentro de un intervalo de ± 30 mV desde el valor central, e incluso más preferiblemente se mantiene dentro de un intervalo de ± 20 mV desde el valor central.

En la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza preferiblemente con la temperatura de la solución de sal de manganeso soluble en agua a 40 °C o más. También en la etapa de cristalización, se prefiere soplar un gas que contiene oxígeno en la solución de sal de manganeso soluble en agua.

El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con la invención también puede tener una etapa de cocción en la que el tetraóxido de trimanganeso se somete a cocción después de la etapa de cristalización. En la etapa de cocción, preferiblemente el tetraóxido de trimanganeso se dispara a 530 °C a 940 °C. Esto puede producir trióxido de dimanganeso con una propiedad de empaque más excelente y una composición suficientemente uniforme y una estructura fina.

De acuerdo con todavía otro aspecto, la invención proporciona un método para producir óxido de compuesto de litio manganeso, que tiene una etapa de mezcla en la que se mezclan el óxido de manganeso y el compuesto de litio, y una etapa de calentamiento en la que se lleva a cabo un tratamiento térmico.

Dado que el óxido de manganeso que tiene las características descritas anteriormente se usa en este método para producir óxido de compuesto de litio manganeso, es posible obtener fácilmente óxido de compuesto de litio manganeso con un excelente rendimiento de la celda, cuando se utiliza como material de electrodo positivo para una batería secundaria de litio.

En la etapa de mezcla, preferiblemente un compuesto de metal heterogéneo que contiene un elemento metálico diferente de manganeso o litio como elemento constituyente, se mezcla con el óxido de manganeso y el compuesto de litio.

Efectos ventajosos de la invención

El óxido de manganeso de la invención tiene una alta densidad de empaque (densidad de compactación) y una excelente reactividad con compuestos de litio. En consecuencia, el óxido de manganeso de la invención se puede usar adecuadamente como material de partida (precursor) para la producción de óxido de compuesto de litio manganeso con excelentes rendimientos de la batería secundaria de litio, y especialmente el rendimiento del ciclo y la capacidad de velocidad.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-1.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-1.

La Fig. 3 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-1.

La Fig. 4 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-2.

La Fig. 5 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-2.

La Fig. 6 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-2.

La figura 7 es una micrografía electrónica de barrido (2.000 aumentos) del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-2.

5 La Fig. 8 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-3.

La Fig. 9 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-3.

10 La Fig. 10 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-3.

La Fig. 11 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-4.

15 La Fig. 12 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-4.

20 La Fig. 13 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-4.

La Fig. 14 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-5.

25 La Fig. 15 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-5.

La Fig. 16 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-5.

30 La Fig. 17 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-6.

35 La Fig. 18 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-6.

La Fig. 19 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-6.

40 La Fig. 20 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-7.

La Fig. 21 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-7.

45 La Fig. 22 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-7.

La Fig. 23 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-8.

50 La Fig. 24 es una gráfica que muestra el tamaño de los poros y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-8.

55 La Fig. 25 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-8.

La Fig. 26 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-9.

60 La Fig. 27 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-9.

65 La Fig. 28 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-9.

La Fig. 29 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-10.

5 La Fig. 30 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-10.

La Fig. 31 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-10.

10 La Fig. 32 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 1-1.

La Fig. 33 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 1-1.

15 La Fig. 34 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 1-1.

20 La Fig. 35 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-2.

La Fig. 36 es un gráfico que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-2.

25 La Fig. 37 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-2.

La Fig. 38 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 1-3.

30 La Fig. 39 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-3.

35 La Fig. 40 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-3.

La Fig. 41 es una micrografía electrónica de barrido (10.000 aumentos) del producto obtenido secando la suspensión de reacción antes de la adición de peróxido de hidrógeno en el Ejemplo Comparativo 1-3.

40 La Fig. 42 es una micrografía electrónica de barrido (10.000 aumentos) del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-3.

La Fig. 43 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-4.

45 La Fig. 44 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-4.

50 La Fig. 45 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-4.

La Fig. 46 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-5.

55 La Fig. 47 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-5.

La Fig. 48 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-5.

60 La Fig. 49 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-6.

65 La Fig. 50 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-6.

- La Fig. 51 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-6.
- 5 La Fig. 52 es un diagrama esquemático que muestra la estructura en sección transversal de una batería secundaria de litio fabricada para los ejemplos.
- La Fig. 53 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-1.
- 10 La Fig. 54 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-1.
- La Fig. 55 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-1.
- 15 La Fig. 56 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-2.
- La Fig. 57 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-2.
- 20 La Fig. 58 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-2.
- La Fig. 59 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-3.
- 25 La Fig. 60 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-3.
- 30 La Fig. 61 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 2-3.
- La Fig. 62 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-1.
- 35 La Fig. 63 es un gráfico que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-1.
- La Fig. 64 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-1.
- 40 La Fig. 65 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-2.
- 45 La Fig. 66 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-2.
- La Fig. 67 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-2.
- 50 La Fig. 68 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 2-3.
- La Fig. 69 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 2-3.
- 55 La Fig. 70 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 2-3.
- 60 La Fig. 71 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-4.
- La Fig. 72 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-4.
- 65

La Fig. 73 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-4.

La Fig. 74 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-5.

La Fig. 75 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del volumen de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-5.

La Fig. 76 es una gráfica que muestra el tamaño de poro y la distribución del área de poros del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-5.

Descripción de las realizaciones

Ahora se explicarán realizaciones preferidas de la invención.

[Óxido de manganeso]

El óxido de manganeso de esta realización tiene una fracción de volumen de poros no mayor al 20% para los poros con diámetros de 10 μm o más, medida por porosimetría de mercurio, y una densidad de compactación de 1.6 g/cm^3 o mayor. La densidad de compactación del óxido de manganeso es preferiblemente 1.8 g/cm^3 o mayor, más preferiblemente 1.9 g/cm^3 o mayor y aún más preferiblemente 2.0 g/cm^3 o mayor. Si la densidad de compactación es inferior a 1.6 g/cm^3 , la propiedad de empaque del óxido de manganeso será baja. Por lo tanto, se reducirá la propiedad de embalaje del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido de dicho óxido de manganeso.

El óxido de manganeso tiende a tener una propiedad de empaque más alta con una mayor densidad de compactación. Sin embargo, la densidad de compactación del óxido de manganeso es preferiblemente no mayor que 2.6 g/cm^3 , más preferiblemente no mayor que 2.5 g/cm^3 , aún más preferiblemente no mayor que 2.4 g/cm^3 , aún más preferiblemente menos de 2.4 g/cm^3 , y lo más preferiblemente no mayor que 2.2 g/cm^3 . En este intervalo, será posible obtener una alta densidad de empaque mientras se mantiene una alta reactividad con litio.

La "densidad de compactación", como se usa en el presente documento, es la densidad aparente del polvo obtenido al golpear el recipiente en condiciones constantes. Por lo tanto, difiere de la densidad de la prensa, que es la densidad del polvo en un estado moldeado a presión a presión constante en un recipiente lleno con el polvo. La densidad de compactación se puede medir mediante el método indicado en los ejemplos a continuación.

El óxido de manganeso de esta realización tiene una fracción de volumen de poros no mayor al 20% para poros con diámetros de 10 μm o más, medidos por porosimetría de mercurio. Con una fracción de volumen de poros superior al 20% para los poros con diámetros de 10 μm o más, medida por porosimetría de mercurio, la reactividad con compuestos de litio no es uniforme. En consecuencia, el óxido de compuesto de litio manganeso obtenido usando óxido de manganeso con una fracción de volumen de poro tan alto como material de partida, reduce el rendimiento de la batería secundaria, y especialmente el rendimiento del ciclo y la capacidad de velocidad.

La fracción de volumen de poros de los poros con diámetros de 10 μm o más, medida por porosimetría de mercurio, es preferiblemente del 15%, y más preferiblemente no superior al 10%. Una fracción de poro inferior de poros con diámetros de 10 μm o más tiende a dar como resultado una reactividad más uniforme con los compuestos de litio. Por lo tanto, un óxido de compuesto de litio manganeso obtenido utilizando dicho óxido de manganeso como material de partida también tiene una mayor homogeneidad en términos de composición, estructura y tamaño. Por otro lado, no hay una restricción particular en el límite inferior para la fracción de volumen de poro de poros con diámetros de 10 μm o más.

El término "fracción de volumen de poros", como se usa en este documento, es la fracción del volumen total de poros que tienen diámetros dentro de un intervalo prescrito (por ejemplo, poros con diámetros de 10 μm o más), con respecto al volumen total de todos Los poros en el óxido de manganeso. La distribución del diámetro y el volumen de los poros se pueden medir con un porosímetro disponible comercialmente utilizando porosimetría de mercurio.

El óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente una relación de área de poros no superior al 15%, para poros con diámetros de hasta 0.1 μm , medidos por porosimetría de mercurio. Si están presentes numerosos poros finos con diámetros de 0.1 μm y más pequeños, la reactividad entre el óxido de manganeso y el compuesto de litio tenderá a ser no uniforme. La relación del área de poros de los poros con diámetros de hasta 0.1 μm , medida por porosimetría de mercurio, es preferiblemente no mayor que 15%, más preferiblemente no mayor que 10% e incluso más preferiblemente no mayor que 5%.

El dióxido de manganeso electrolítico obtenido en condiciones normales tiende a tener una alta proporción de poros con un diámetro de hasta 0.1 μm , medido por porosimetría de mercurio. Con el dióxido de manganeso electrolítico,

por ejemplo, la relación del área de poros de los poros con diámetros de hasta 0.1 μm , medida por porosimetría de mercurio, puede exceder el 80%.

El óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente una relación de área de poros no superior al 5%, para poros con diámetros de hasta 0.05 μm , medidos por porosimetría de mercurio. Similar a los poros con diámetros de 0.1 μm o más, si hay numerosos poros finos con diámetros de 0.05 μm y más pequeños, la reactividad con los compuestos de litio tenderá a ser no uniforme. La relación del área de poros de los poros con diámetros de hasta 0.05 μm medidos por porosimetría de mercurio es preferiblemente no mayor que 5% y más preferiblemente no mayor que 1%.

El término "relación de área de poros", como se usa en este documento, es la fracción del área total de poros que tienen diámetros dentro de un intervalo prescrito (por ejemplo, poros con diámetros de hasta 0.1 μm), con respecto al área total de todos Los poros en el óxido de manganeso. La distribución del diámetro y el volumen de los poros se pueden medir con un porosímetro comercialmente disponible mediante porosimetría de mercurio, como se mencionó anteriormente.

El óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente una distribución de tamaño de partícula aguda, desde el punto de vista de obtener una reactividad más uniforme con compuestos de litio.

El tamaño de partícula medio del óxido de manganeso de esta realización es de 1 a 50 μm y más preferiblemente de 5 a 30 μm .

El diámetro de modo del óxido de manganeso de esta realización es preferiblemente mayor que 5 μm , más preferiblemente mayor que 10 μm , incluso más preferiblemente 13 μm o mayor, especialmente preferiblemente 15 μm o mayor, y lo más preferiblemente 20 μm o mayor. Si el diámetro del modo es mayor que 10 μm , su uso como material de partida para obtener un óxido de compuesto de litio manganeso tenderá a dar como resultado propiedades de empaque altas y especialmente la densidad de compactación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

El límite superior para el diámetro de modo del óxido de manganeso es preferiblemente no mayor que 30 μm y más preferiblemente no mayor que 25 μm . Si el diámetro del modo no es superior a 30 μm , y el óxido de manganeso se utiliza como material de partida para un óxido de compuesto de litio manganeso, el rendimiento de la celda del óxido de compuesto de litio manganeso, y especialmente el rendimiento del ciclo de carga-descarga y la capacidad de velocidad. Tenderá a ser incluso más alto.

El diámetro del modo es el tamaño de partícula de las partículas con la mayor fracción de volumen, y se puede utilizar como un índice del tamaño de partícula medio.

El óxido de manganeso de esta realización, además de tener un diámetro de modo dentro del intervalo mencionado anteriormente, también tiene preferiblemente poros con un diámetro uniforme en el intervalo de tamaño de partícula no mayor que el diámetro de modo (poros con una distribución baja). Por ejemplo, cuando el diámetro del modo es de 10 a 50 μm , preferiblemente los diámetros de los poros principales se distribuyen en un intervalo de 1 a 10 μm , y de manera uniforme. La distribución de los diámetros de los poros también es preferiblemente uniforme.

El área de superficie específica BET del óxido de manganeso de esta realización es preferiblemente no mayor que 5 m^2/g , más preferiblemente no mayor que 2 m^2/g , incluso más preferiblemente no mayor que 1 m^2/g , especialmente preferiblemente no mayor que 0.8 y más preferiblemente no mayor que 0.6 m^2/g . Si la superficie específica de BET no es superior a 5 m^2/g , la reacción con compuestos de litio se producirá de una manera más uniforme. Un área de superficie específica BET más pequeña tenderá a dar como resultado una reacción más uniforme con los compuestos de litio. El área de superficie específica de BET es preferiblemente de 0.1 o más, más preferiblemente de 0.2 o más e incluso más preferiblemente de 0.3 o más. Si el área de superficie específica BET está dentro de este intervalo, la reacción entre el óxido de manganeso y el compuesto de litio tenderá a ser aún más uniforme.

El óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente bajas impurezas metálicas, y especialmente metales alcalinos tales como Na, metales alcalinotérreos tales como Ca y Mg y metales de transición tales como Fe.

El contenido de Na del óxido de manganeso de esta realización es preferiblemente no mayor que 300 ppm en peso, más preferiblemente no mayor que 250 ppm en peso, aún más preferiblemente no mayor que 200 ppm en peso, especialmente más preferiblemente no mayor que 150 ppm en peso y lo más preferiblemente 100 ppm en peso. Si el contenido de Na del óxido de manganeso no es superior a 300 ppm en peso, el contenido de Na del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido al utilizarlo como material de partida también será bajo. Por lo tanto, el rendimiento de la celda de una batería secundaria de litio que la emplea como material activo de electrodo positivo, y especialmente el rendimiento del ciclo de carga y descarga, tenderá a ser mayor. Desde este punto de vista, el contenido de Na es preferiblemente lo más bajo posible. Sin embargo, incluso si el óxido de manganeso contiene Na a 20 ppm en peso o más, no tendrá prácticamente ningún efecto cuando se use como material de partida para un óxido de compuesto de litio manganeso.

Desde el punto de vista de aumentar el rendimiento del ciclo de carga y descarga, el óxido de manganeso de esta realización tiene un contenido de Ca de preferiblemente no mayor que 300 ppm en peso, más preferiblemente no mayor que 100 ppm en peso, aún más preferiblemente no mayor que 60 ppm en peso, y lo más preferiblemente no más de 30 ppm en peso. El contenido de Ca es preferiblemente lo más bajo posible. Sin embargo, incluso si el óxido de manganeso contiene Ca a 5 ppm en peso o más, no tendrá prácticamente ningún efecto cuando se use como material de partida para un óxido de compuesto de litio manganeso.

Desde el punto de vista de aumentar el rendimiento del ciclo de carga y descarga, el óxido de manganeso de esta realización tiene un contenido de Mg de preferiblemente no mayor que 200 ppm en peso, más preferiblemente no mayor que 100 ppm en peso, aún más preferiblemente no mayor que 50 ppm en peso, y lo más preferiblemente no más de 30 ppm en peso. El contenido de Mg es preferiblemente lo más bajo posible. Sin embargo, incluso si el óxido de manganeso contiene Mg a 1 ppm en peso o más, no tendrá prácticamente ningún efecto cuando se use como material de partida para un óxido de compuesto de litio manganeso.

Desde el punto de vista de un mayor rendimiento del ciclo de carga y descarga, el óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente un bajo contenido de impurezas metálicas, y especialmente un bajo contenido de hierro (Fe). Por lo tanto, el óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente un contenido de hierro no mayor que 15 ppm en peso, más preferiblemente no mayor que 10 ppm en peso e incluso más preferiblemente no mayor que 5 ppm en peso.

Desde el punto de vista de un mayor rendimiento del ciclo de carga y descarga, el óxido de manganeso de esta realización tiene preferiblemente un bajo contenido de impurezas de sales metálicas, y especialmente un bajo contenido de grupos sulfato (SO_4^{2-}). El contenido de grupos sulfato del óxido de manganeso es preferiblemente no mayor que 1% en peso, más preferiblemente no mayor que 0.7% en peso e incluso más preferiblemente no mayor que 0.5% en peso.

Como se mencionó anteriormente, la razón para el excelente desempeño del óxido de manganeso de esta realización como material de partida para el óxido de compuesto de litio manganeso puede ser no solo la alta propiedad de empaque, sino también la uniformidad de reactividad con los compuestos de litio, debido al bajo número de poros grandes con diámetros de 10 μm o más. Además, si el número de poros finos con diámetros de 0.1 μm y menores en el óxido de manganeso es bajo, la reactividad entre el óxido de manganeso y los compuestos de litio tenderá a ser incluso más uniforme.

El óxido de manganeso de esta realización contiene preferiblemente uno o ambos tetraóxido de trimanganeso y trióxido de dimanganeso. El tetraóxido de trimanganeso y el trióxido de dimanganeso tienen una alta densidad teórica. Por lo tanto, al incluir uno o ambos de estos óxidos de manganeso, el polvo tenderá a tener una alta densidad de empaque.

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

La fórmula química para el tetraóxido de trimanganeso es Mn_3O_4 . Cuando el tetraóxido de trimanganeso está representado por MnO_x , por lo tanto, la relación x del elemento de manganeso y el elemento de oxígeno es de 1.33-1.34. Sin embargo, cuando el óxido de manganeso de esta realización es tetraóxido de trimanganeso, la proporción x de manganeso y oxígeno en el tetraóxido de trimanganeso no se limita a 1.33-1.34. El tetraóxido de trimanganeso de esta realización tiene la estructura cristalina mencionada anteriormente y puede ser óxido de manganeso donde $x = 1.20$ -1.40 cuando se representa como MnO_x . El valor de x es preferiblemente 1.25-1.40 y más preferiblemente 1.30-1.40.

La estructura cristalina del trióxido de dimanganeso, por otro lado, es preferiblemente tetragonal. Esta estructura cristalina muestra el mismo patrón de difracción de rayos X que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No.41-1442 (trioxido de α -dimanganeso).

La fórmula química general para el trióxido de dimanganeso es Mn_2O_3 . Cuando el trióxido de dimanganeso está representado por MnO_x , por lo tanto, la proporción x de manganeso y oxígeno es 1.5. Sin embargo, cuando el óxido de manganeso de esta realización es trióxido de dimanganeso, la proporción x de manganeso y oxígeno en el trióxido de dimanganeso no se limita a 1.5. El trióxido de dimanganeso de esta realización tiene la estructura cristalina mencionada anteriormente y puede ser óxido de manganeso donde $x = 1.45$ -1.55 cuando se representa como MnO_x . El valor de x es preferiblemente 1.48-1.53.

[Método para producir óxido de manganeso]

Ahora se describirá un método para producir óxido de manganeso de acuerdo con esta realización. El óxido de manganeso convencional no ha tenido una propiedad de empaque o estructura de poros suficientemente controlada. Es decir, el óxido de manganeso convencional no tiene una alta propiedad de empaquetamiento similar al óxido de

manganeso de esta realización, y su distribución de poros no se ha controlado. Dicho control de la estructura de poros se ha hecho posible primero controlando la formación de cristales de óxido de manganeso.

El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con esta realización tiene una etapa de cristalización, en la cual el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua sin convertirse en hidróxido de manganeso. En la etapa de cristalización es posible producir tetraóxido de trimanganeso.

En esta etapa, es decir, en la etapa de cristalizar tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua sin conversión a hidróxido de manganeso, es posible producir óxido de manganeso a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua en el intervalo alcalino, sin depositar cristales de hidróxido de manganeso. Específicamente, el método para producir óxido de manganeso de acuerdo con esta realización no tiene la etapa de depositar cristales de hidróxido de manganeso de la solución de sal de manganeso soluble en agua en el intervalo alcalino y oxidar el hidróxido de manganeso con un agente oxidante. En otras palabras, el método de producción de esta realización permite la producción de óxido de manganeso sin tal paso.

En la etapa de cristalización del método para producir óxido de manganeso de acuerdo con esta realización, el pH de la solución de sal de manganeso soluble en agua se ajusta a un pH 6 a 9 que inhibe la generación de hidróxido de manganeso y se mantiene constante. Esto puede oxidar directamente el ion manganeso en la solución soluble en agua, lo que permite la cristalización del tetraóxido de trimanganeso.

El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con esta realización incluye un modo en el que no se produce absolutamente ninguna fase de cristal de hidróxido de manganeso en la etapa de cristalización.

Un método convencional para producir tetraóxido de trimanganeso primero produce hidróxido de manganeso a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua, y luego realiza un tratamiento oxidante del hidróxido de manganeso para generar tetraóxido de trimanganeso. Este método de producción no produce tetraóxido de trimanganeso con una alta propiedad de empaque y una distribución de poros como se especifica en la presente solicitud. La razón de esto es la baja densidad teórica del óxido de manganeso laminar derivado del hidróxido de manganeso.

Las densidades teóricas de los compuestos de manganeso son 3.3 g/cm^3 para el hidróxido de manganeso ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), 3.8 g/cm^3 para el oxihidróxido de manganeso ($\beta\text{-MnOOH}$) con una estructura laminar obtenida por oxidación de hidróxido de manganeso y 3.7 g/cm^3 para birnesita ($\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que es un compuesto de manganeso con una estructura laminar formada por oxidación de oxihidróxido de manganeso.

Las densidades teóricas de estos compuestos de manganeso son, por lo tanto, inferiores a 4.8 g/cm^3 , la densidad teórica del tetraóxido de trimanganeso. En consecuencia, el tetraóxido de trimanganeso obtenido a través de estos compuestos de manganeso se ve afectado por la densidad teórica del precursor del compuesto de manganeso laminar, y presumiblemente así tiene una densidad reducida.

En el método de producción de la invención, el pH de la solución o suspensión de sal de manganeso soluble en agua utilizada para la cristalización del tetraóxido de trimanganeso es preferiblemente un pH que inhibe la generación de hidróxido de manganeso. Por lo tanto, la solución de sal de manganeso soluble en agua tiene más preferiblemente un pH débilmente ácido a débilmente alcalino.

Específicamente, el pH está preferiblemente entre 6 y 9, y más preferiblemente el pH está entre 6.5 y 8.5. El valor central del pH está más preferiblemente dentro de este intervalo. Al ajustar el pH de la solución o suspensión de sal de manganeso soluble en agua dentro de este intervalo, se inhibirá la generación de hidróxido de manganeso.

El pH de la solución o suspensión de sal de manganeso soluble en agua está preferiblemente dentro del intervalo mencionado anteriormente durante la etapa de cristalización. La variación en el pH de la solución o suspensión espesa de sal de manganeso soluble en agua durante la etapa de cristalización es preferiblemente mínima. Específicamente, el pH se mantiene preferiblemente dentro de ± 0.5 del valor central, más preferiblemente dentro de ± 0.3 del valor central, e incluso más preferiblemente dentro de ± 0.1 del valor central.

En la etapa de cristalización del método de producción de esta realización, el potencial de oxidación-reducción de la solución de sal de manganeso soluble en agua es preferiblemente de 0 a 300 mV y más preferiblemente de 30 a 150 mV. Al ajustar el potencial de oxidación-reducción de la solución de sal de manganeso soluble en agua dentro de este intervalo, se inhibirá la generación de hidróxido de manganeso. En particular, limitar el potencial de oxidación-reducción de la solución de sal de manganeso soluble en agua a no más de 300 mV inhibirá la producción secundaria de $\gamma\text{-MnOOH}$ (densidad teórica: 4.3 g/cm^3) que forma de partículas tipo aguja, y tenderá a aumentar la propiedad de empaquetamiento del tetraóxido de trimanganeso obtenido.

El potencial de oxidación-reducción de la solución o suspensión de sal de manganeso soluble en agua está preferiblemente dentro del intervalo mencionado anteriormente durante la etapa de cristalización. La variación en el potencial de oxidación-reducción de la solución o suspensión de sal de manganeso soluble en agua durante la etapa

de cristalización es preferiblemente mínima. Específicamente, el potencial de oxidación-reducción se mantiene preferiblemente dentro de ± 50 mV del valor central, más preferiblemente dentro de ± 30 mV del valor central, e incluso más preferiblemente dentro de ± 20 mV del valor central.

Al mantener el pH, el potencial de oxidación-reducción o ambos dentro de los intervalos antes mencionados y al mismo tiempo limitar el intervalo de variación del pH, el potencial de oxidación-reducción o ambos en la etapa de cristalización, es posible obtener tetraóxido de trimanganeso con una partícula suficientemente uniforme. Tamaño y distribución de poros. El tetraóxido de trimanganeso obtenido de esta manera tiene una alta propiedad de empaquetamiento de partículas y una reactividad suficientemente uniforme con los compuestos de litio.

La solución de sal de manganeso soluble en agua que se utilizará para el método de producción de esta realización puede ser una solución soluble en agua de sulfato de manganeso, cloruro de manganeso, nitrato de manganeso y acetato de manganeso. También se puede usar adecuadamente manganeso metálico, óxido de manganeso o similares disueltos en una solución ácida soluble en agua de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido acético.

No hay límite para la concentración de la solución de sal de manganeso soluble en agua, pero es preferible que sea al menos 1 mol/l. Con una concentración de solución de sal de manganeso soluble en agua de al menos 1 mol/l, será posible obtener de manera eficiente tetraóxido de trimanganeso.

Cuando se debe ajustar el pH de la solución de sal de manganeso soluble en agua, se prefiere utilizar una solución soluble en agua alcalina ("solución acuosa alcalina"). No hay restricción en el tipo de solución alcalina acuosa, y los ejemplos incluyen soluciones de hidróxido de sodio acuoso e hidróxido de potasio.

Tampoco hay restricción en la concentración de la solución alcalina acuosa. Sin embargo, desde el punto de vista de la eficiencia de reacción, la concentración de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de la solución alcalina acuosa es preferiblemente al menos 1 mol/l.

En la etapa de cristalización del método de producción de esta realización, la temperatura de la solución de sal de manganeso soluble en agua es preferiblemente de 40 °C o más, más preferiblemente de 60 °C a 95 °C e incluso más preferiblemente de 70 °C a 80 °C. Al limitar la temperatura de la solución de sal de manganeso soluble en agua dentro de este intervalo para la cristalización, la cristalización del tetraóxido de trimanganeso se llevará a cabo y el tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso tenderá hacia la uniformidad.

En la etapa de cristalización del método de producción de esta realización, la cristalización se lleva a cabo preferiblemente usando un agente oxidante. No hay restricciones particulares sobre el tipo de agente oxidante, y los ejemplos incluyen gases que contienen oxígeno (incluido el aire) y peróxido de hidrógeno. Se usa preferiblemente un gas que contiene oxígeno como agente oxidante. Más preferiblemente, se sopla un gas que contiene oxígeno en la solución de sal de manganeso soluble en agua para la cristalización. Esto facilitará una cristalización más uniforme del tetraóxido de trimanganeso.

La solución de sal de manganeso soluble en agua y la solución alcalina acuosa se mezclan preferiblemente en la etapa de cristalización del método de producción de esta realización. Esto permitirá la cristalización continua en dirección del tetraóxido de trimanganeso a partir de la solución de sal de manganeso soluble en agua. En el método de producción convencional, el hidróxido de manganeso se produjo primero bajo una atmósfera de nitrógeno, y luego se generó tetraóxido de trimanganeso en una atmósfera oxidante de oxígeno, aire o similares. En tal método de producción, es necesario cambiar la atmósfera de reacción para obtener tetraóxido de trimanganeso. Por lo tanto, no ha sido posible producir continuamente tetraóxido de trimanganeso. Sin embargo, en el método de producción de esta realización, se emplea un método de cristalización directa de tetraóxido de trimanganeso a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua, y por lo tanto no es necesario ningún cambio en la atmósfera de reacción durante el proceso. Por consiguiente, el tetraóxido de trimanganeso se puede producir de manera continua mezclando la solución de sal de manganeso soluble en agua y la solución alcalina acuosa.

El método de mezclar la solución de sal de manganeso soluble en agua y la solución alcalina acuosa no está particularmente restringido, siempre que ambos puedan mezclarse uniformemente. El método de mezcla puede ser un método para agregar y mezclar la solución alcalina acuosa con la solución de sal de manganeso soluble en agua, o un método para agregar la solución de sal de manganeso soluble en agua y la solución alcalina acuosa a agua purificada y mezclarlos. Desde el punto de vista de una reacción suficiente y uniforme entre la solución de sal de manganeso soluble en agua y la solución alcalina acuosa, el método de mezcla es preferiblemente un método para agregar la solución de sal de manganeso soluble en agua y la solución alcalina acuosa al agua purificada y mezclarlos. En este método de mezcla, el índice de fluidez de la solución de sal de manganeso soluble en agua agregada y la solución alcalina acuosa puede controlarse para permitir un control fácil de la velocidad de cristalización del tetraóxido de trimanganeso. Una velocidad de cristalización más lenta aumentará el tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso, tendiendo a aumentar la densidad de compactación.

En el método de producción de esta realización, el tiempo promedio de residencia de las partículas de tetraóxido de trimanganeso cristalizadas en la suspensión después de la reacción de cristalización (en adelante denominada "suspensión de reacción") (el tiempo se denominará "tiempo de residencia promedio"), es preferiblemente 1 hora o más y más preferiblemente 3 horas o más. Si el tiempo de residencia promedio es de al menos 1 hora, el crecimiento de la partícula de tetraóxido de trimanganeso tenderá a continuar, y la densidad de compactación del tetraóxido de trimanganeso obtenido tenderá a aumentar. Un tiempo de residencia promedio largo tenderá a promover el crecimiento de partículas de las partículas de tetraóxido de trimanganeso. En consideración a la eficiencia de crecimiento de partículas y la eficiencia de producción, el tiempo de residencia promedio es preferiblemente no mayor que 30 horas y más preferiblemente no mayor que 20 horas.

En la etapa de cristalización del método de producción de esta realización, la cristalización se lleva a cabo preferiblemente sin la presencia de un agente complejo. Un agente complejo, para los fines de la presente especificación descriptiva, es un compuesto tal como amoníaco, sal de amonio, hidrazina, EDTA, o un compuesto que tiene un poder de complejación similar.

Estos agentes complejos afectan el comportamiento de cristalización del tetraóxido de trimanganeso. Por lo tanto, el tetraóxido de trimanganeso obtenido en presencia de un agente complejo tenderá a tener una distribución de poros diferente a la del tetraóxido de trimanganeso obtenido sin usar un agente complejo, incluso si tienen la misma propiedad de empaquetamiento (densidad de compactación). El tetraóxido de trimanganeso obtenido en presencia de un agente complejo también tiende a tener una distribución de poros diferente del tetraóxido de trimanganeso de la invención. Incluso si la distribución de poros es la misma que la del tetraóxido de trimanganeso de la invención, la propiedad de empaquetamiento tenderá a ser menor.

El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con esta realización puede incluir una etapa de cocción en la que se obtiene trióxido de dimanganeso mediante la combustión de tetraóxido de trimanganeso que tiene un tamaño de poro controlado como se explicó anteriormente. Específicamente, es posible obtener trióxido de dimanganeso al someter a cocción tetraóxido de trimanganeso con una fracción de volumen de poros no mayor al 20% para poros con diámetros de 10 μm o más, medidos por porosimetría de mercurio, y una densidad de compactación de 1.6 g/cm^3 o mayor.

La densidad de compactación del tetraóxido de trimanganeso en el óxido de manganeso de esta realización es 1.6 g/cm^3 o mayor, preferiblemente 1.8 g/cm^3 o mayor y más preferiblemente 1.9 g/cm^3 o mayor. Aunque se prefiere una mayor densidad de toma, preferiblemente no es mayor que 2.5 g/cm^3 , más preferiblemente no mayor que 2.4 g/cm^3 , aún más preferiblemente menor que 2.4 g/cm^3 , y la mayoría preferiblemente no mayor que 2.2 g/cm^3 . Dicho tetraóxido de trimanganeso tiene una alta propiedad de embalaje.

El tetraóxido de trimanganeso tiene una fracción de volumen de poros de poros con diámetros de 10 μm o más, medido por porosimetría de mercurio, no mayor que 20%, preferiblemente no mayor que 15% y más preferiblemente no mayor que 10%.

El tetraóxido de trimanganeso tiene una proporción de poros con un diámetro de hasta 0.1 μm , medida por porosimetría de mercurio, preferiblemente no mayor que 15%, más preferiblemente no mayor que 10%, aún más preferiblemente no mayor que 5% y la mayoría Preferiblemente no mayor al 3%.

El tetraóxido de trimanganeso de esta realización tiene preferiblemente el tamaño de partícula medio descrito anteriormente, y también tiene preferiblemente una uniformidad de poros con tamaños no mayores que el diámetro del modo de tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso (una distribución baja). Por ejemplo, cuando el diámetro del modo es de 10 a 50 μm , preferiblemente los diámetros de los poros principales se distribuyen en un intervalo de 1 a 10 μm . Los diámetros de los poros son preferentemente uniformes.

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

Siempre que el tetraóxido de trimanganeso de esta realización tenga la estructura cristalina mencionada anteriormente, puede ser óxido de manganeso donde $x = 1.20\text{-}1.40$ cuando se representa como MnO_x . El tetraóxido de trimanganeso es preferiblemente uno en el que $x = 1.25\text{-}1.40$, y más preferiblemente $x = 1.30\text{-}1.40$.

El área de superficie específica BET del tetraóxido de trimanganeso es preferiblemente no mayor que 5 m^2/g y más preferiblemente no mayor que 2 m^2/g . El límite inferior para el área de superficie específica BET es preferiblemente 0.1 m^2/g , más preferiblemente 0.5 m^2/g e incluso más preferiblemente 1 m^2/g .

El método para producir dicho tetraóxido de trimanganeso es un método en el que el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua sin conversión en hidróxido de manganeso.

Es decir, en este método de producción, el tetraóxido de trimanganeso se produce sin la etapa de depositar cristales de hidróxido de manganeso de la solución de sal de manganeso soluble en agua y oxidar el hidróxido de manganeso con un agente oxidante. En este método de producción, el pH de la solución de sal de manganeso soluble en agua es un pH que inhibe la generación de hidróxido de manganeso, y el ion de manganeso en la solución soluble en agua se oxida directamente para generar tetraóxido de trimanganeso por cristalización.

El óxido de manganeso de esta realización puede contener trióxido de dimanganeso. El trióxido de dimanganeso se puede obtener al disparar tetraóxido de trimanganeso con las propiedades físicas descritas anteriormente.

La temperatura de cocción del tetraóxido de trimanganeso es preferiblemente de 530 °C a 940 °C, más preferiblemente de 600 °C a 900 °C e incluso más preferiblemente de 600 °C a 800 °C. Si la temperatura de cocción es de 530 °C o más, será fácil obtener una monofase de trióxido de dimanganeso. Si la temperatura de cocción no es superior a 940 °C, será posible inhibir la agregación entre las partículas, y la propiedad de empaquetamiento, y especialmente la densidad de compactación, del trióxido de dimanganeso obtenido tenderá a aumentar.

El tiempo de cocción diferirá según la temperatura de cocción, y puede ser de 1 a 10 horas y preferiblemente de 3 a 8 horas, por ejemplo. La atmósfera de cocción utilizada puede ser aire, oxígeno o similares, prefiriéndose el aire por conveniencia.

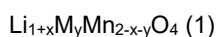
El óxido de manganeso de esta realización se puede usar adecuadamente como material de partida para el óxido de compuesto de litio manganeso. El óxido de manganeso puede mezclarse con un compuesto de litio y tratarse térmicamente, para obtener un óxido de compuesto de litio manganeso con una alta propiedad de empaque y una excelente uniformidad de composición y estructura fina.

(Método para producir óxido de compuesto de litio manganeso)

El método para producir óxido de compuesto de litio manganeso de acuerdo con esta realización, tiene una etapa de mezcla en la que el óxido de manganeso se mezcla con uno o ambos compuestos de litio y litio, y una etapa de calentamiento en la que se lleva a cabo un tratamiento térmico.

Cuando el óxido de manganeso se mezcla con el compuesto de litio en la etapa de mezcla, también se puede agregar un compuesto de metal diferente para mejorar la propiedad del material del electrodo positivo secundario de litio del óxido de compuesto de litio manganeso. El compuesto de metal diferente tiene un elemento metálico diferente de manganeso y litio, como elemento constituyente. Por ejemplo, es un compuesto que contiene uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, Ni, Co, Cr, Ti y Zr como elementos constituyentes. Se obtiene un efecto similar incluso cuando se agregan tales compuestos metálicos diferentes.

La estructura cristalina del óxido de compuesto de litio manganeso es preferiblemente una estructura de espinela. Un óxido de compuesto de litio manganeso se representa mediante la siguiente fórmula química (1).



En la fórmula (1), M representa al menos un elemento metálico seleccionado entre elementos distintos de Li, Mn y O, y x e y satisfacen las siguientes desigualdades (2) y (3).

$$0 \leq x \leq 0.33 \quad (2)$$

$$0 \leq y \leq 1.0 \quad (3)$$

El compuesto de litio utilizado puede ser de cualquier tipo. Los ejemplos de compuestos de litio incluyen hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, yoduro de litio, nitrato de litio, oxalato de litio y alquilios. Ejemplos de compuestos de litio preferidos son hidróxido de litio, óxido de litio y carbonato de litio.

Las realizaciones preferidas de la invención se describieron anteriormente, pero la invención no se limita a estas realizaciones.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con ejemplos concretos, con el entendimiento de que la invención no está limitada por estos ejemplos. Las evaluaciones hechas en los ejemplos y ejemplos comparativos fueron las siguientes.

[Método de evaluación para el óxido de manganeso]

(Medición de la distribución de poros)

La distribución de poros de la muestra se determinó por porosimetría de mercurio. La medición de la distribución de poros se llevó a cabo utilizando un Poresizer 9510 (nombre comercial) de Micromeritics, Japón, en un intervalo de presión desde la presión atmosférica hasta 414 MPa. El intervalo de diámetros de poro que se puede medir en este intervalo de presión es de 0.003 a 400 μm .

Se determinó la proporción del volumen de poros con diámetros de hasta 10 μm con respecto al volumen acumulado de poros obtenido mediante la medición de la distribución de poros. Esta proporción se registró como la fracción de volumen de poro para diámetros de hasta 10 μm . La fracción de volumen de poro para diámetros de hasta 2 μm se determinó de la misma manera. Se determinó el área de poros con diámetros de hasta 0.1 μm con respecto al área de poros acumulada obtenida mediante la medición de la distribución de poros. Esta proporción se registró como la relación de área de poro para diámetros de hasta 0.1 μm . La relación de área de poro para diámetros de hasta 0.05 μm se determinó de la misma manera. La muestra se dejó reposar a 100 °C para el secado, como pretratamiento para la medición de la distribución de poros.

(Densidad de compactación)

Un cilindro graduado de 10 ml se llenó con 5 g de muestra, y la densidad después de golpetear 200 veces se registró como la densidad de compactación.

(Tamaño medio de partículas)

El diámetro del modo se midió como el tamaño de partícula medio de la muestra. Se usó un MICROTRAC HRA 9320-X100 (nombre comercial de NIKKISO CO., LTD.) Para la medición del diámetro del modo. La muestra antes de la medición se dispersó en agua purificada para preparar una solución de medición, y se añadió agua de amoníaco para ajustar el pH a 8,5. La solución de medición se sometió luego a una dispersión ultrasónica durante 3 minutos, y se midió el diámetro del modo.

(Área de superficie específica BET)

El área de superficie específica de BET de la muestra se midió por adsorción de nitrógeno en el método BET de punto único. La muestra utilizada para la medición del área de superficie específica de BET se sometió a un tratamiento de desaireación por calentamiento a 150 °C durante 40 minutos, antes de la medición del área de superficie específica de BET.

(Medición de difracción de rayos X)

La fase cristalina de la muestra se midió por difracción de rayos X.

La medición se realizó con un aparato de difracción de rayos X común. Los rayos $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405$ angstrom) se utilizaron como fuente de línea. El modo de medición fue la exploración por pasos, y las condiciones de exploración fueron de 0.04 ° por segundo, un tiempo de medición de 3 segundos y un intervalo de medición de 5 ° a 80 °C como 2θ .

(Análisis de la composición química)

La muestra se disolvió en una solución acuosa mixta de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, y los contenidos de Na, Mg, Ca, Li, SO_4^{2-} y Mn se midieron por ICP.

[Producción de óxido de manganeso]

(Ejemplo 1-1)

En un tanque de reacción con un volumen interno de 1 l, se colocaron 500 ml de agua purificada. El agua purificada se calentó mientras se agitaba y se calentaba a reflujo a 80 °C. El potencial de oxidación-reducción del agua purificada calentada a 80 °C fue de 150 mV. La solución de inicio especificada a continuación se mezcló con el agua purificada mientras soplaba oxígeno hasta un potencial de oxidación reducción de 100 ± 20 mV. Esto cristalizó el tetraóxido de trimanganeso, para obtener una suspensión de reacción con tetraóxido de trimanganeso dispersado en el disolvente.

Las soluciones de partida utilizadas fueron una solución de sal de manganeso soluble en agua y una solución alcalina acuosa para el ajuste del pH. La solución de sal de manganeso soluble en agua utilizada fue una solución acuosa de sulfato de manganeso de 2 mol/l, y la solución alcalina acuosa utilizada fue una solución de hidróxido de sodio acuoso de 2 mol/l.

La solución acuosa de sulfato de manganeso se añadió continuamente al agua purificada en el tanque de reacción con un índice de fluidez constante. Por separado, la solución acuosa de hidróxido de sodio se añadió al agua purificada según corresponda hasta que el pH de la suspensión de reacción fue constante a 6.5.

Quando el volumen de la suspensión de reacción alcanzó 1 l, se inició la eliminación de la suspensión de reacción del tanque de reacción. La eliminación de la suspensión de reacción continuó hasta que el volumen de eliminación de la suspensión de reacción fue equivalente a la cantidad de solución de partida añadida. Como resultado, el tiempo de residencia promedio del tetraóxido de trimanganeso en la suspensión de reacción en el tanque de reacción fue de 20 horas. El tiempo desde el suministro inicial de las soluciones de partida hasta el tanque de reacción hasta la interrupción del suministro fue de 120 horas.

La suspensión de reacción eliminada durante 100 a 120 horas después de la mezcla inicial de las soluciones de partida se recogió, se filtró y se enjuagó para obtener un producto. El producto obtenido se secó a 100 °C y se utilizó como óxido de manganeso para el Ejemplo 1-1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734, lo que indica que la fase cristalina era una estructura de espinela.

El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.33$. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 1, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 2, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 3. La fracción de volumen de poros del óxido de manganeso para diámetros de hasta 2 μm fue del 23.9%.

La densidad de compactación del óxido de manganeso obtenido fue de 1.8 g/cm^3 . La densidad del óxido de manganeso obtenido (en adelante, "densidad JIS") se midió mediante un método de acuerdo con JIS R1628. Como resultado, la densidad JIS del óxido de manganeso del Ejemplo 1-1 fue de 1.98 g/cm^3 . Por lo tanto, la densidad JIS del óxido de manganeso del Ejemplo 1-1 fue 1.1 veces la densidad de compactación.

(Ejemplo 1-2)

En un tanque de reacción con un volumen interno de 1 l, se colocaron 500 ml de agua purificada. El agua purificada se calentó mientras se agitaba y se calentaba a reflujo a 90 °C. El potencial de oxidación-reducción del agua purificada calentada a 90 °C fue de 150 mV.

A esta agua purificada se le suministró una solución acuosa de 2 mol/l de sulfato de manganeso y una solución acuosa de 2 mol/l de hidróxido de sodio, como soluciones de partida de la misma manera que en el Ejemplo 1-1. y se cristalizaron partículas de tetraóxido de trimanganeso para obtener una reacción. Lodo que tiene tetraóxido de trimanganeso dispersado en un disolvente. Durante este tiempo, las soluciones de partida se agregaron de la misma manera que en el Ejemplo 1-1. excepto por el ajuste de la cantidad de solución acuosa de hidróxido de sodio agregada para cambiar el pH de la suspensión de reacción dentro del intervalo de 7.0 ± 0.5 . No se sopló oxígeno en la suspensión de reacción durante la adición de las soluciones de partida.

Dado que el potencial de oxidación-reducción de la suspensión de reacción disminuyó con la adición de las soluciones de partida, el suministro de las soluciones de partida se interrumpió cuando el potencial de oxidación-reducción de la suspensión de reacción alcanzó 80 mV.

Después de interrumpir el suministro de las soluciones de partida, se sopló oxígeno en la suspensión de reacción para ajustar el potencial de oxidación-reducción de la suspensión de reacción. Cuando el potencial de oxidación-reducción de la suspensión de reacción alcanzó 120 mV, se interrumpió el soplado de oxígeno y luego se reanudó el suministro de las soluciones de partida a la suspensión de reacción.

El suministro de las soluciones de partida a la suspensión de reacción y el soplado de oxígeno a la suspensión de reacción se repitieron alternativamente, y el suministro de la solución de inicio y el soplado de oxígeno se interrumpieron cuando el volumen total de la suspensión de reacción alcanzó 1000 ml.

El tiempo requerido desde el suministro inicial de las soluciones de partida al tanque de reacción hasta que el volumen de la suspensión de reacción alcanzó 1000 ml fue de 30 horas. Cuando el volumen de la suspensión de reacción alcanzó 1000 ml, se retiraron 500 ml de la suspensión de reacción del tanque de reacción.

Después de la eliminación, el suministro de las soluciones de partida y el soplado de oxígeno se repitieron alternativamente. Cuando el volumen de la suspensión de reacción alcanzó 1000 ml, se eliminaron 500 ml de la suspensión de reacción en el tanque de reacción. El procedimiento de suministro de solución de inicio, soplado de oxígeno y eliminación de la suspensión de reacción se repitió 5 veces.

Una vez completada la quinta eliminación, se repitieron alternativamente la adición de las soluciones de partida y el soplado de oxígeno. Cuando el volumen de la suspensión de reacción alcanzó 1000 ml, la temperatura de la suspensión de reacción se mantuvo a 90 °C sin eliminación.

La suspensión de reacción se mantuvo a una temperatura de 90 °C mientras se agitaba durante 1 hora, para el envejecimiento de la suspensión de reacción. Después de completar el envejecimiento de la suspensión de reacción, la suspensión de reacción en el tanque de reacción se filtró y se aclaró para obtener un producto. El producto obtenido se secó a 100 °C y se usó como óxido de manganeso para el Ejemplo 1-2. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. La figura 7 es una micrografía electrónica de barrido (2.000 aumentos) del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo 1-2.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura cristalina del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.34$. Esto demostró que el tetraóxido de trimanganeso obtenido era una monofase del tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 4, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 5, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 6. La fracción de volumen de poros del óxido de manganeso para diámetros de hasta 2 μm fue del 21,3%. La densidad JIS del óxido de manganeso fue de 2,09 g/cm^3 .

(Ejemplo 1-3)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto para mantener el pH de la suspensión de reacción a 8,0 y la temperatura de reacción a 70 °C durante el suministro de las soluciones de partida, para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo 1-3. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734, lo que indica que la estructura de óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.34$. Estos resultados indicaron que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 8, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 9, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 10. La fracción de volumen de poros del óxido de manganeso para diámetros de hasta 2 μm fue del 27,6%. La densidad de compactación del óxido de manganeso fue de 2,2 g/cm^3 , y la densidad de JIS fue de 2,42 g/cm^3 . Por lo tanto, la densidad JIS del óxido de manganeso del Ejemplo 1-3 fue 1.1 veces la densidad de compactación.

(Ejemplo 1-4)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto para mantener el pH de la suspensión de reacción a 7 durante el suministro de las soluciones de partida, para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo 1-4. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.34$. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 11, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 12, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 13.

Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 3 ppm en peso, un contenido de Ca de 25 ppm en peso, un contenido de Na de 41 ppm en peso, un contenido de Fe de 3 ppm en peso y un contenido de SO_4^{2-} de 0.54% en peso. Los resultados demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 4 tiene un bajo contenido de impurezas.

(Ejemplo 1-5)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto para mantener el pH de la suspensión de reacción a 7.5, para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo 5. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.33$. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 14, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 15, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 16.

Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 25 ppm en peso, un contenido de Ca de 76 ppm en peso, un contenido de Na de 110 ppm en peso y un contenido de Fe de 1 ppm en peso. Los resultados demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 1-5 tiene un bajo contenido de impurezas.

5 (Ejemplo 1-6)

Se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto para mantener el pH de la suspensión de reacción en 8 durante el suministro de las soluciones de partida, para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo 1-6. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

10 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.34$. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La densidad de compactación del óxido de manganeso del Ejemplo 1-6 fue de 2.4 g/cm^3 , y la densidad de JIS fue de 2.62 g/cm^3 . Por lo tanto, la densidad JIS del óxido de manganeso del Ejemplo 1-6 fue 1.1 veces la densidad de compactación. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 17, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 18, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 19.

20 Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 184 ppm en peso, un contenido de Ca de 274 ppm en peso, un contenido de Na de 188 ppm en peso, un contenido de Fe de 1 ppm en peso y un contenido de SO_4^{2-} de 0.16% en peso. Los resultados demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 1-6 tiene un bajo contenido de impurezas.

25 (Ejemplo 1-7)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto para mantener el pH de la suspensión de reacción a 7 durante el suministro de las soluciones de partida y suministrar las soluciones de partida mientras se sopla con oxígeno para mantener un potencial de oxidación reducción de 50 mV. Esto produjo un óxido de manganeso para el Ejemplo 1-7. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

35 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.33$. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido del trimanganeso se muestra en la Fig. 20, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 21, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 22.

40 Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 12 ppm en peso, un contenido de Ca de 10 ppm en peso, un contenido de Na de 274 ppm en peso y un contenido de Fe de 2 ppm en peso. Los resultados demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 7 tiene un bajo contenido de impurezas.

45 (Ejemplo 1-8)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto para mantener el pH de la suspensión de reacción a 7 durante el suministro de las soluciones de partida y suministrar las soluciones de partida mientras se sopla con oxígeno para mantener un potencial de oxidación reducción de 150 mV. Esto produjo un óxido de manganeso para el Ejemplo 1-8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

50 El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 23, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 24, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 25.

60 Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 12 ppm en peso, un contenido de Ca de 10 ppm en peso, un contenido de Na de 274 ppm en peso y un contenido de Fe de 2 ppm en peso. Estos valores demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 1-8 tiene un bajo contenido de impurezas.

(Ejemplo 1-9)

65 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto que el pH de la suspensión de reacción fue de 7 y las soluciones de partida se suministraron mientras se soplaban con oxígeno hasta un potencial de oxidación-

reducción de 180 mV. Estos resultados indicaron que se había obtenido óxido de manganeso para el Ejemplo 1-9. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.35$. Esto demostró que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. La fracción de volumen de poros del óxido de manganeso para diámetros de hasta $2\text{ }\mu\text{m}$ fue del 26,9%. La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido del trimanganeso se muestra en la Fig. 26, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 27, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 28.

Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 12 ppm en peso, un contenido de Ca de 81 ppm en peso, un contenido de Na de 146 ppm en peso y un contenido de Fe de 2 ppm en peso. Los resultados demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 1-9 tiene un bajo contenido de impurezas.

(Ejemplo 1-10)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1-1. excepto que la temperatura de reacción en el tanque de reacción fue de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, el pH de la suspensión de reacción fue de 9 y las soluciones de partida se suministraron mientras se soplaba con oxígeno a un potencial de oxidación reducción de 60 mV, para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo 1-10. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.35$. Esto demostró que el óxido de manganeso era una monofase del tetraóxido de trimanganeso. La densidad de JIS del tetraóxido de trimanganeso obtenido fue de 1.75 g/cm^3 . La distribución del tamaño de partícula del tetraóxido de trimanganeso se muestra en la Fig. 29, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 30, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 31.

Además, el tetraóxido de trimanganeso obtenido tenía un contenido de Mg de 500 ppm en peso, un contenido de Ca de 450 ppm en peso, un contenido de Na de 205 ppm en peso y un contenido de Fe de 7 ppm en peso. Estos valores demostraron que el tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo 1-10 tiene un bajo contenido de impurezas.

(Ejemplo comparativo 1-1)

El dióxido de manganeso electrolítico disponible comercialmente (producto de Tosoh Hyuga Corp.) se trituró y clasificó para obtener partículas de dióxido de manganeso electrolítico con un diámetro de modo de $11\text{ }\mu\text{m}$. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. La densidad de compactación de las partículas de dióxido de manganeso electrolítico obtenido fue de 1.9 g/cm^3 . El área de superficie específica BET era un valor alto de $40\text{ m}^2/\text{g}$.

Las partículas de dióxido de manganeso electrolítico tenían una fracción de volumen de poros de 22.8% para poros con diámetros de $10\text{ }\mu\text{m}$ o más. La relación del área de poros fue de 81.3% para los poros con diámetros de hasta $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Además, la proporción de área de poros fue de 77.6% para los poros con diámetros de hasta $0.05\text{ }\mu\text{m}$. La distribución de tamaño de partícula de las partículas de dióxido de manganeso electrolítico se muestra en la Fig. 32, el tamaño de poro y la distribución de volumen de poros se muestran en la Fig. 33, y el tamaño de poro y la distribución del área de poro se muestran en la Fig. 34.

(Ejemplo comparativo 1-2)

Las partículas de dióxido de manganeso electrolítico del Ejemplo comparativo 1-1 se sometieron a cocción a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo comparativo 1-2. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón JCPDS No. 24-734 para el tetraóxido de trimanganeso, y ligeramente similar al patrón No. 41-1442 para el trióxido de dimanganeso. Así, el óxido de manganeso obtenido fue una mezcla de tetraóxido de trimanganeso y trióxido de dimanganeso. El número de oxidación del manganeso en el óxido de manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.35$.

El área de superficie específica BET del óxido de manganeso fue de $0.3\text{ m}^2/\text{g}$. La densidad de compactación era un valor bajo de 1.4 g/cm^3 . El diámetro del modo del óxido de manganeso fue de $13\text{ }\mu\text{m}$, y la fracción de volumen de poros fue del 66.1% para los poros grandes con diámetros de $10\text{ }\mu\text{m}$ o más. La relación del área de poros fue del 0% para los poros con diámetros de hasta $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Además, la proporción de área de poros fue del 0% para los poros con diámetros de hasta $0.05\text{ }\mu\text{m}$. Por lo tanto, el tetraóxido de trimanganeso obtenido al quemar dióxido de manganeso electrolítico tenía numerosos poros con diámetros de $10\text{ }\mu\text{m}$ o más. La distribución del tamaño de partícula de las partículas de dióxido de manganeso electrolítico se muestra en la Fig. 35, el tamaño de poro y la distribución del

volumen de poros se muestran en la Fig. 36, y el tamaño de poro y la distribución del área de poros se muestran en la Fig. 37.

(Ejemplo comparativo 1-3)

En un tanque de reacción con un volumen interno de 1 l, se colocaron 500 ml de agua purificada. Se soplo gas nitrógeno en el agua purificada durante 1 hora en un índice de fluidez de 1 l/min. La temperatura del agua purificada fue de 25 °C mientras se soplabla en el gas nitrógeno. El potencial de oxidación-reducción del agua purificada en la que se había inyectado el gas nitrógeno fue de -15 mV.

A continuación, se suministraron una solución acuosa de 2 mol/l de sulfato de manganeso y una solución acuosa de 2 mol/l de hidróxido de sodio y se mezclaron como soluciones de partida con el agua purificada con el mismo índice de fluidez para que el ácido y el álcali fueran equivalentes, para obtener una suspensión de reacción. La mezcla de las soluciones de partida se realizó mientras se soplabla en nitrógeno gaseoso.

La mezcla de las soluciones de partida se suspendió cuando el volumen de la suspensión de reacción alcanzó 1000 ml. El tiempo desde el suministro inicial de las soluciones de partida hasta la finalización fue de 30 horas. El pH de la suspensión de reacción durante este tiempo fue de 4 a 12, y el potencial de oxidación-reducción fue de -40 a -20 mV.

Además, se añadieron 200 ml de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 6% en peso durante un período de 2 horas mientras se agitaba la suspensión de reacción a una temperatura de 25 °C, para la oxidación de la suspensión de reacción. Cuando se completó la adición de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, se continuó la agitación durante 1 hora para el envejecimiento de la suspensión de reacción. Después de envejecer, la suspensión de reacción en el tanque de reacción se filtró y se enjuagó para obtener un producto. El producto obtenido se secó a 100 °C para obtener óxido de manganeso para el Ejemplo comparativo 1-3. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. La estructura del óxido de manganeso era una estructura de espinela. El número de oxidación del manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.33$. Estos resultados indicaron que el óxido de manganeso obtenido era una monofase de tetraóxido de trimanganeso. Sin embargo, la densidad de compactación del óxido de manganeso fue un valor bajo de 1.0 g/cm³. El área de superficie específica BET fue 18.9 m²/g.

El diámetro de modo del óxido de manganeso fue de 6.5 µm. Los picos se observaron cerca de 1 µm y cerca de 50 µm, y la distribución del tamaño de partícula fue amplia. El pico cercano a 1 µm se atribuye a partículas no cultivadas durante la conversión de hidróxido de manganeso a tetraóxido de trimanganeso. El pico cerca de 50 µm, por otro lado, se atribuye a la estructura principal de las partículas de hidróxido de manganeso antes de la oxidación, y al óxido de manganeso después de la oxidación.

La fracción de volumen de poros fue del 23.6% para los poros con diámetros de 10 µm o más, y la relación del área de los poros fue del 21.6% para los poros con diámetros de hasta 0.1 µm. Además, la proporción de área de poros fue de 5.2% para los poros con diámetros de hasta 0.05 µm.

Además, al completar el suministro de las soluciones de partida, se recuperó una porción de la suspensión de reacción antes de la adición de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, se filtró rápidamente y se enjuagó, y se secó a 80 °C para obtener un producto. Tras medir el patrón de DRX del producto, se confirmaron los picos para el óxido de manganeso laminar β -MnOOH y para el tetraóxido de trimanganeso. El producto era una mezcla de β -MnOOH y tetraóxido de trimanganeso. Estos fueron producidos por oxidación no uniforme de hidróxido de manganeso.

La Fig. 41 es una micrografía electrónica de barrido (aumento de 10.000x) del producto obtenido secando la suspensión de reacción antes de la adición de peróxido de hidrógeno. La Fig. 42 es una micrografía electrónica de barrido (10.000 aumentos) del óxido de manganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 1-3. Como se muestra en la Fig. 42 La observación SEM reveló partículas similares a placas hexagonales en el óxido de manganeso, derivado de cristales de hidróxido de manganeso. Este resultado permitió la confirmación de que el hidróxido de manganeso había precipitado.

De este modo, se demostró que el óxido de manganeso del Ejemplo comparativo 1-3 es tetraóxido de trimanganeso obtenido por oxidación del hidróxido de manganeso laminar precipitado. El tetraóxido de trimanganeso obtenido a partir del hidróxido de manganeso tenía, por lo tanto, una densidad de compactación muy baja y una distribución de poros amplia. La distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso se muestra en la Fig. 38, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 39, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 40.

(Ejemplo comparativo 1-4)

El óxido de manganeso se obtuvo por el mismo método que el Ejemplo comparativo 1-3, excepto que la temperatura durante la oxidación de la suspensión de reacción con la solución acuosa de peróxido de hidrógeno fue de 80 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. El número de oxidación del manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.34$. Estos resultados indicaron que el óxido de manganeso era una monofase del tetraóxido de trimanganeso.

La densidad de compactación del óxido de manganeso fue un valor bajo de 0.9 g/cm³, y el área superficial específica BET fue de 37.0 m²/g. El diámetro de modo del óxido de manganeso fue de 0.4 µm. Los picos se observaron cerca de 3 µm y cerca de 30 µm, y el óxido de manganeso tenía una amplia distribución del tamaño de partícula.

La fracción de volumen de poros fue del 30.5% para los poros con diámetros de 10 µm o más, y la proporción del área de los poros fue del 19.4% para los poros con diámetros de hasta 0.1 µm. Además, la relación del área de poros fue del 5.5% para los poros con diámetros de hasta 0.05 µm.

Por lo tanto, el óxido de manganeso era tetraóxido de trimanganeso obtenido por oxidación de hidróxido de manganeso, como en el Ejemplo comparativo 1-3. Por lo tanto, la densidad de empaque fue baja y la distribución de poros fue amplia. La distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso se muestra en la Fig. 43, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 44, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 45.

(Ejemplo comparativo 1-5)

El óxido de manganeso se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1. a excepción de mantener el pH de la suspensión de reacción a 7 durante el suministro de las soluciones de partida y suministrar las soluciones de partida mientras se sopla con oxígeno para mantener un potencial de oxidación reducción de 50 mv

El óxido de manganeso obtenido tenía baja densidad, y la fase cristalina era una multifase de Mn_3O_4 y birnesita. La birnesita es óxido de manganeso formado por la oxidación de hidróxido de manganeso. Se demostró así que el óxido de manganeso del Ejemplo comparativo 1-5 se obtuvo a través de hidróxido de manganeso. La distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso del Ejemplo comparativo 1-5 se muestra en la Fig. 46, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 47, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 48.

(Ejemplo comparativo 1-6)

El óxido de manganeso se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1. excepto para mantener la temperatura de la suspensión de reacción a 50 °C durante el suministro de las soluciones de partida, mantener el pH a 8 y usar agua de amoníaco como solución alcalina acuosa. El óxido de manganeso obtenido fue una monofase de Mn_3O_4 . Sin embargo, debido a la presencia conjunta de amoníaco, se obtuvo a través de hidróxido de manganeso sin cristalización directa de Mn_3O_4 a partir de sulfato de manganeso. La densidad de empaquetamiento del óxido de manganeso obtenido fue por lo tanto baja. La distribución del tamaño de partícula del óxido de manganeso del Ejemplo comparativo 1-6 se muestra en la Fig. 49, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 50, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 51.

[Tabla 1]

Muestra	x en MnO_x	Fase de Cristal	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Densidad de compactación (g/cm ³)	Diámetro de modo (µm)	Fracción de volumen de poros ≥ 10 µm (%)	Relación de área de poros ≤ 0.1 µm (%)	Relación de área de poros ≤ 0.05 µm (%)
Ejemplo 1-1	1.33	Mn_3O_4	1.5	1.8	8	9.6	1.2	0
Ejemplo 1-2	1.34	Mn_3O_4	1.4	1.9	10	8.6	1.7	0
Ejemplo 1-3	1.34	Mn_3O_4	1.0	2.2	20	9.1	5.1	0
Ejemplo 1-4	1.34	Mn_3O_4	1.1	1.7	9	7.7	0	0

Ejemplo 1-5	1.33	Mn ₃ O ₄	0.4	2.3	20	13.8	0	0
Ejemplo 1-6	1.34	Mn ₃ O ₄	0.3	2.4	22	15.3	0	0
Ejemplo 1-7	1.33	Mn ₃ O ₄	0.6	1.8	12	7.5	0	0
Ejemplo 1-8	1.38	Mn ₃ O ₄	1.3	1.7	14	10.0	0	0
Ejemplo 1-9	1.35	Mn ₃ O ₄	2.0	2.4	14	10.0	0	0
Ejemplo 1-10	1.35	Mn ₃ O ₄	1.0	1.6	19	18.1	0	0
Ej. Comp. 1-1	1.98	EMD	40.0	1.9	11	22.8	81.3	77.6
Ej. Comp. 1-2	1.35	Mn ₃ O ₄ + Mn ₂ O ₃	0.3	1.4	13	66.1	0	0
Ej. Comp. 1-3	1.33	Mn ₃ O ₄	18.9	1.0	6.5	23.6	21.6	5.2
Ej. Comp. 1-4	1.33	Mn ₃ O ₄	37.0	0.9	0.4	30.5	19.4	5.5
Ej. Comp. 1-5	-	Mn ₃ O ₄ + birnesita	1.8	1.4	26	42.2	14	2.9
Ej. Comp. 1-6	1.35	Mn ₃ O ₄	1.7	1.5	31	0.3	0	0

Síntesis de óxido de litio a base de manganeso.

(Ejemplo 1-11)

El tetraóxido de trimanganeso obtenido en el Ejemplo 1-1 se mezcló con carbonato de litio en un mortero, y la mezcla se encendió en una corriente de aire a 800 °C durante 12 horas, para obtener un óxido complejo que comprende Li y Mn como elementos constituyentes. El óxido de compuesto de litio manganeso obtenido fue una estructura de espinela monofásica, con la composición Li_{1.12}Mn_{1.88}O₄. La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

(Ejemplo comparativo 1-7)

Se obtuvo un óxido complejo que comprende Li y Mn como elementos constituyentes por el mismo método que en el Ejemplo 1-11, excepto que se usó el tetraóxido de trimanganeso obtenido en el Ejemplo Comparativo 1-1. El óxido de compuesto de litio manganeso obtenido fue una estructura de espinela monofásica, con la composición Li_{1.12}Mn_{1.88}O₄. La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

[Tabla 2]

Muestra	Fase de Cristal	Composición	Constante de red (Å)	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Diámetro de modo (µm)	Densidad de compactación (g/cm ³)
Ejemplo 1-11	Monofase de espinela LiMn	Li _{1.12} Mn _{1.78} O ₄	8.21	0.4	11	1.73

Ej. Comp. 1-7	Monofase de espinela LiMn	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$	8.21	1.5	10	1.70
---------------	---------------------------	--	------	-----	----	------

[Fabricación de batería secundaria de litio]

5 Los óxidos de compuestos de manganeso y litio obtenidos en el Ejemplo 1-11 y el Ejemplo comparativo 1-7 se mezclaron con negro de acetileno como agente conductor, fluoruro de polivinilideno como aglutinante y N-metilpirrolidona como disolvente. La relación de mezcla fue la siguiente.

10 Óxido de compuesto de litio manganeso: negro de acetileno: fluoruro de polivinilideno = 66% en peso: 17% en peso: 17% en peso

15 La mezcla de suspensión obtenida se recubrió sobre una lámina de aluminio y se secó al vacío a una temperatura de 150 °C durante 16 horas, para preparar una lámina de mezcla de electrodo positiva. El grosor de la lámina de mezcla de electrodo positiva seca sin la lámina de aluminio fue de aproximadamente 40 µm.

20 La lámina de mezcla de electrodos positivos se perforó en un círculo con un diámetro de 16 mm, para fabricar un electrodo positivo para una batería. La batería secundaria de litio modelo que se muestra en la Fig. 52 se construyó utilizando un electrodo negativo que comprende el electrodo positivo obtenido para una batería y una lámina metálica de litio (grosor: 0.2 mm) y una solución de electrolito. La solución de electrolito se preparó disolviendo fosfato de hexafluoruro de litio en un disolvente mixto de carbonato de etileno y carbonato de dietilo a una concentración de 1 mol/dm³.

25 La batería secundaria de litio que se muestra en la Fig. 52 tiene una estructura en capas que comprende un separador 6, un electrodo 5 negativo y un recolector 4 de electrodos negativo en capas en un lado del separador 6, en ese orden desde el lado del separador 6, y un electrodo 7 positivo y un recolector de electrodos positivo 8 en capas en el otro lado del separador 6, en ese orden desde el lado del separador 6. La batería de litio también tiene una placa 1 de sellado formada en un lado del separador 6 y que cubre el electrodo 5 negativo y el recolector de electrodo 4 negativo, y un empaque 2 que cubre los bordes del separador 6, el electrodo 7 positivo y el recolector de electrodo 8 positivo, y una parte de la placa de sellado 1.

30 [Evaluación de los rendimientos de la batería secundaria de litio]

35 Esta batería modelo se usó para evaluar el rendimiento de la celda en las siguientes condiciones. La capacidad de servicio $C_{0.1}$ (mAh/g) se midió con la corriente de descarga por 1 g de óxido de compuesto de manganeso de litio, como la sustancia activa del electrodo positivo, ajustada a una constante de 0.1 A/g y una descarga de corriente constante a un voltaje de 4.5-3.0 V. Por separado, la descarga de corriente constante se realizó con una corriente de descarga de 5A/g y un voltaje de 4.5-1.0 V, y la capacidad de servicio con respecto a la curva de descarga durante la descarga de corriente constante a 0.1 A/g se registró como C_5 . El porcentaje de capacidad de servicio (%) obtenido se determinó y registró como el factor de utilización. Además, la carga-descarga se repitió con un voltaje de 3.0-4.5 V y una corriente de carga-descarga de 0.1 A/g, y se determinó la relación de la capacidad de servicio en la descarga 40 1000 con respecto a la capacidad de servicio en la descarga 10 como el rendimiento del ciclo (%).

45 Para la medición del factor de utilización, la medición se repitió a 0.1 A/g después de la medición de C_5 , y se confirmó que cada uno de los óxidos de compuestos de manganeso y litio no tuvo cambios en la capacidad de servicio y no se deterioró el óxido de compuesto de litio manganeso durante la medición del factor de utilización. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Muestra	Capacidad inicial (mAh/g)	Desempeño de ciclo (% , 1000/10)	Capacidad de velocidad (% , $C_5[5A/g]/C_{0.1}[0.1A/g]$)
Ejemplo 1-11	100	84	15
Ej. Comp. 1-7	102	72	13

50 Una batería secundaria de litio que emplea el óxido de compuesto de litio manganeso del Ejemplo 1-11 como material activo de electrodo positivo exhibió un rendimiento de celda satisfactorio. El rendimiento del ciclo y la capacidad de velocidad fueron particularmente excelentes.

55 [Producción de óxido de manganeso]

(Ejemplo 2-1)

<Producción de tetraóxido de trimanganeso>

A 300 ml de agua purificada se agregaron una solución acuosa de 2 mol/l de sulfato de manganeso y una solución acuosa de 2 mol/l de hidróxido de sodio, y la reacción se llevó a cabo mientras se soplabla con oxígeno. La reacción se realizó con una temperatura de 80 °C y un pH mantenido a 6.5 ± 0.5 .

Durante la reacción, se tomó una muestra apropiada de la mezcla de reacción y se observó el producto de la reacción mediante un microscopio electrónico y una difracción de rayos X. El producto de reacción no contenía partículas similares a placas hexagonales derivadas de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, y ninguna partícula similar a aguja derivada de $\gamma\text{-MnOOH}$. Estos resultados confirmaron que el producto de reacción del Ejemplo 2-1 se produjo sin conversión a través de hidróxido de manganeso.

Después de 100 horas de reacción, la mezcla de reacción se recuperó, se filtró y se enjuagó para obtener un producto. El producto obtenido se secó a 100 °C para obtener tetraóxido de trimanganeso. La fase cristalina del tetraóxido de trimanganeso obtenido fue equivalente al patrón JCPDS No. 24-734, y fue una monofase de Mn_3O_4 . El número de oxidación del tetraóxido de trimanganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.33$. Las propiedades físicas del tetraóxido de trimanganeso obtenido se muestran en la Tabla 4.

<Producción de trióxido de dimanganeso>

El tetraóxido de trimanganeso obtenido se quemó al aire a 600 °C durante 6 horas para obtener trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5. El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. El trióxido de dimanganeso del Ejemplo 2-1 era una monofase de trióxido de α -dimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 53, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 54, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 55.

(Ejemplo 2-2)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2-1 para obtener óxido de manganeso, excepto que el pH se mantuvo a 7.5 ± 0.3 y la temperatura de reacción a 70 °C durante la reacción. Durante la reacción, se tomó una muestra apropiada de la mezcla de reacción y se observó el producto de la reacción mediante un microscopio electrónico y una difracción de rayos X. El producto de reacción no contenía partículas similares a placas hexagonales derivadas de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, y ninguna partícula similar a aguja derivada de $\gamma\text{-MnOOH}$. Estos resultados confirmaron que el producto de reacción del Ejemplo 2-1 se produjo sin conversión a través de hidróxido de manganeso.

La fase cristalina del óxido de manganeso obtenido fue equivalente al patrón JCPDS No. 24-734, y fue una monofase de Mn_3O_4 . El número de oxidación del tetraóxido de trimanganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.34$. Los resultados de la evaluación del tetraóxido de trimanganeso obtenido se muestran en la Tabla 4.

El tetraóxido de trimanganeso obtenido se quemó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2-1 para obtener trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5. El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. El trióxido de dimanganeso del Ejemplo 2-2 era una monofase de trióxido de α -dimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 56, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 57, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 58.

(Ejemplo 2-3)

El tetraóxido de trimanganeso obtenido por el mismo método que el Ejemplo 2-1 se sometió a cocción al aire a 800 °C durante 6 horas para obtener el trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5. El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. El trióxido de dimanganeso del Ejemplo 2-3 era una monofase de trióxido de α -dimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 59, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 60, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 61.

(Ejemplo 2-4)

El trióxido de dimanganeso se obtuvo por el mismo método que en el Ejemplo 2-1. excepto que el pH se mantuvo a 7.5 ± 0.3 y la temperatura de reacción a 50 °C durante la reacción, y se sintetizó el tetraóxido de trimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

(Ejemplo 2-5)

El trióxido de dimanganeso se obtuvo por el mismo método que en el Ejemplo 2-1. excepto que el pH se mantuvo a 7.5 ± 0.3 y la temperatura de reacción a 60°C durante la reacción, y se sintetizó tetraóxido de trimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

5 (Ejemplo comparativo 2-1)

El dióxido de manganeso electrolítico disponible comercialmente (producto de Tosoh Hyuga Corp.) se trituró para obtener partículas de dióxido de manganeso electrolítico con un diámetro de modo de $10\ \mu\text{m}$. El dióxido de manganeso electrolítico obtenido se sometió a cocción al aire a 600°C durante 6 horas para obtener trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. El trióxido de dimanganeso del Ejemplo Comparativo 2-1 era una monofase de trióxido de α -dimanganeso. El trióxido de dimanganeso tenía una fracción de alto volumen para los poros con diámetros de $10\ \mu\text{m}$ o más, y una densidad de compactación baja. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 62, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 63, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 64.

20 (Ejemplo comparativo 2-2)

El dióxido de manganeso electrolítico disponible comercialmente (producto de Tosoh Hyuga Corp.) se trituró para obtener partículas de dióxido de manganeso electrolítico con un diámetro de modo de $20\ \mu\text{m}$. El dióxido de manganeso electrolítico obtenido también se sometió a cocción al aire a 600°C durante 6 horas para obtener trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. El trióxido de dimanganeso del Ejemplo comparativo 2-2 era una monofase de trióxido de α -dimanganeso.

El trióxido de dimanganeso tenía una fracción de volumen de poros del 27% para los poros con diámetros de $10\ \mu\text{m}$ o más. Además, la proporción de área de poros fue del 71% para los poros con diámetros de hasta $0.1\ \mu\text{m}$. Además, la relación del área de poros fue del 4% para los poros con diámetros de hasta $0.05\ \mu\text{m}$. Por lo tanto, aunque la densidad de compactación del trióxido de dimanganeso obtenido fue alta, la fracción de volumen de poros para poros de $10\ \mu\text{m}$ o más y la relación del área de poros para poros de hasta $0.1\ \mu\text{m}$ también fueron altas. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 65, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 66, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 67.

40 (Ejemplo comparativo 2-3)

A agua purificada a 80°C se le añadió una solución acuosa de sulfato de manganeso $2\ \text{mol/l}$ y una solución acuosa de hidróxido de sodio $2\ \text{mol/l}$, y el pH se mantuvo entre 4 y 12 mientras se soplaba en gas nitrógeno, para obtener una suspensión de reacción que contiene hidróxido de manganeso. A continuación, se añadieron $200\ \text{ml}$ de una solución acuosa al 6% en peso de peróxido de hidrógeno a la suspensión de reacción, y el hidróxido de manganeso en la suspensión de reacción se oxidó.

La suspensión de reacción oxidada se filtró y se enjuagó, y luego se secó a 100°C para obtener tetraóxido de trimanganeso con el hidróxido de manganeso oxidado. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4. El patrón de difracción de rayos X del tetraóxido de trimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 24-734. El tetraóxido de trimanganeso del Ejemplo Comparativo 2-3 era una estructura de espinela monofásica. El número de oxidación del manganeso, representado por MnO_x , fue $x = 1.33$.

El tetraóxido del trimanganeso se sometió a cocción al aire a 600°C durante 6 horas para obtener trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5. El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. Esta fue una monofase de trióxido de α -dimanganeso.

El trióxido de dimanganeso obtenido usando tetraóxido de trimanganeso con una fracción de volumen de poros superior al 15% para poros de $10\ \mu\text{m}$ o más como material de partida, no solo tenía una fracción de alto volumen de poros de $10\ \mu\text{m}$ o más, sino que también tenía una densidad de compactación baja. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 68, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 69, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 70.

65 (Ejemplo comparativo 2-4)

El carbonato de manganeso con un diámetro de modo de 2 μm y una densidad de compactación de 1,1 g/cm³ se sometió a cocción en nitrógeno (concentración de oxígeno de $\leq 1\%$ en volumen) a 650 °C durante 1 hora. Luego se encendió en aire (concentración de oxígeno: 21%) a 650 °C durante 2 horas para obtener trióxido de dimanganeso. La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 71, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 72, y el tamaño de los poros y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 73.

El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. Esta fue una monofase de trióxido de α -dimanganeso.

El trióxido de dimanganeso tenía una fracción de volumen de poros del 35% para los poros con diámetros de 10 μm o más. Por lo tanto, el trióxido de dimanganeso obtenido al disparar carbonato de manganeso en una atmósfera regulada por la concentración de oxígeno tuvo un alto valor de $\geq 30\%$ como la fracción de volumen para poros con diámetros de 10 μm o más.

(Ejemplo comparativo 2-5)

El dióxido de manganeso sintetizado químicamente (Muestra Común Internacional No. 12) se trituró y clasificó para obtener partículas de dióxido de manganeso sintetizado químicamente con un diámetro de modo de 26 μm . El dióxido de manganeso sintetizado químicamente se sometió a cocción al aire a 600 °C durante 6 horas para obtener trióxido de dimanganeso. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

El patrón de difracción de rayos X del trióxido de dimanganeso obtenido fue el mismo patrón que el patrón de difracción de rayos X del patrón JCPDS No. 41-1442. Esta fue una monofase de trióxido de α -dimanganeso.

El trióxido de dimanganeso tenía una fracción de volumen de poros del 8% para los poros con diámetros de 10 μm o más. El trióxido de dimanganeso obtenido al quemar dióxido de manganeso sintetizado químicamente tuvo una fracción de volumen de poro bajo para poros con diámetros de 10 μm o más, pero tuvo una densidad de compactación baja. Además, la mayoría de los poros eran poros finos con diámetros de no más de 0.1 μm , e incluso con diámetros de no más de 0.05 μm . La distribución del tamaño de partícula del trióxido de dimanganeso se muestra en la Fig. 74, el tamaño del poro y la distribución del volumen de los poros se muestran en la Fig. 75, y el tamaño del poro y la distribución del área de los poros se muestran en la Fig. 76.

[Tabla 4]

Ejemplo / Ej. Comp.	Fase de Cristal	Contenido de Na (ppm)	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Densidad de compactación (g/cm ³)	Diámetro de modo (μm)	Fracción de volumen de poros $\geq 10 \mu\text{m}$ (%)	Relación de área de poros $\leq 0.1 \mu\text{m}$ (%)	Relación de área de poros $\leq 0.05 \mu\text{m}$ (%)
Ejemplo 2-1 Ejemplo 2-3	Mn ₃ O ₄	60	1.3	1.81	11	9	1	0
Ejemplo 2-2	Mn ₃ O ₄	110	0.4	2.38	22	7	0	0
Ejemplo 2-4	Mn ₃ O ₄	310	1.9	1.81	11	8	0	0
Ejemplo 2-5	Mn ₃ O ₄	130	1.3	2.00	13	7	0	0
Ej. Comp. 2-3	Mn ₃ O ₄	190	21.3	1.23	11	21	12	2

[Tabla 5]

Ejemplo / Ej. Comp.	Fase de Cristal	Contenido de Na (ppm)	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Densidad de compactación (g/cm ³)	Diámetro de modo (μm)	Fracción de volumen de poros ≥ 10 μm (%)	Relación de área de poros ≤ 0.1 μm (%)	Relación de área de poros ≤ 0.05 μm (%)
Ejemplo 2-1	monofase α-Mn ₂ O ₃	70	1.0	1.83	11	14	5	0
Ejemplo 2-2	monofase α-Mn ₂ O ₃	100	0.2	2.48	22	15	0	0
Ejemplo 2-3	monofase α-Mn ₂ O ₃	70	0.6	1.84	11	15	0	0
Ejemplo 2-4	monofase α-Mn ₂ O ₃	340	0.8	1.84	11	12	0	0
Ejemplo 2-5	monofase α-Mn ₂ O ₃	140	0.5	2.03	13	15	0	0
Ej. Comp. 2-1	monofase α-Mn ₂ O ₃	230	4.1	1.51	10	31	68	7
Ej. Comp. 2-2	monofase α-Mn ₂ O ₃	220	4.4	1.81	20	27	71	4
Ej. Comp. 2-3	monofase α-Mn ₂ O ₃	180	9.9	1.23	11	23	18	4
Ej. Comp. 2-4	monofase α-Mn ₂ O ₃	20	18.3	1.22	3	35	69	57
Ej. Comp. 2-5	monofase α-Mn ₂ O ₃	380	24.4	1.44	26	8	99	74

[Síntesis de óxido de litio a base de manganeso]

(Ejemplo 2-6)

El trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo 2-1 se mezcló con carbonato de litio en un mortero, y la mezcla se sometió a cocción en una corriente de aire a 800 °C durante 12 horas, para obtener un óxido de compuesto de litio manganeso que contiene Li y Mn como elementos constituyentes. El óxido de compuesto de litio manganeso obtenido fue una estructura monofásica de espinela. La composición fue Li_{1.12} Mn_{1.88} O₄. La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

(Ejemplo comparativo 2-6)

Se obtuvo un óxido de compuesto de litio manganeso que comprende Li y Mn como elementos constituyentes por el mismo método que en el Ejemplo 2-6, excepto por el uso del trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-1 en lugar del trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo 2-1. La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

(Ejemplo comparativo 2-7)

Se obtuvo un óxido de compuesto de litio manganeso que comprende Li y Mn como elementos constituyentes por el mismo método que en el Ejemplo 2-6, excepto por el uso del trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-2 en lugar del trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo 2-1. La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

(Ejemplo comparativo 2-8)

Se obtuvo un óxido de compuesto de litio manganeso que comprende Li y Mn como elementos constituyentes por el mismo método que en el Ejemplo 2-6, excepto por el uso del trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo comparativo 2-5 en lugar del trióxido de dimanganeso obtenido en el Ejemplo 2-1. La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación del óxido de compuesto de litio manganeso obtenido.

5

[Tabla 6]

Ejemplo / Ej. Comp.	Fase de Cristal	composición	Contenido de Na (ppm)	Constante de red (Å)	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Diámetro de modo (µm)	Densidad de compactación (g/cm ³)
Ejemplo 2-6	Monofase espinela LiMn	Li _{1.12} Mn _{1.88} O ₄	51	8.209	0.4	10	1.83
Ej. Comp. 2-6	Monofase espinela LiMn	Li _{1.12} Mn _{1.88} O ₄	210	8.208	0.6	10	1.54
Ej. Comp. 2-7	Monofase espinela LiMn	Li _{1.12} Mn _{1.88} O ₄	220	8.210	0.6	20	1.76
Ej. Comp. 2-8	Monofase espinela LiMn	Li _{1.12} Mn _{1.88} O ₄	130	8.212	2.4	26	1.49

[Fabricación de batería secundaria de litio]

10

Los óxidos de compuestos de manganeso y litio obtenidos en el Ejemplo 2-6 y los Ejemplos comparativos 2-6 a 2-8 se mezclaron con una mezcla de politetrafluoroetileno y negro de acetileno como agente conductor (nombre comercial: TAB-2), en una relación en peso de 2 : 1. El polvo mezclado se moldeó en gránulos a una presión de 1 tonelada/cm² (98.0665 MPa). Este se colocó en una malla (SUS316) y se secó a presión reducida a 150 °C, para fabricar un electrodo positivo para una batería. El electrodo positivo obtenido para una batería, un electrodo negativo hecho de una lámina metálica de litio (espesor: 0.2 mm) y una solución de electrolito obtenida por disolución de hexafluorofosfato de litio en un disolvente mixto de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo (relación de volumen = 1: 2) a una concentración de 1 mol/dm³, se utilizaron para construir una celda de moneda CR2032.

15

20

La batería se usó para una única carga-descarga a una corriente constante de 0.4 mA/cm² (correspondiente a una tasa de descarga de 0.3 horas), entre una tensión de celda de 4.3 V a 3.0 V, como la carga inicial de descarga. capacidad. A continuación, la carga-descarga se realizó 500 veces a una tasa de carga-descarga de 0.3 horas entre 4.3 V y 3.0 V. La relación de la capacidad de servicio número 500 con respecto a la capacidad de servicio 10 se registró como el factor de mantenimiento de la capacidad de servicio. La temperatura fue de 60 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

25

[Tabla 7]

Ejemplo/Comp. Ejemplo	Capacidad inicial (mAh/g)	Desempeño de ciclo (% , 500/10)
Ejemplo 2-6	100	85
Ejemplo Comp. 2-6	100	75
Ejemplo Comp. 2-7	99	60
Ejemplo Comp. 2-8	96	56

30

Los resultados demostraron que una batería secundaria de litio que emplea el óxido de compuesto de litio manganeso del Ejemplo 2-6 como material activo de electrodo positivo tuvo un rendimiento de celda más satisfactorio, y especialmente un factor de mantenimiento de capacidad de servicio satisfactorio a alta temperatura (rendimiento del ciclo), en comparación con los ejemplos comparativos

Se demostró que el óxido de compuesto de litio manganeso obtenido usando un material de partida que era trióxido de dimanganeso con una alta propiedad de empaque, pero con una fracción de volumen de poro alto para poros con diámetros de 10 μm o más, exhibió un rendimiento del ciclo notablemente bajo, y especialmente el rendimiento del ciclo en alta temperatura.

5 También se demostró que el óxido de compuesto de litio manganeso obtenido usando un material de partida que era trióxido de dimanganeso con una propiedad de empaquetamiento baja, incluso cuando la fracción de volumen de poros era inferior al 10% para los poros con diámetros de 10 μm o más, mostraba un rendimiento del ciclo notablemente bajo, y especialmente el rendimiento de ciclo bajo a alta temperatura.

10 Sobre la base de estos ejemplos y ejemplos comparativos, se encontró que el rendimiento del ciclo del óxido de compuesto de litio manganeso se puede mejorar utilizando trióxido de dimanganeso con una alta propiedad de empaquetamiento y una fracción de bajo volumen de poros para poros con diámetros de 10 μm o más, como Material de partida de manganeso.

15 Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la invención, es posible proporcionar óxido de manganeso que se puede usar como material de partida para un óxido de compuesto de litio manganeso para usar como un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de litio, y especialmente un óxido de compuesto de litio manganeso con un excelente factor de mantenimiento de la capacidad de servicio.

Explicación de los símbolos

25 1: Placa de sellado, 2: empaque, 3: estuche, 4: recolector de electrodo negativo, 5: electrodo negativo, 6: separador, 7: electrodo positivo, 8: recolector de electrodo positivo.

REIVINDICACIONES

1. Un óxido de manganeso que tiene una fracción de volumen de poros no mayor al 20% para poros con diámetros de 10 μm o más, medido por porosimetría de mercurio, y una densidad de compactación de 1.6 g/cm^3 o mayor y un tamaño de partícula medio de 1-50 μm .
2. El óxido de manganeso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación del área de poros no es superior al 15% para los poros con diámetros de hasta 0.1 μm medidos por la porosimetría de mercurio.
3. El óxido de manganeso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el diámetro del modo es de 10 μm o mayor.
4. El óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de Na no es superior a 300 ppm en peso.
5. El óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el área de superficie específica de BET no es superior a 5 m^2/g .
6. El óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el óxido de manganeso incluye uno o ambos tetraóxido de trimanganeso y trióxido de dimanganeso.
7. Un método para producir un óxido de manganeso en el que el óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se obtiene a partir de una solución de sal de manganeso soluble en agua, el método comprende una etapa de cristalización en la que el óxido de manganeso se obtiene mediante la cristalización de un tetraóxido de trimanganeso de la solución de sal de manganeso soluble en agua, sin conversión a través de un hidróxido de manganeso, en el que, en la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de la solución de sal de manganeso soluble en agua en cualquiera de las condiciones (1) o (2);
(1) mantener un pH constante de la solución de sal soluble en agua y satisfacer el pH de 6 a 9,
(2) mantener un pH constante de la solución de sal soluble en agua y un potencial constante de oxidación reducción mientras se satisface el pH de 6 a 9.
8. El método para producir el óxido de manganeso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que, en la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza a partir de la solución de sal de manganeso soluble en agua en condiciones que satisfacen un potencial de oxidación reducción de 0 a 300 mV.
9. El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que, en la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza mientras se mantiene un potencial constante de oxidación reducción.
10. El método para producir el óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que, en la etapa de cristalización, el tetraóxido de trimanganeso se cristaliza mientras se mantiene la temperatura de la solución de sal de manganeso soluble en agua a 40 $^{\circ}\text{C}$ o más.
11. El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que, en la etapa de cristalización, el gas que contiene oxígeno se inserta en la solución de sal de manganeso soluble en agua.
12. El método para producir el óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que comprende además una etapa de cocción en la que se somete a cocción el tetraóxido de trimanganeso, después de la etapa de cristalización.
13. El método para producir óxido de manganeso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que, en la etapa de cocción, el tetraóxido de trimanganeso se somete a cocción a una temperatura de 530 $^{\circ}\text{C}$ a 940 $^{\circ}\text{C}$.
14. Un método para producir un óxido de compuesto de litio manganeso, comprendiendo el método, una etapa de mezcla en la que el óxido de manganeso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se mezcla con un compuesto de litio, y una etapa de calentamiento en la que se lleva a cabo el tratamiento térmico.

15. El método para producir óxido de compuesto de litio manganeso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que en la etapa de mezcla, un compuesto de metal heterogéneo que contiene un elemento metálico diferente de manganeso o litio como elemento constituyente, se mezcla con el óxido de manganeso y el compuesto de litio.

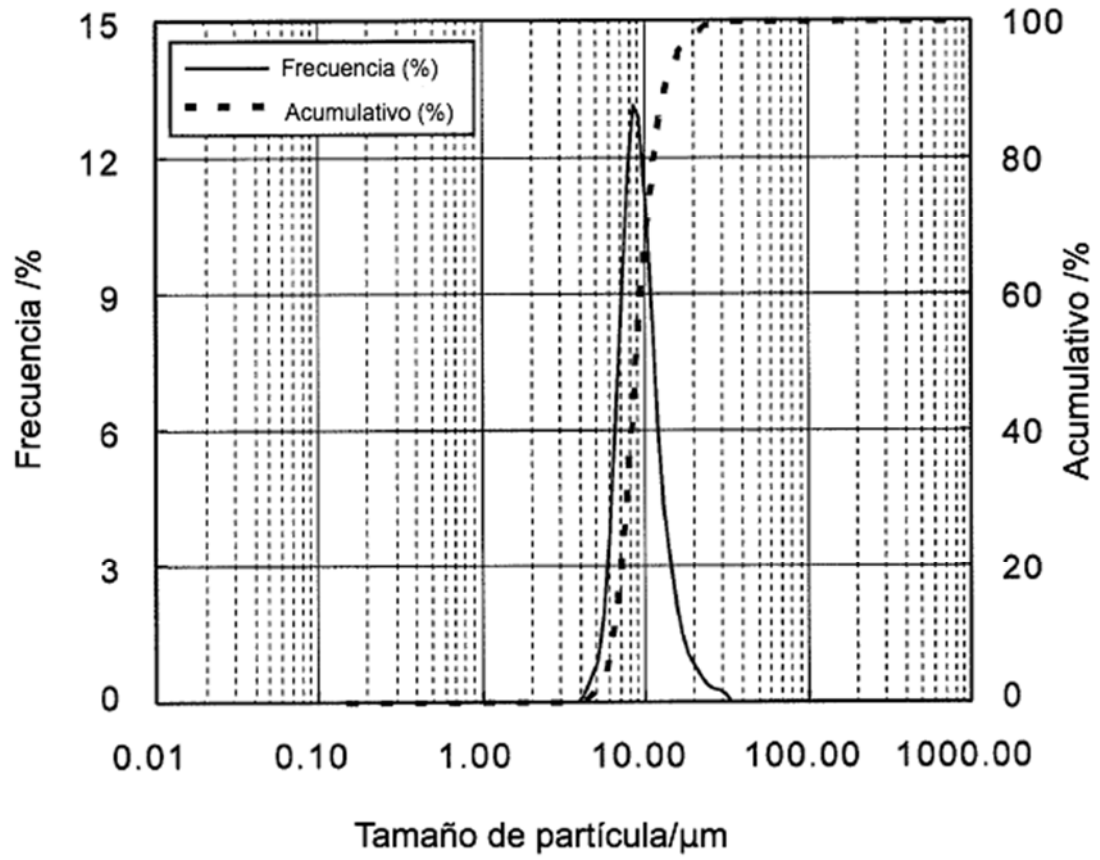
Fig.1

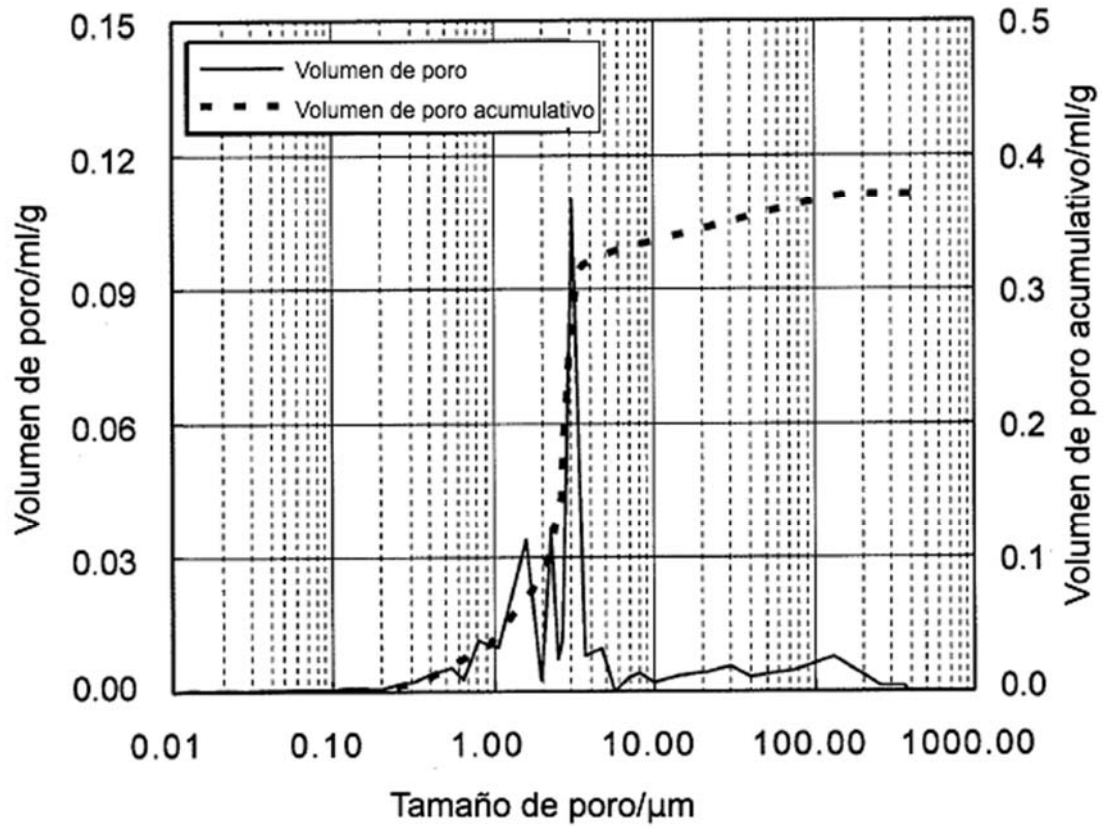
Fig.2

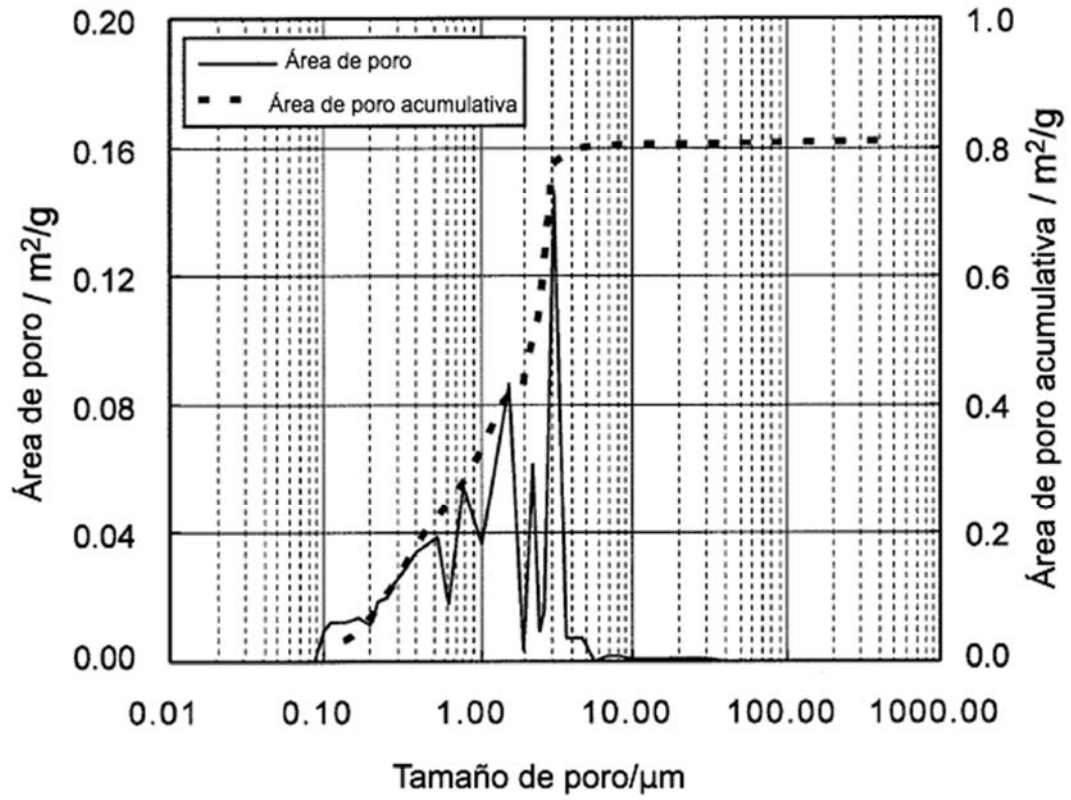
Fig.3

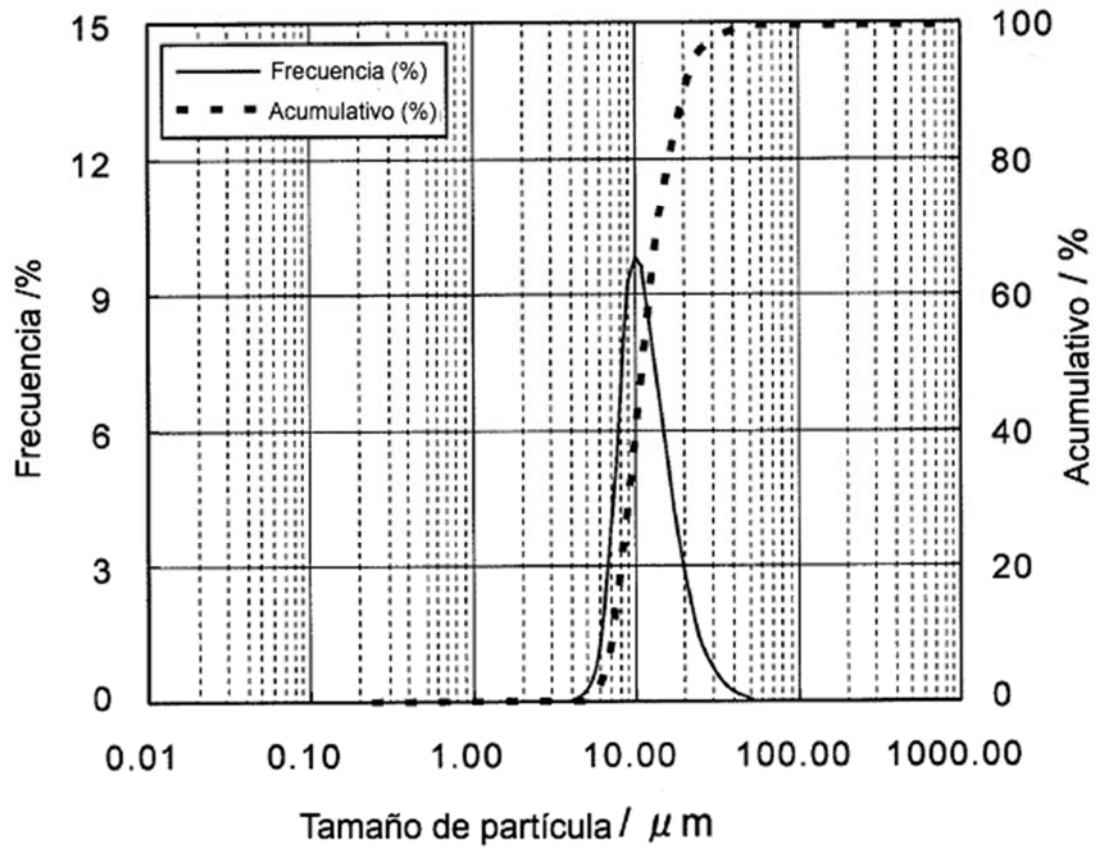
Fig.4

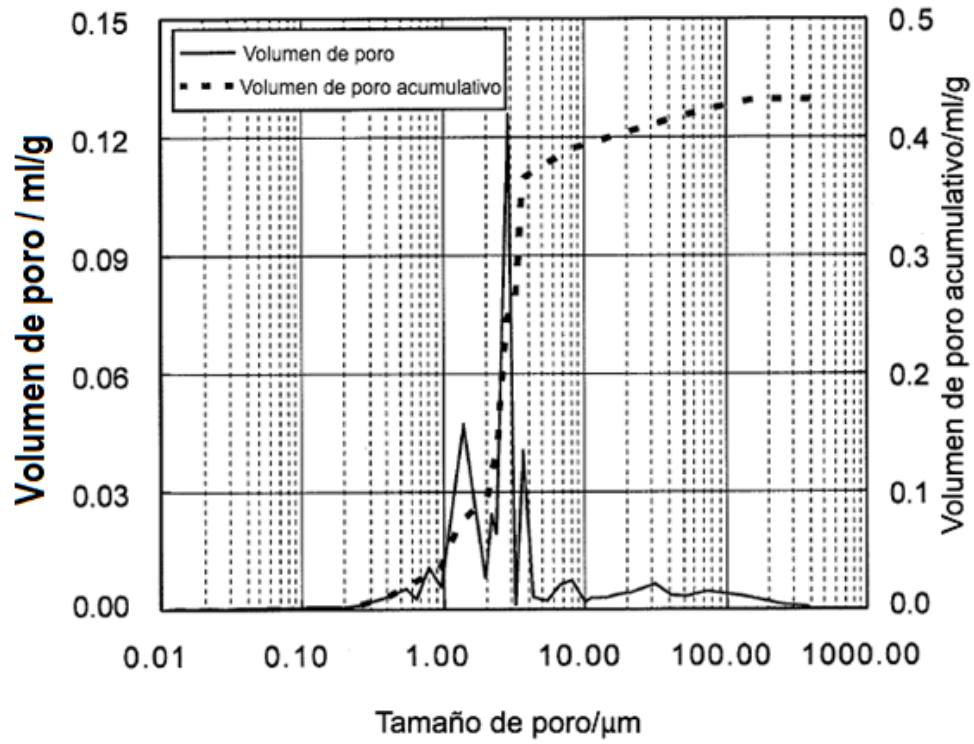
Fig.5

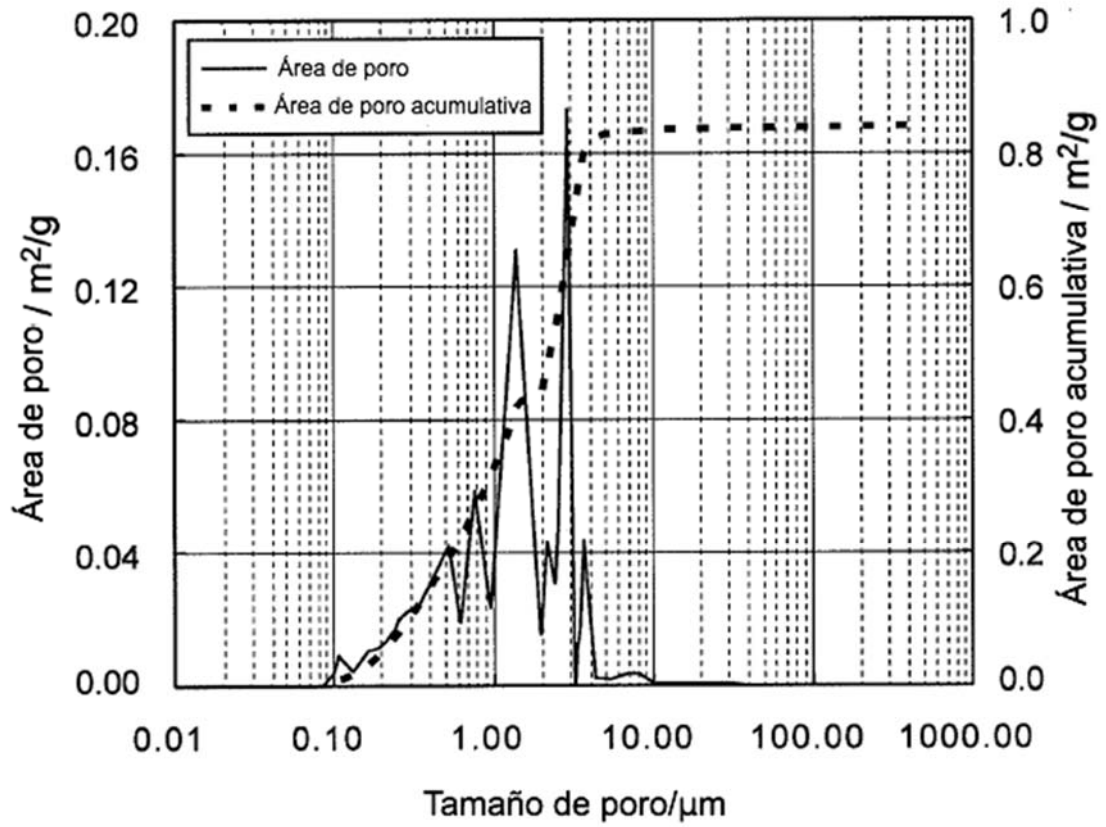
Fig.6

Fig.7

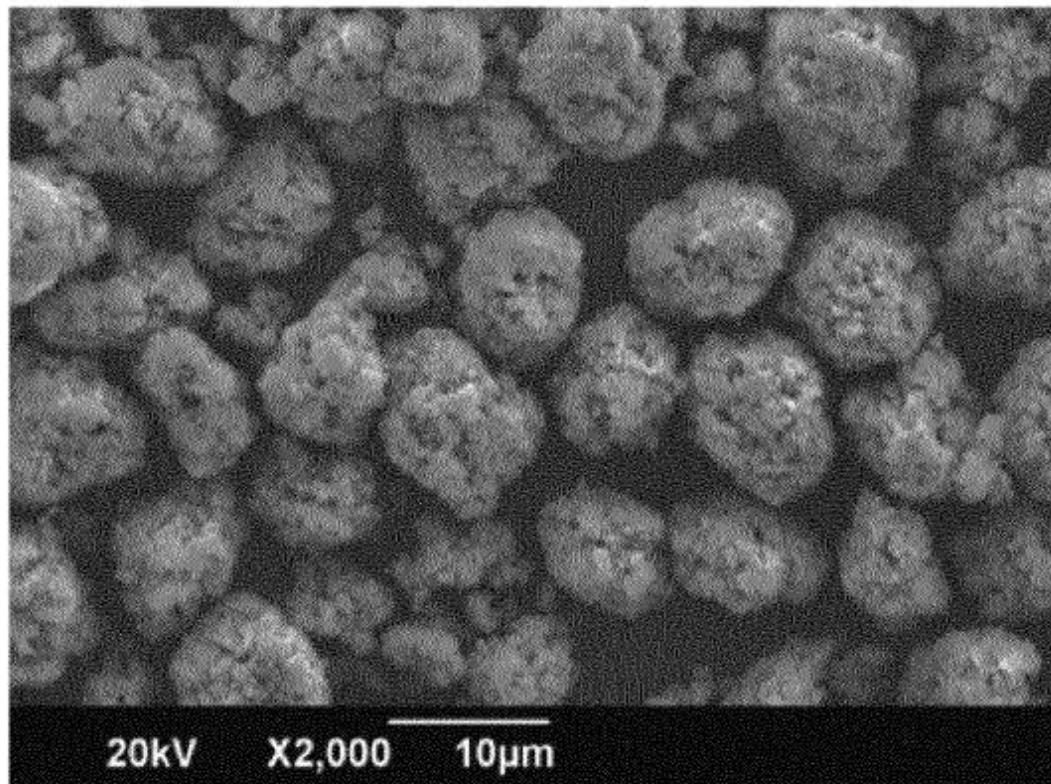


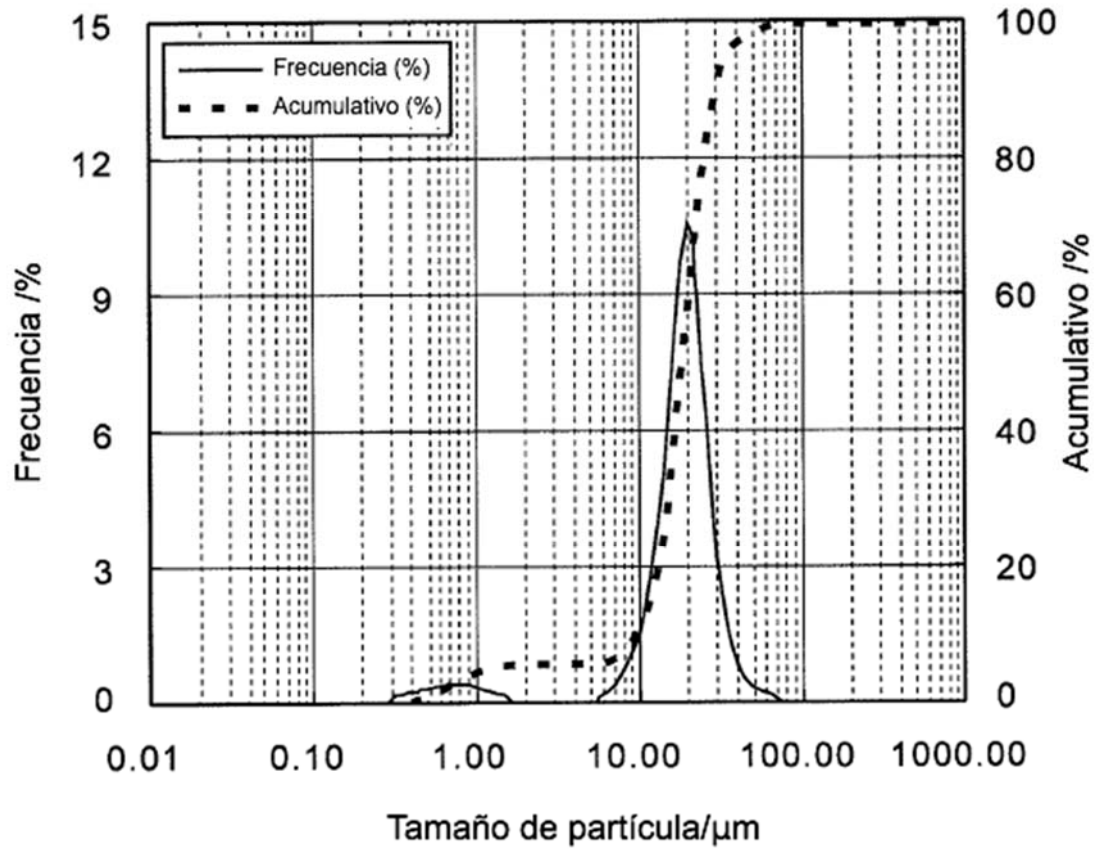
Fig.8

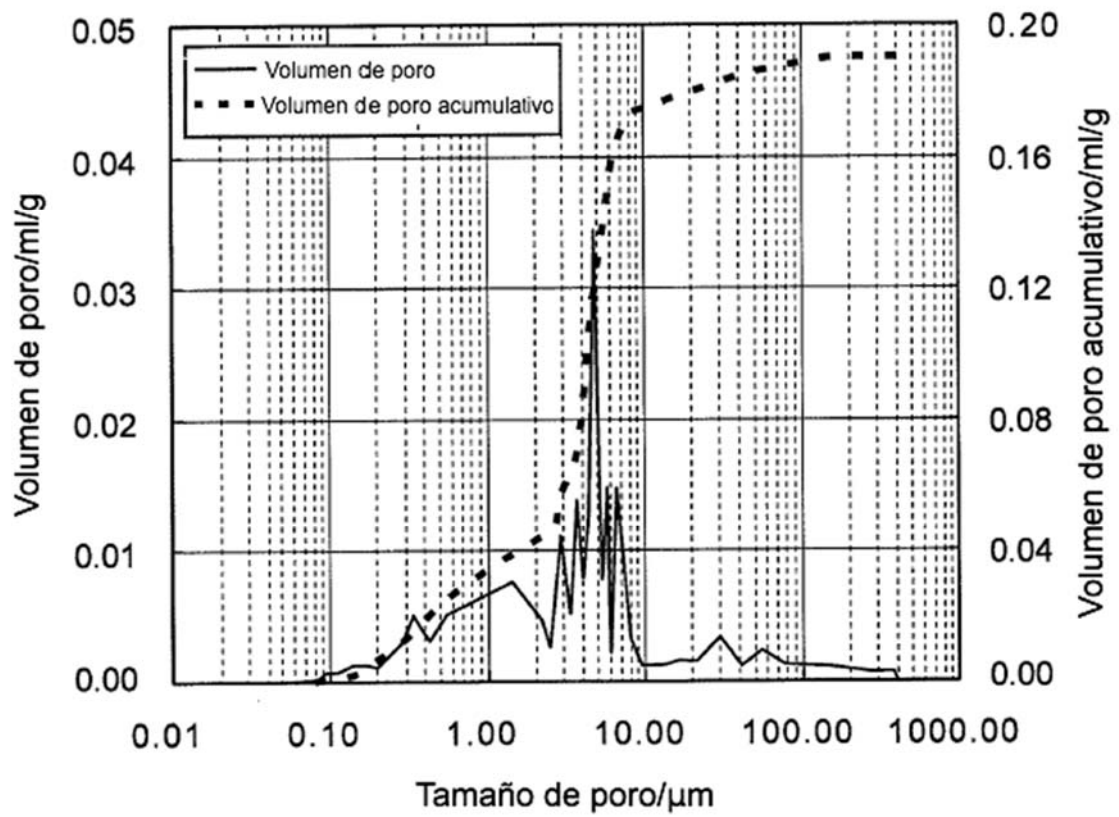
Fig.9

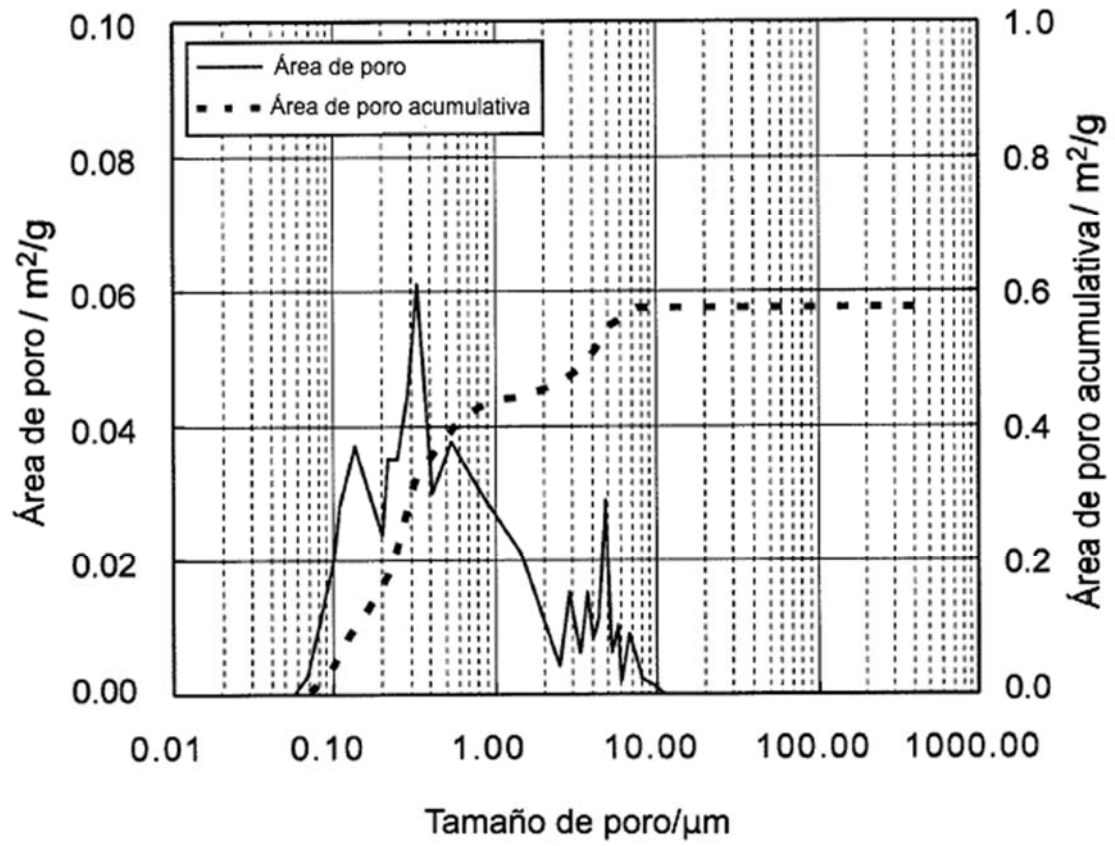
Fig.10

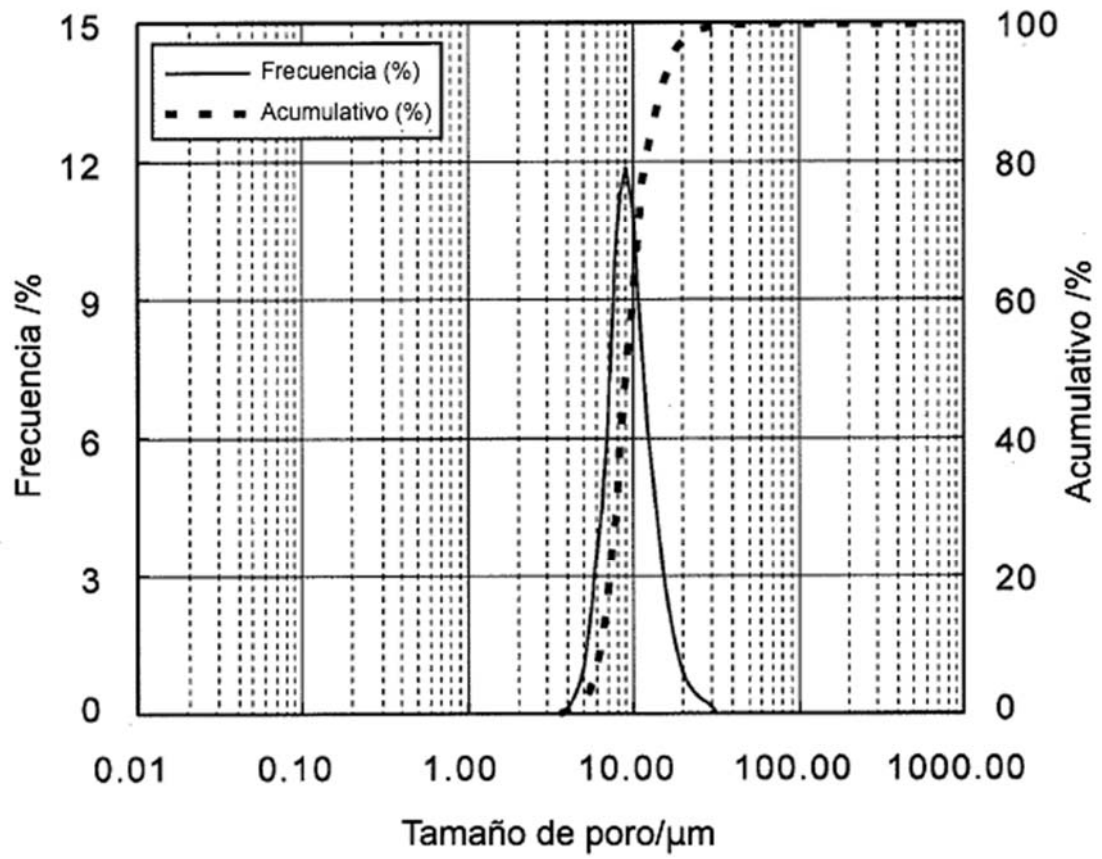
Fig.11

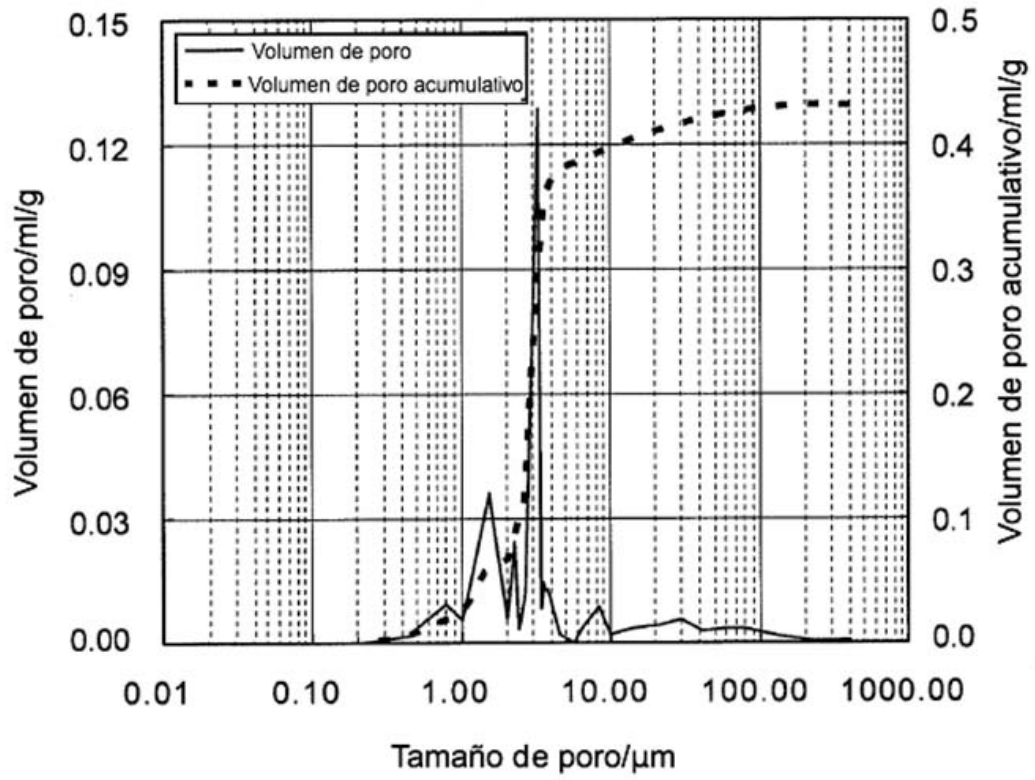
Fig.12

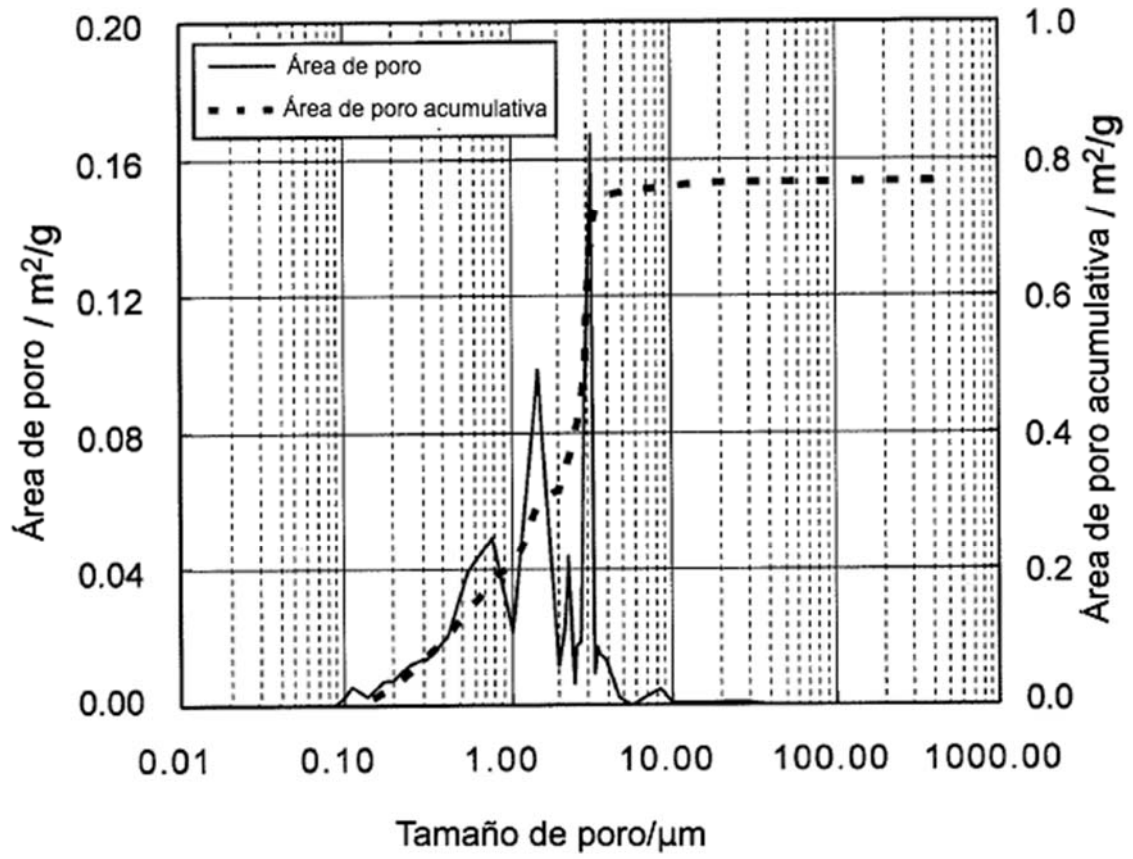
Fig.13

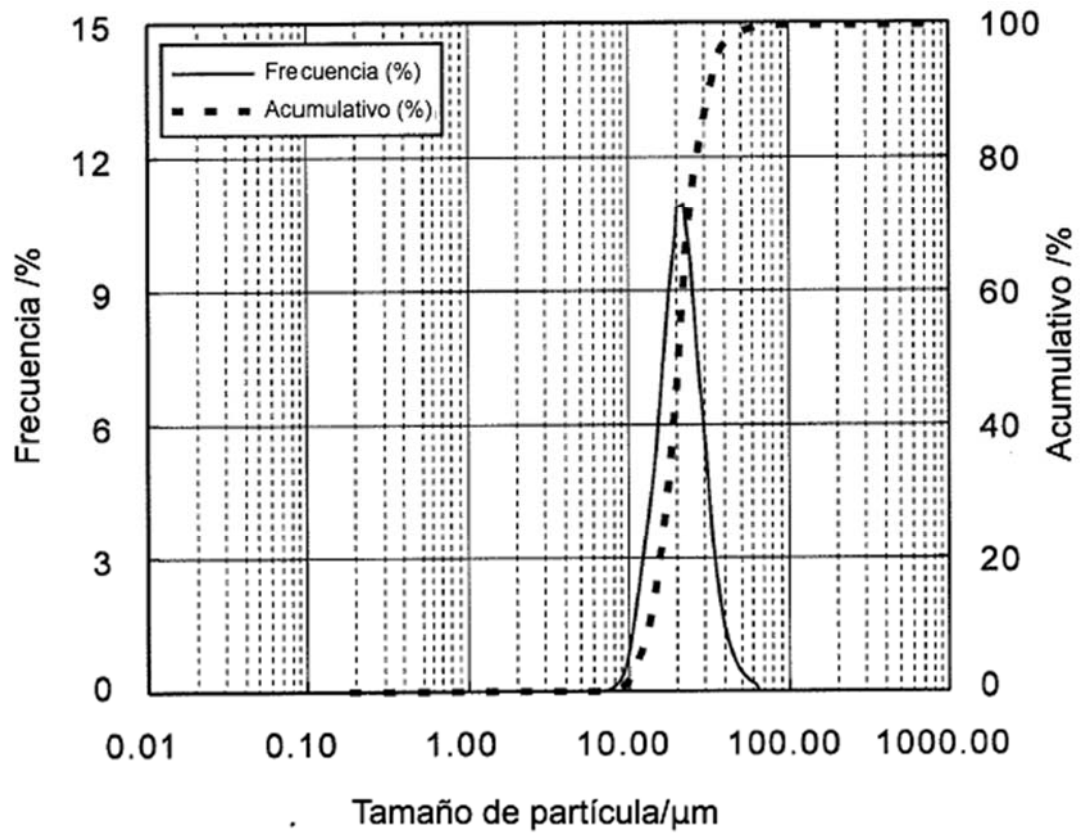
Fig.14

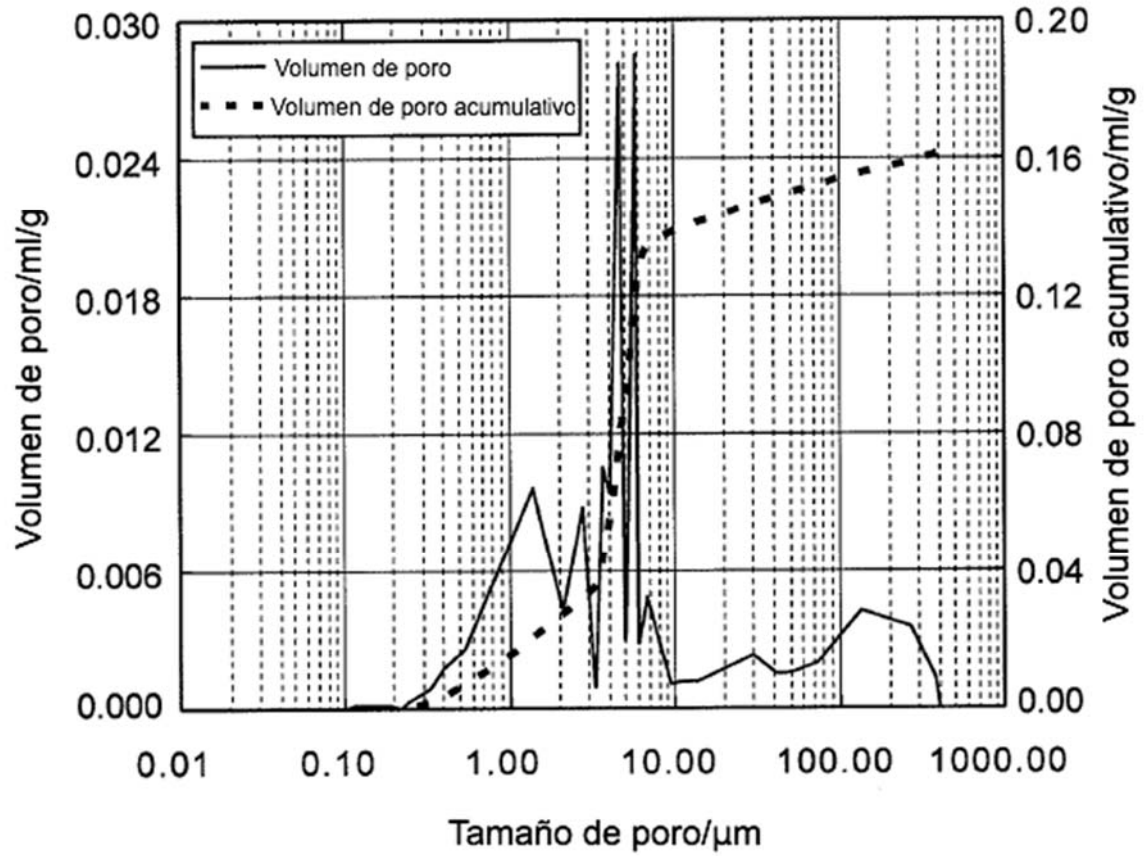
Fig.15

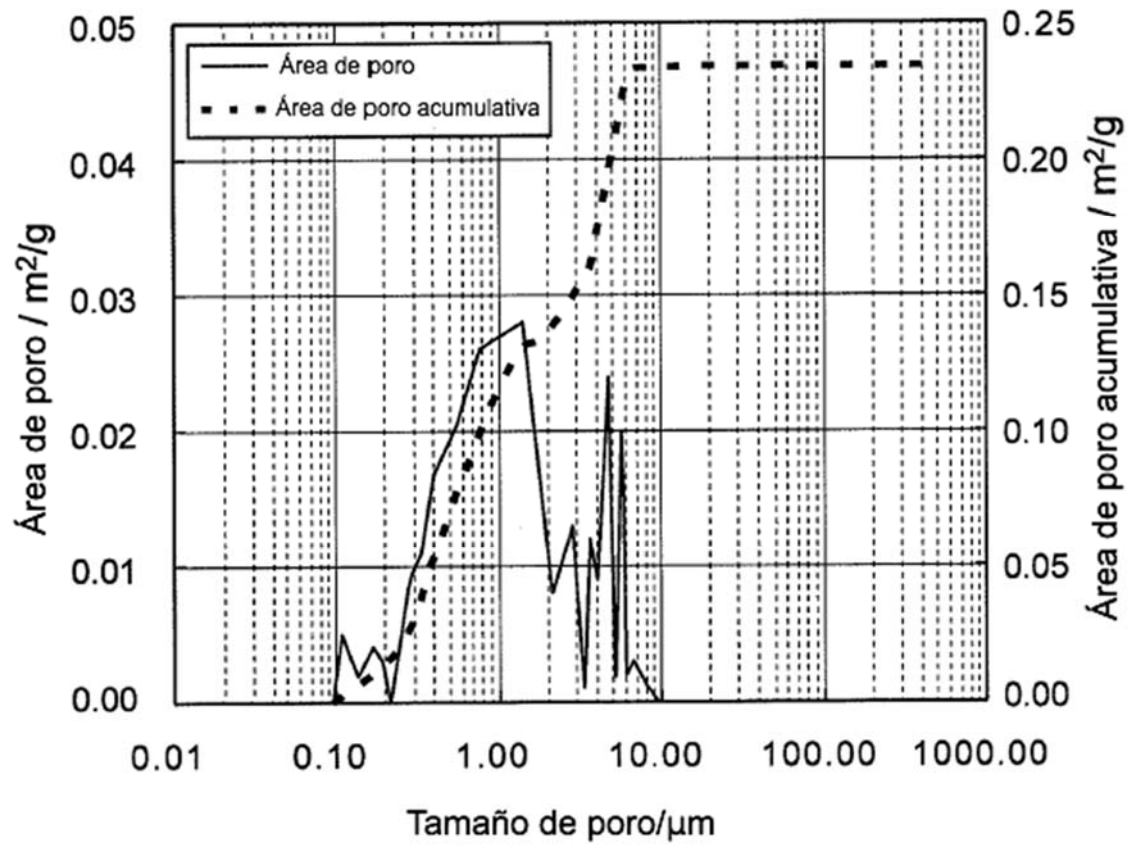
Fig.16

Fig.17

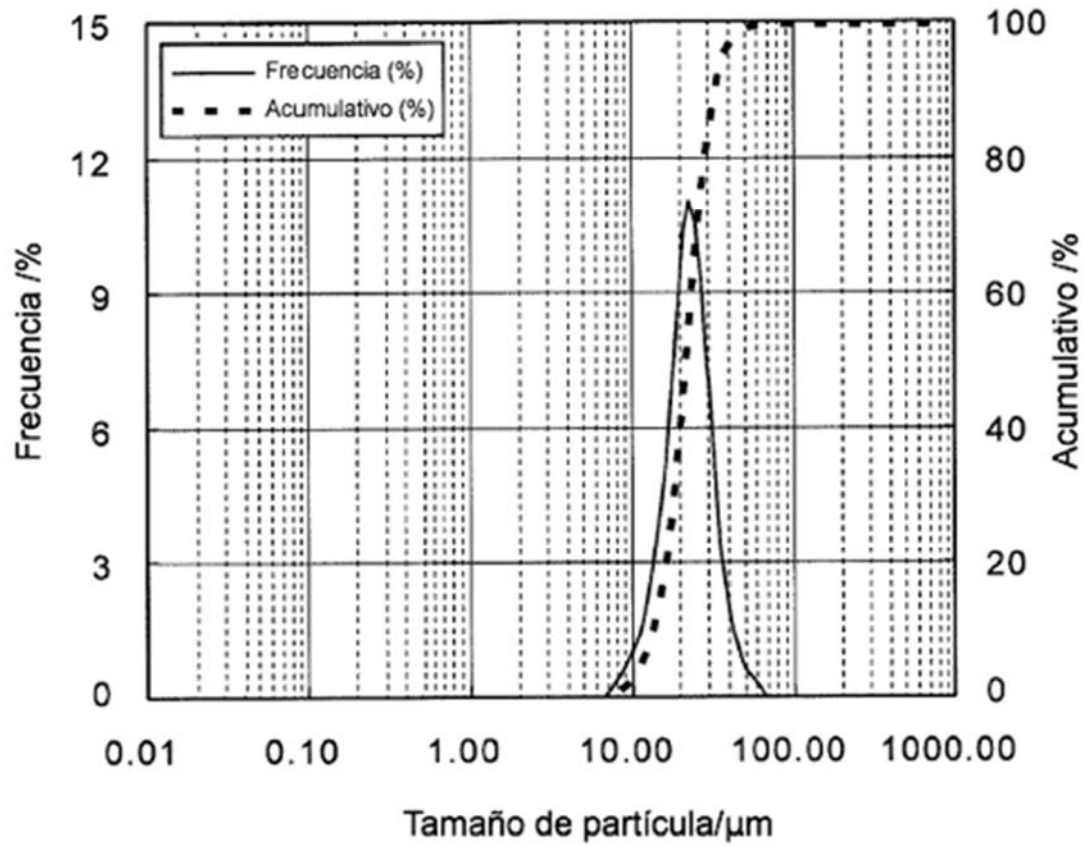


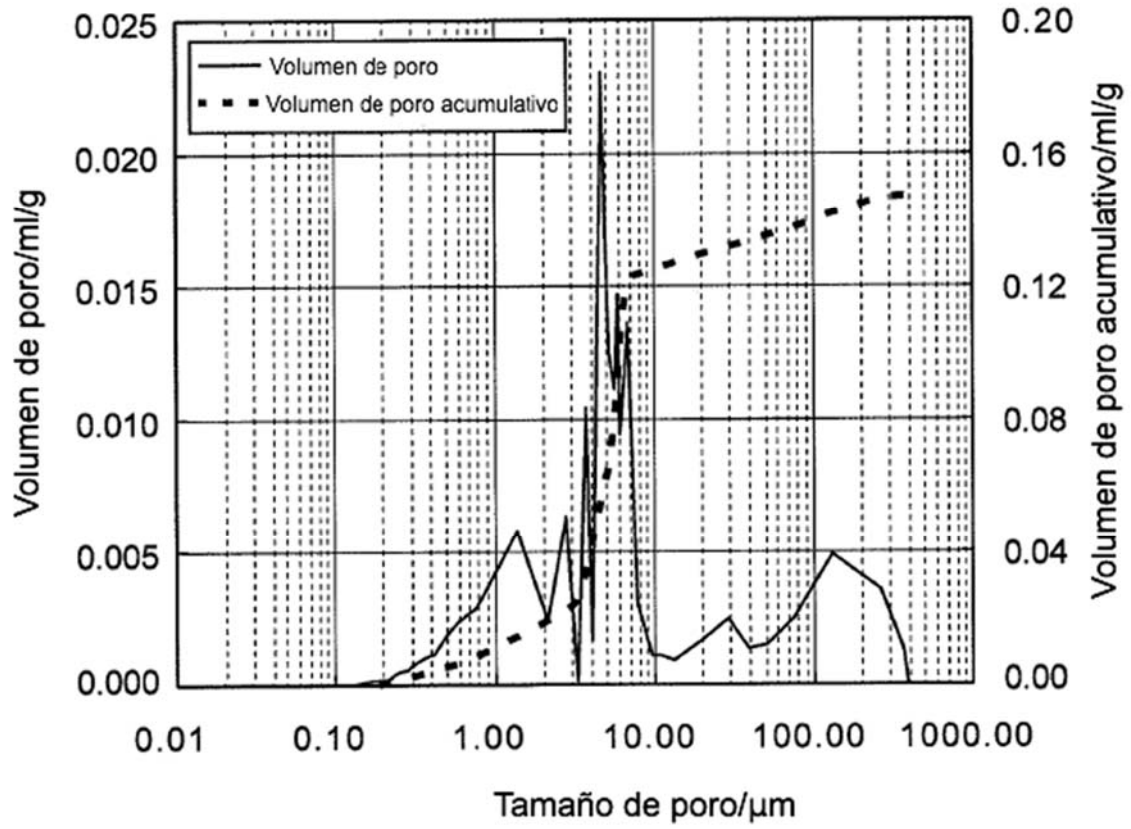
Fig.18

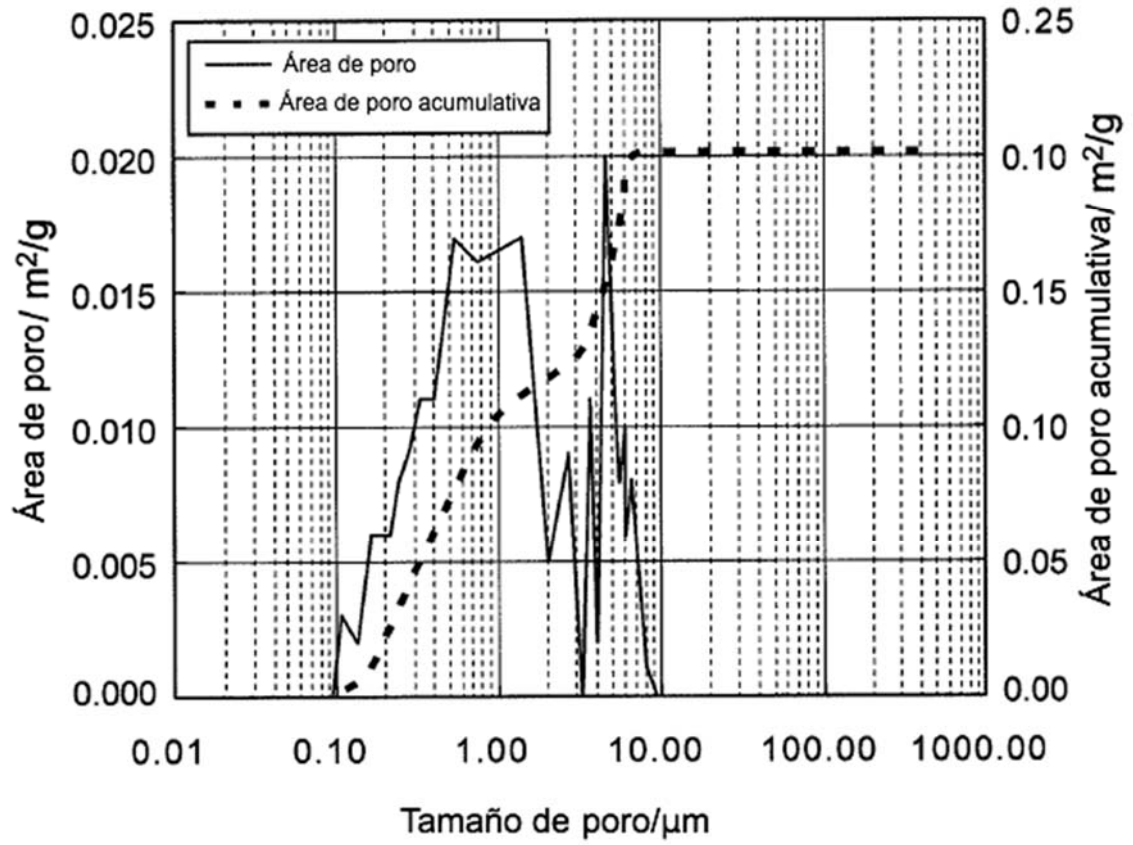
Fig.19

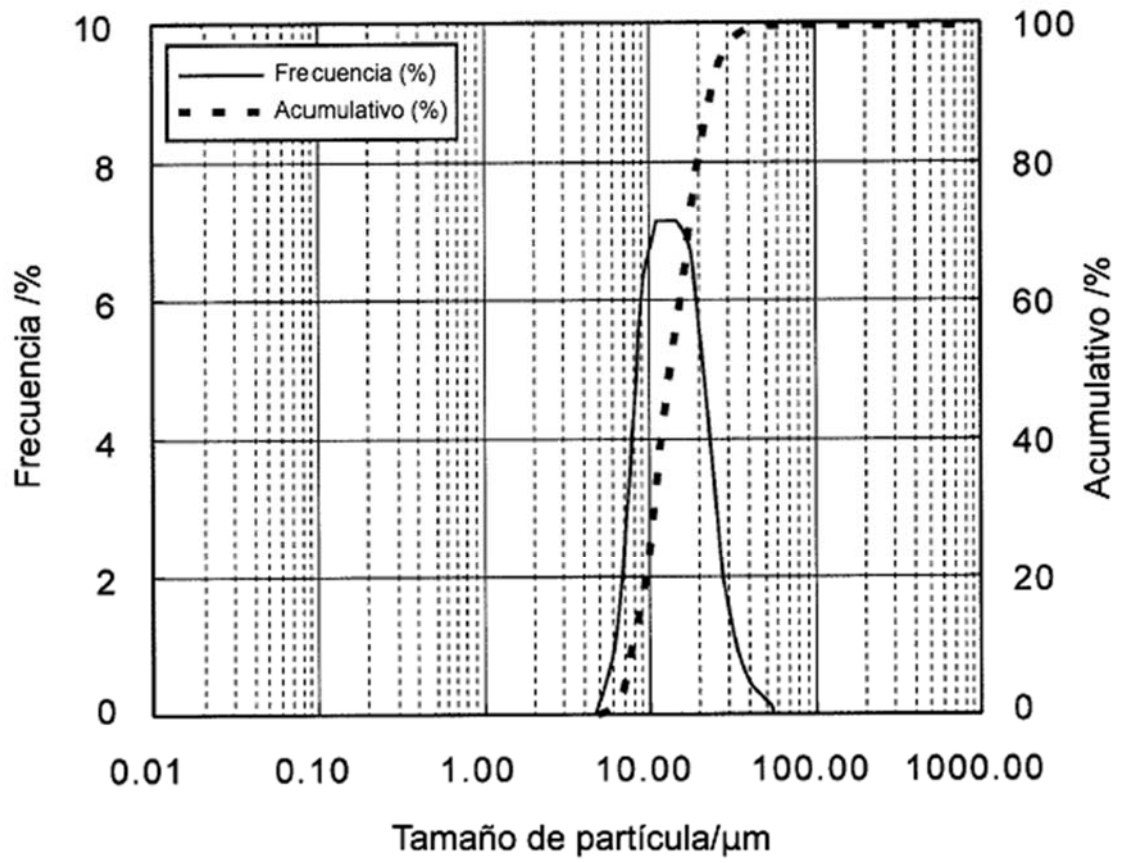
Fig.20

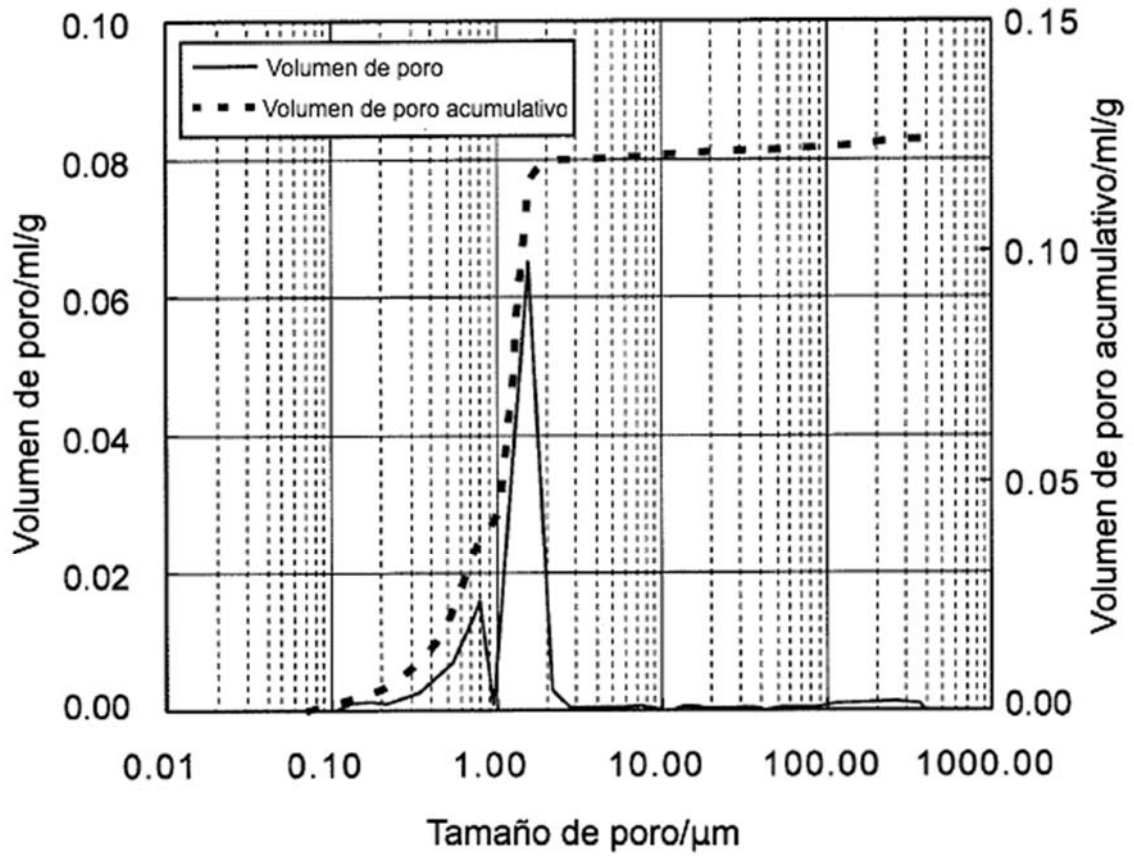
Fig.21

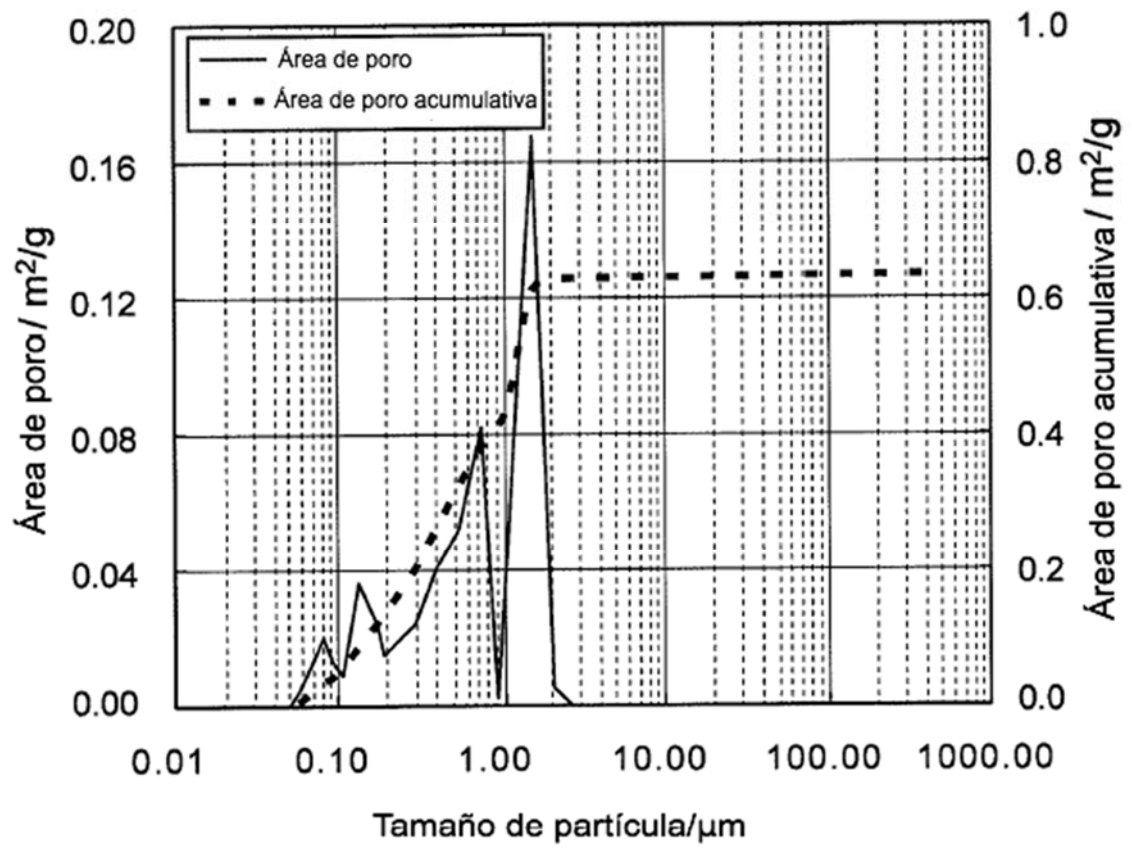
Fig.22

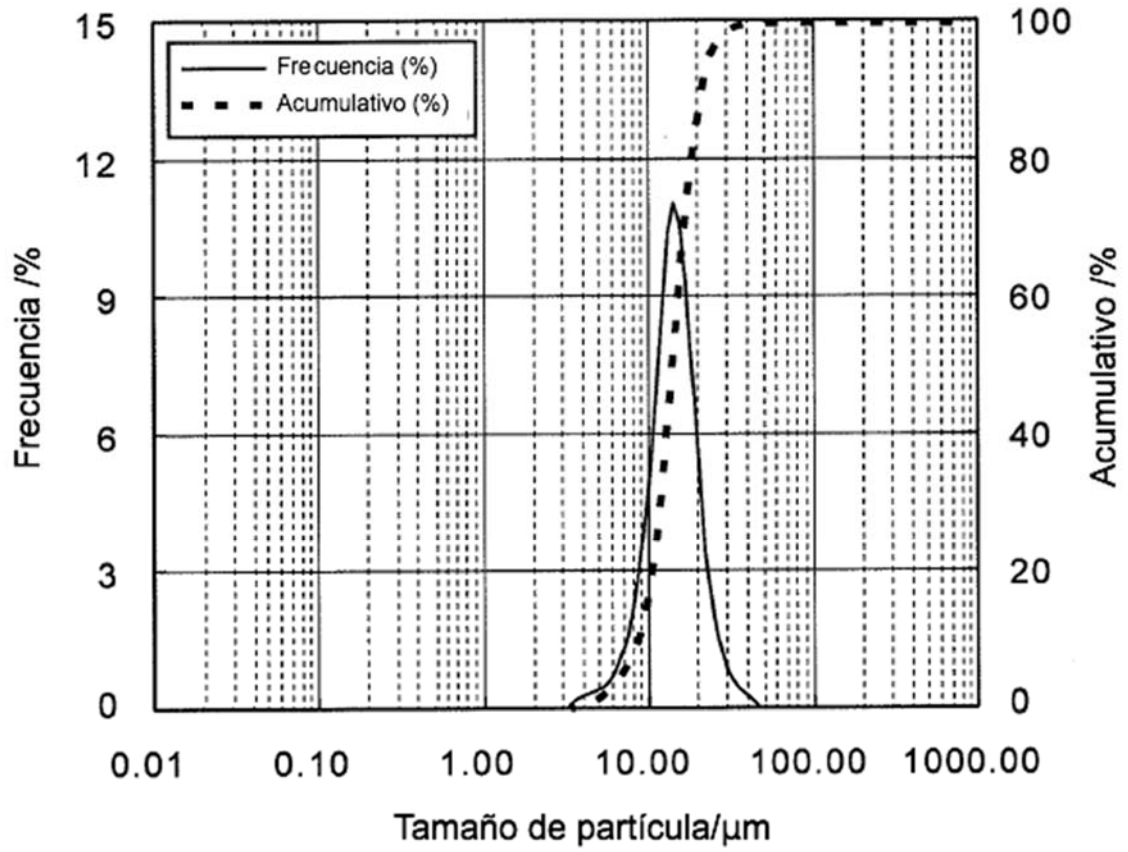
Fig.23

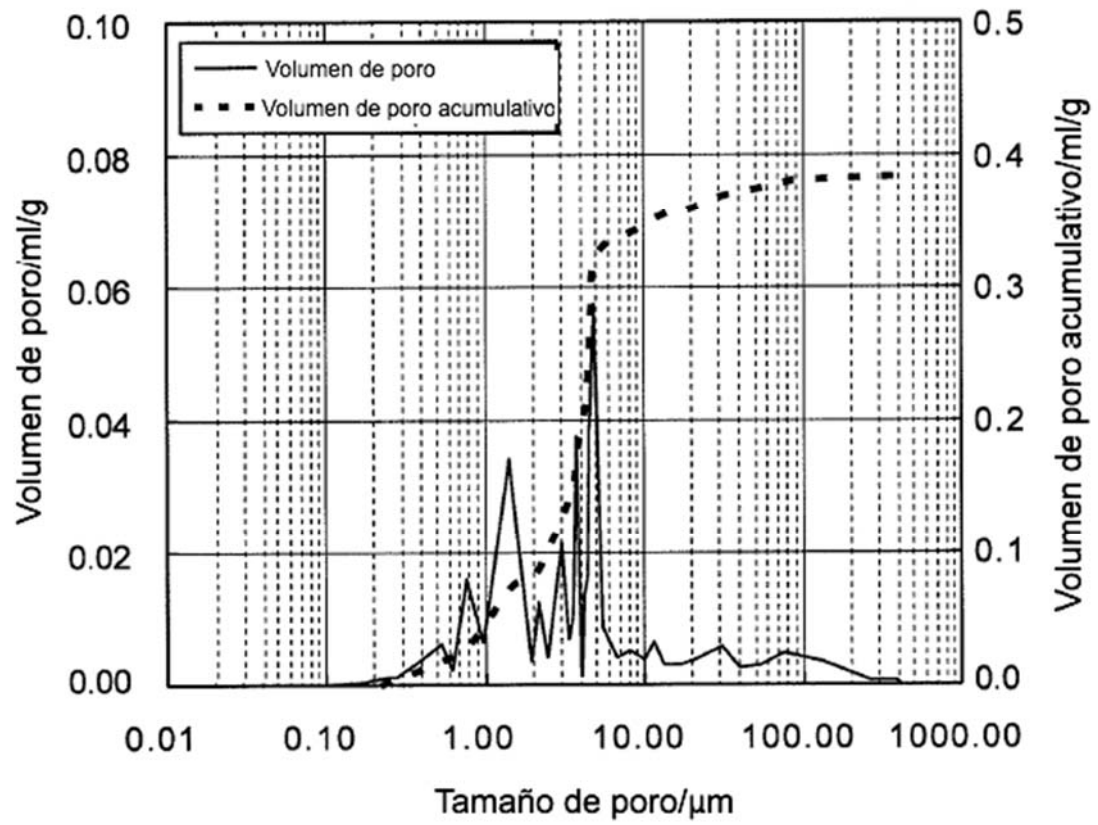
Fig.24

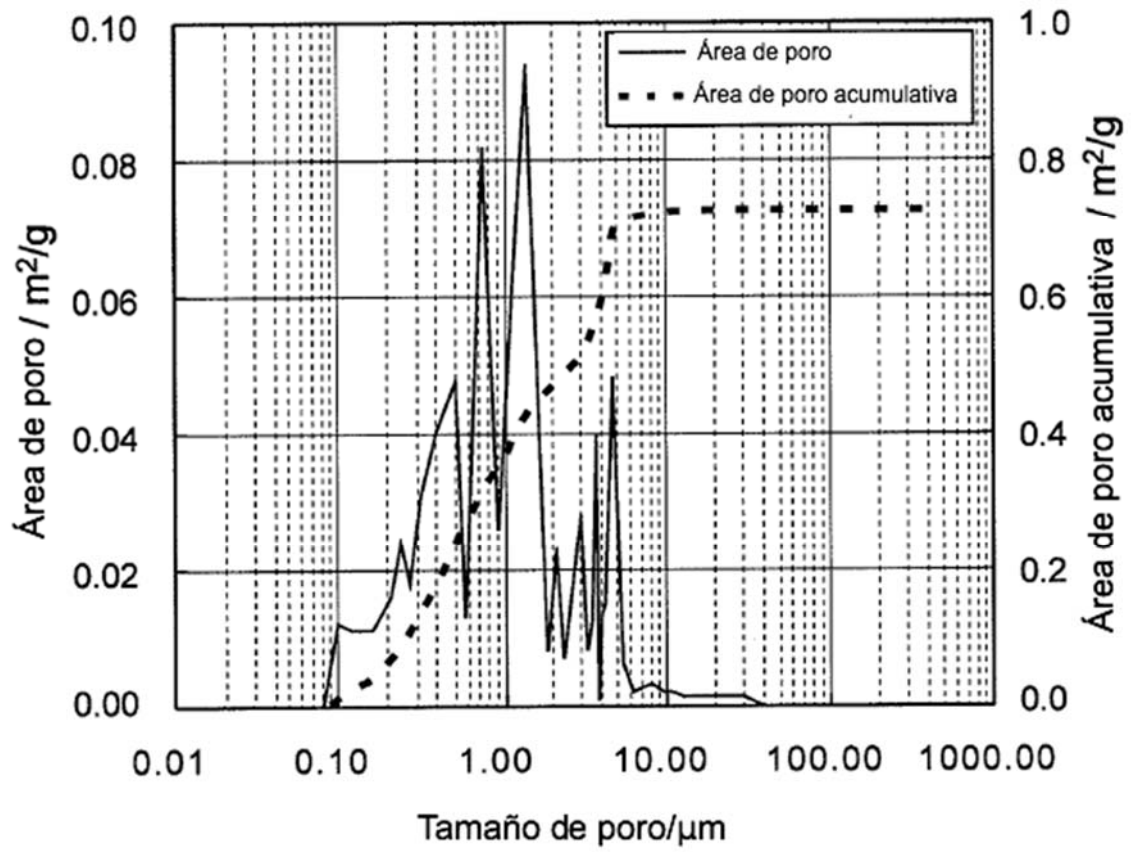
Fig.25

Fig.26

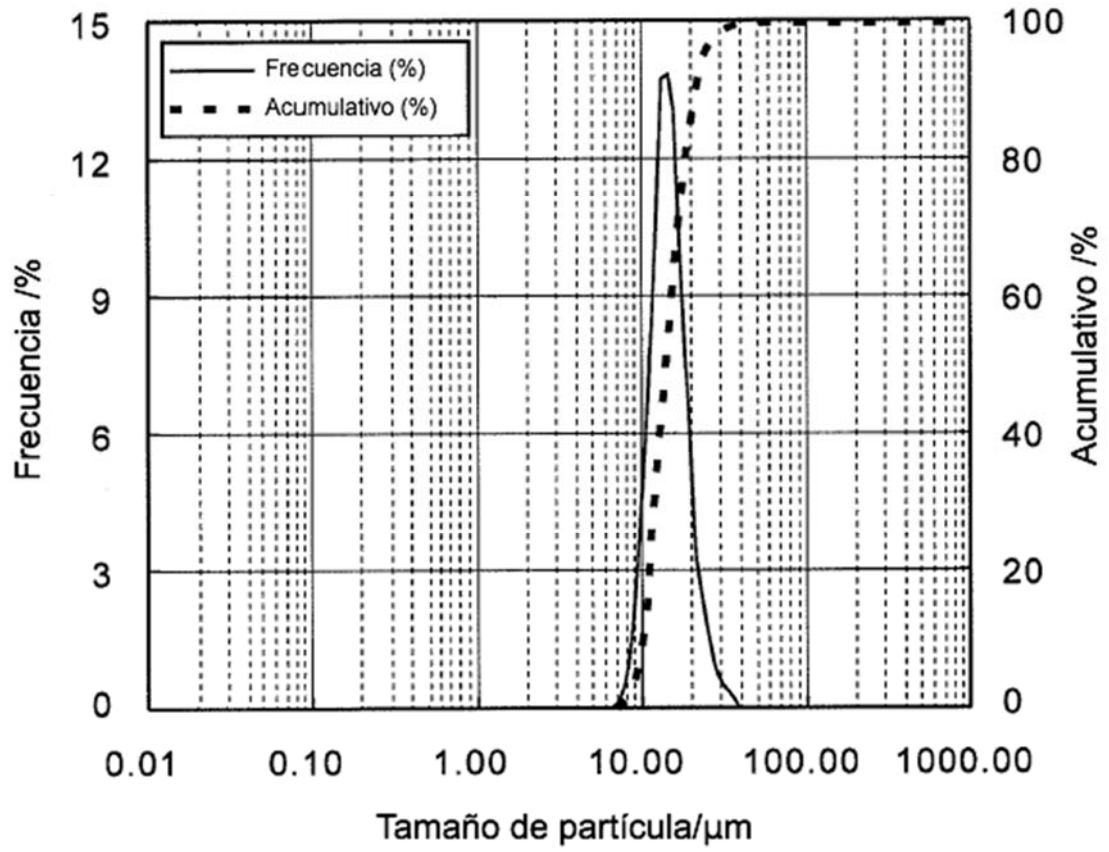


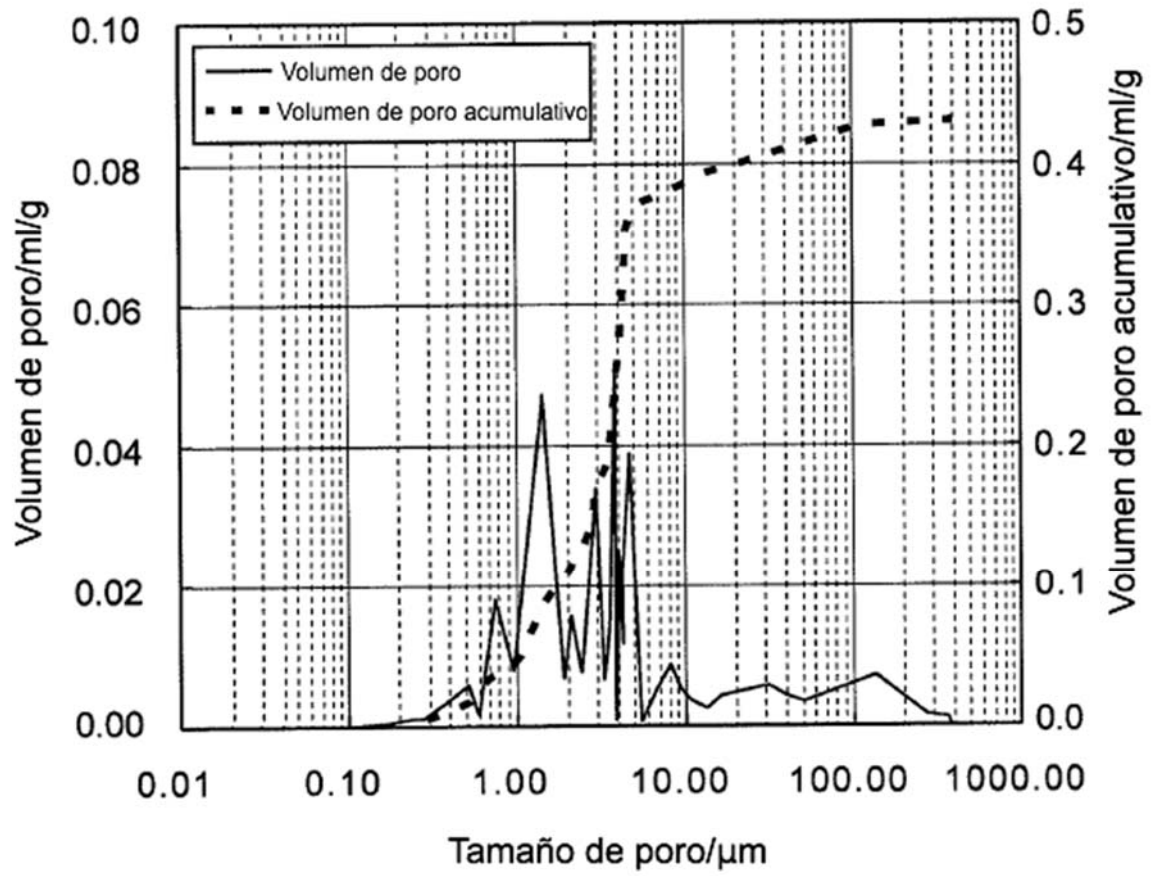
Fig.27

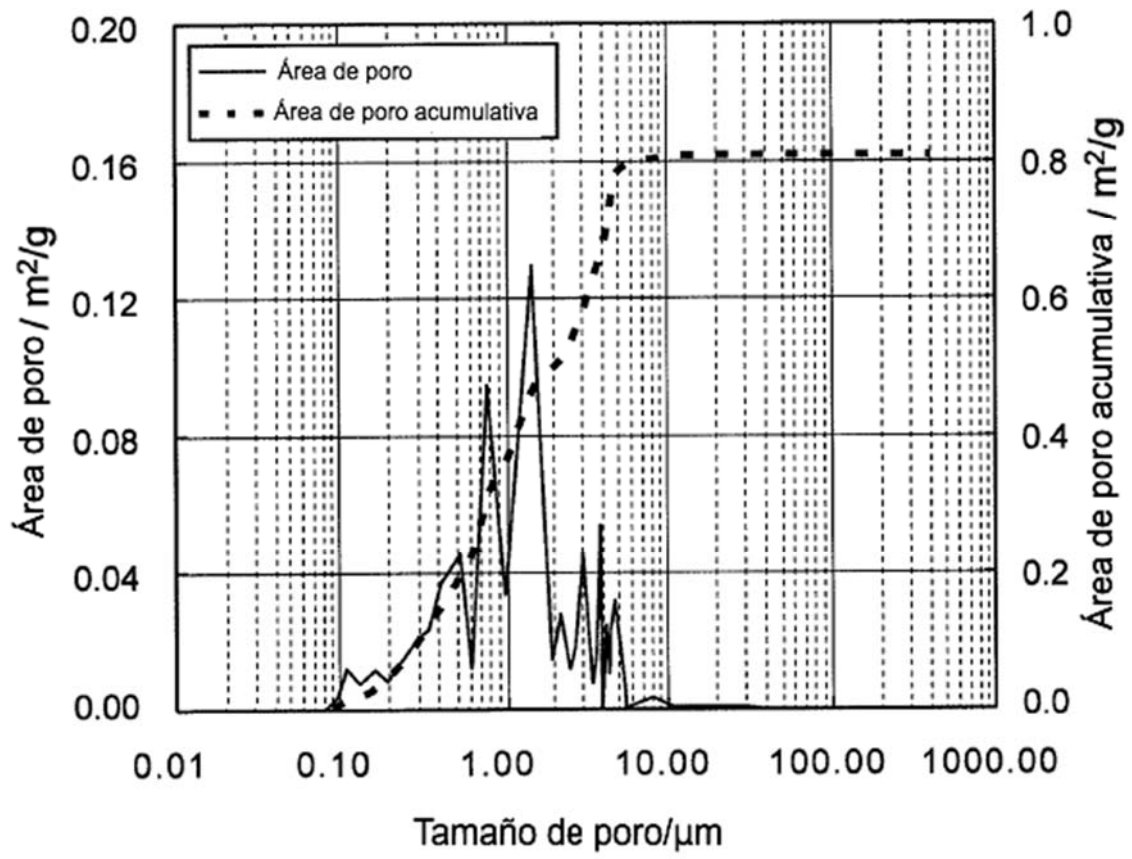
Fig.28

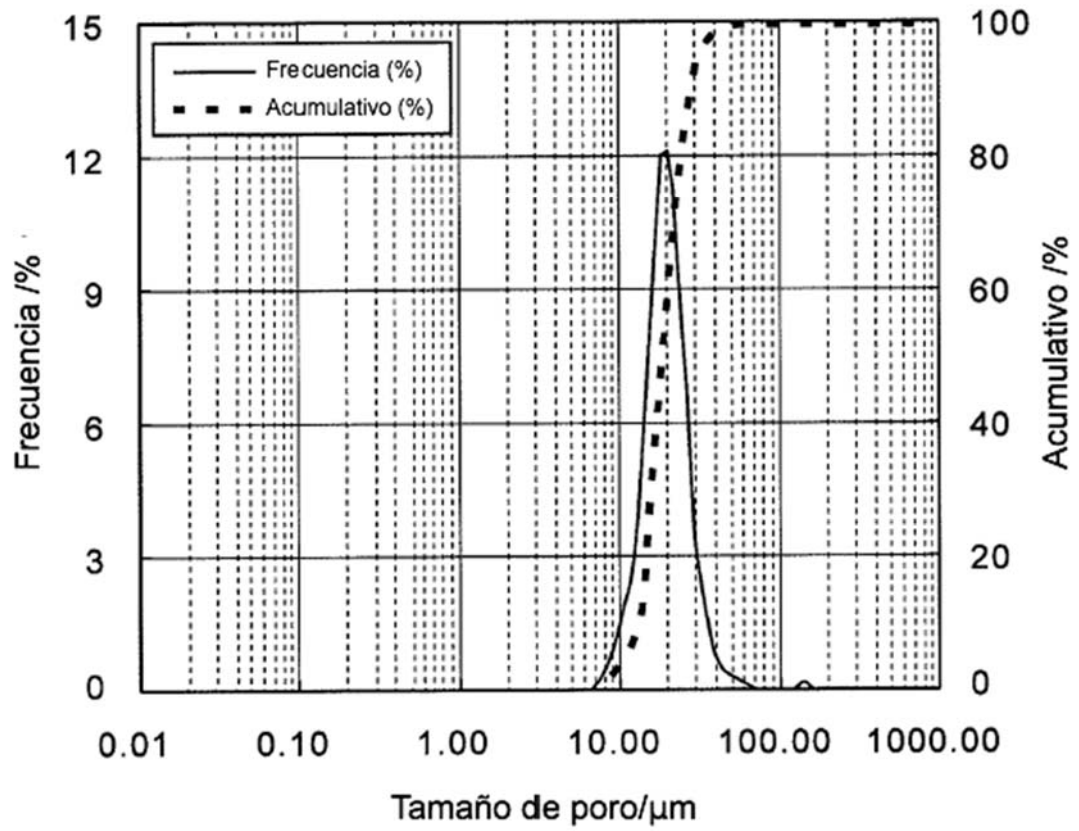
Fig.29

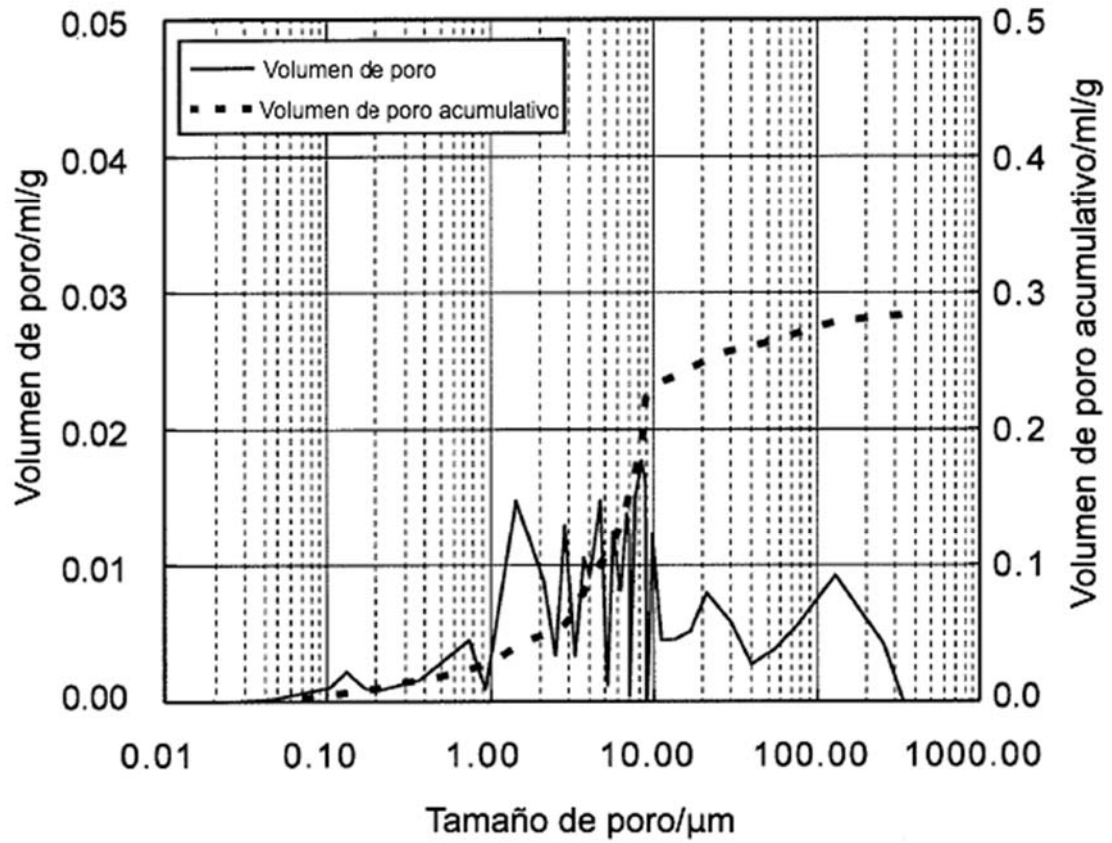
Fig.30

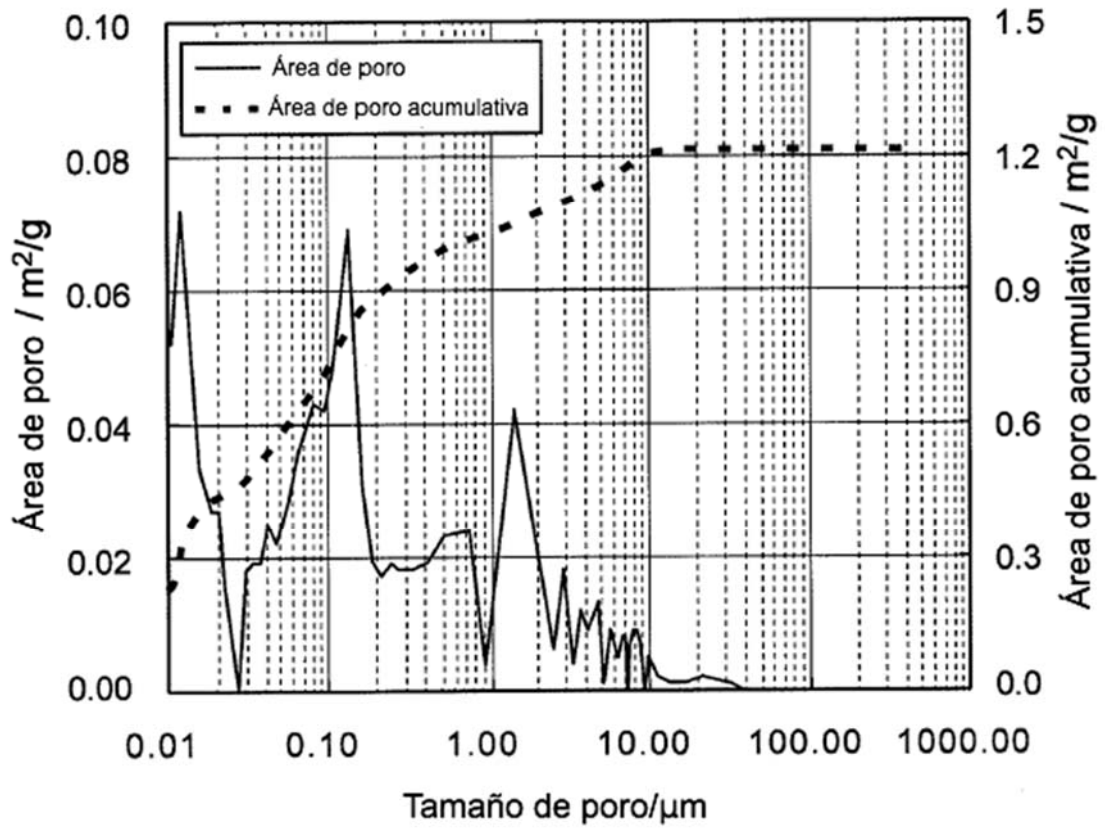
Fig.31

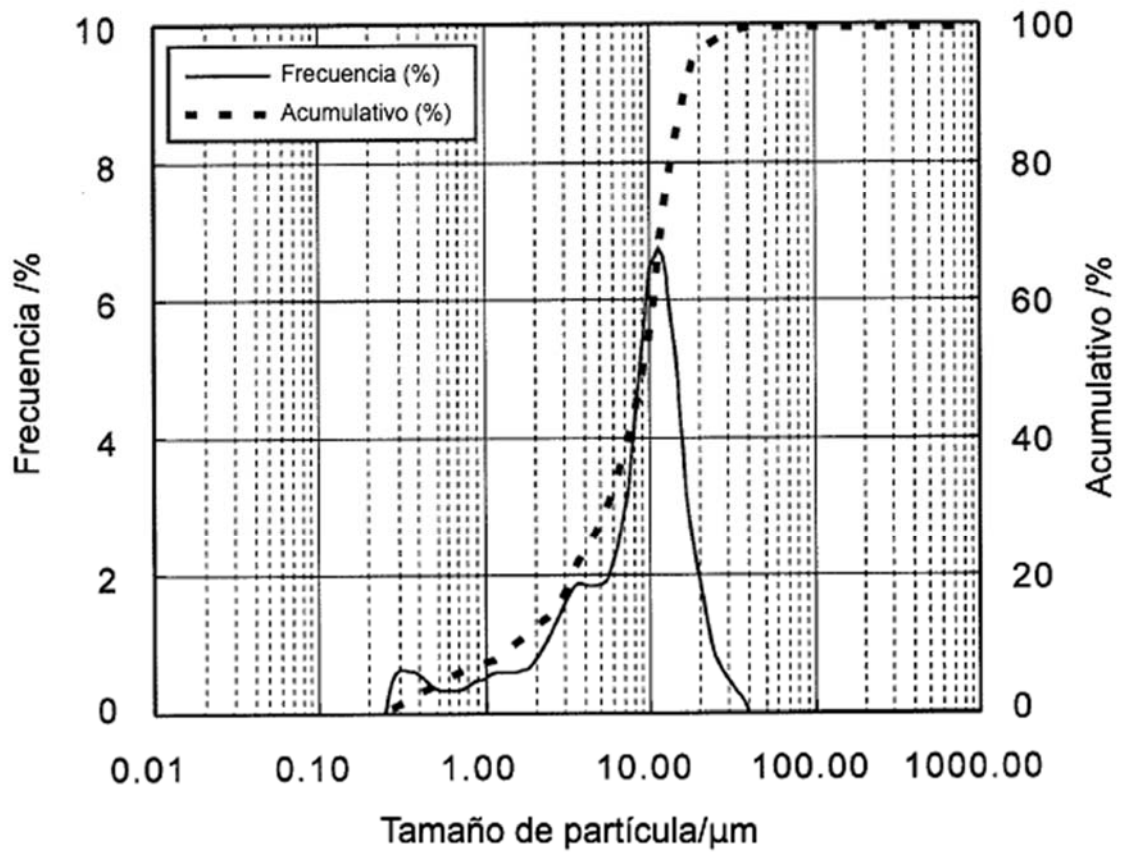
Fig.32

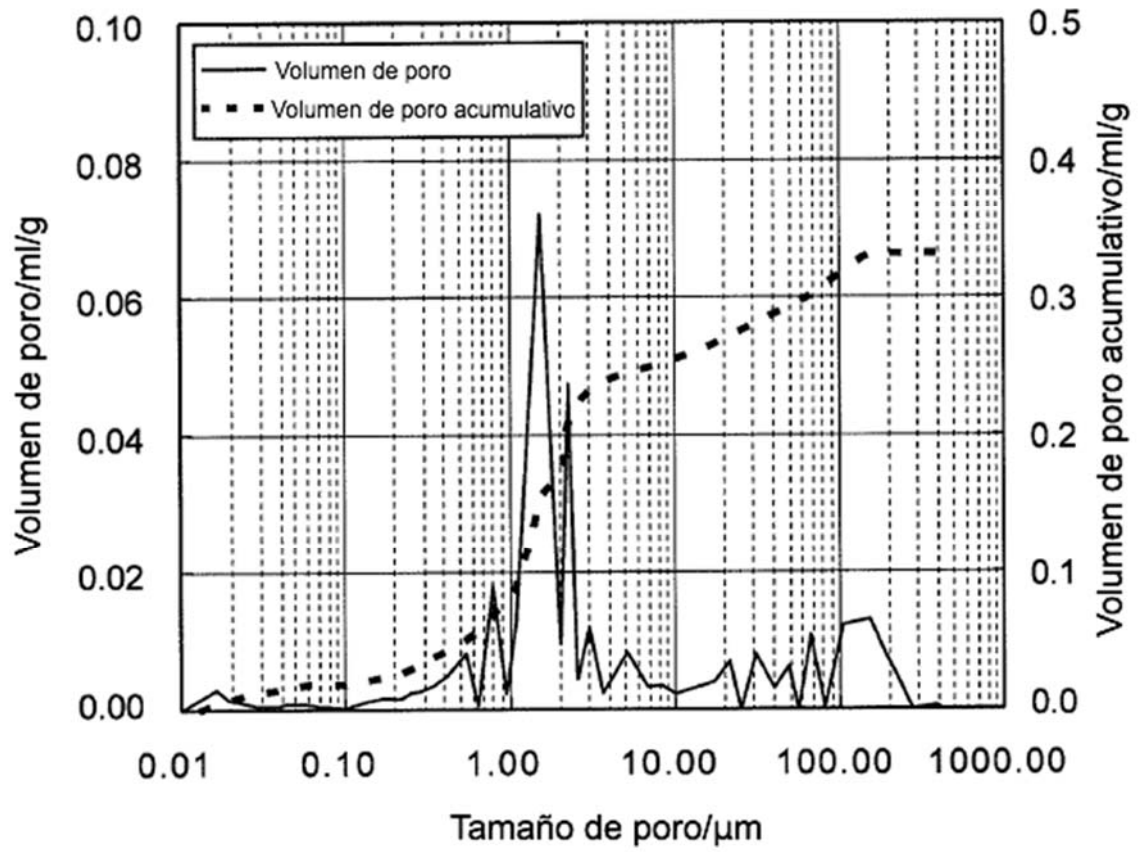
Fig.33

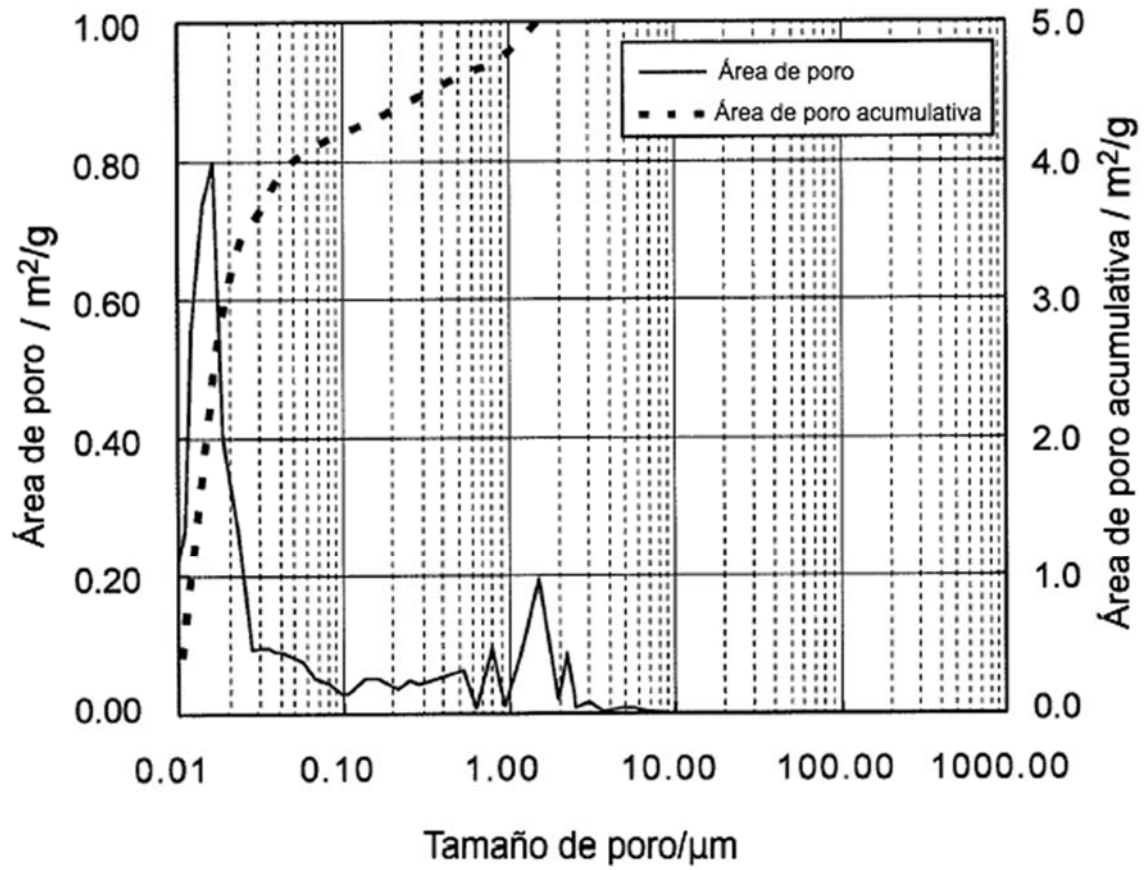
Fig.34

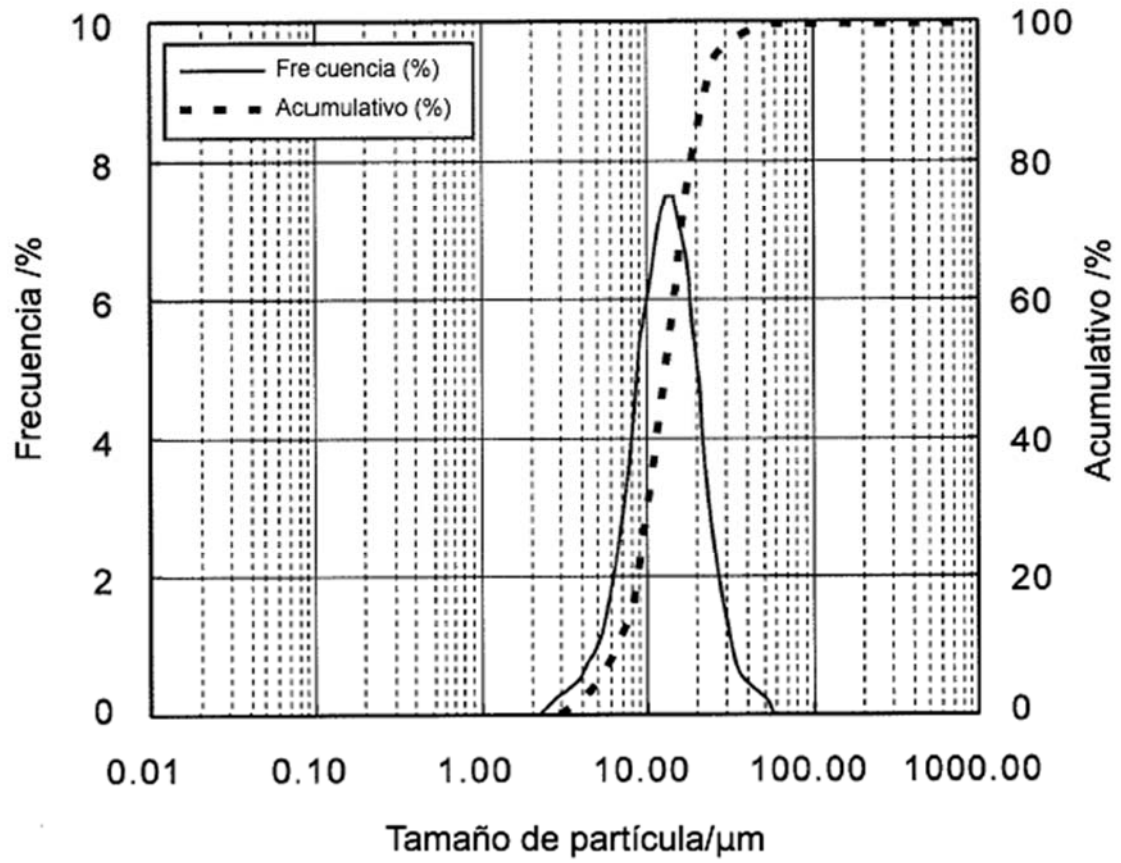
Fig.35

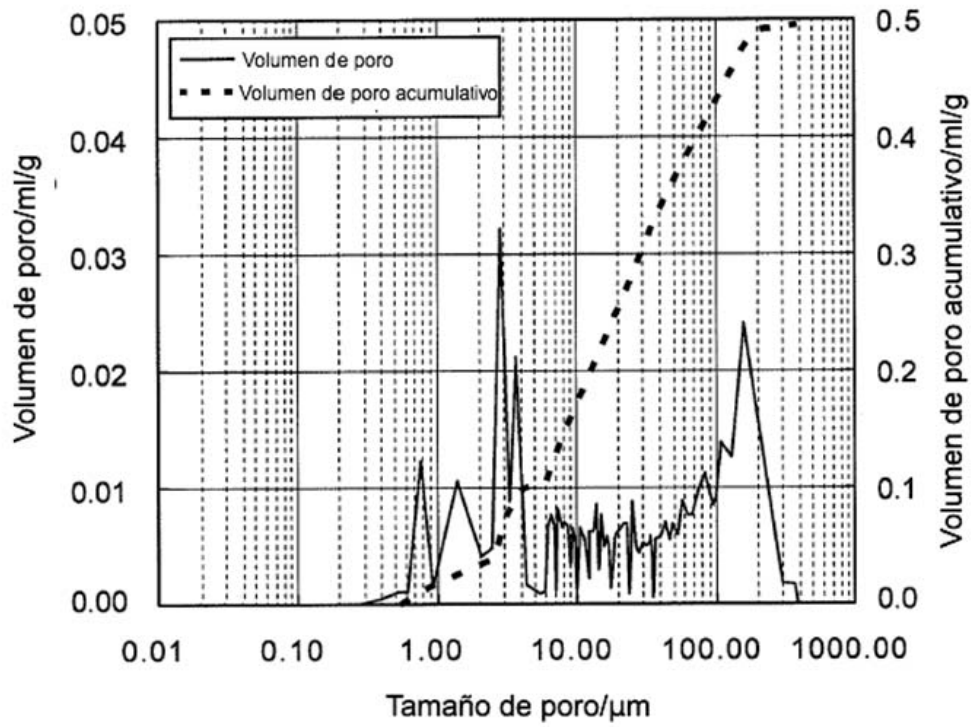
Fig.36

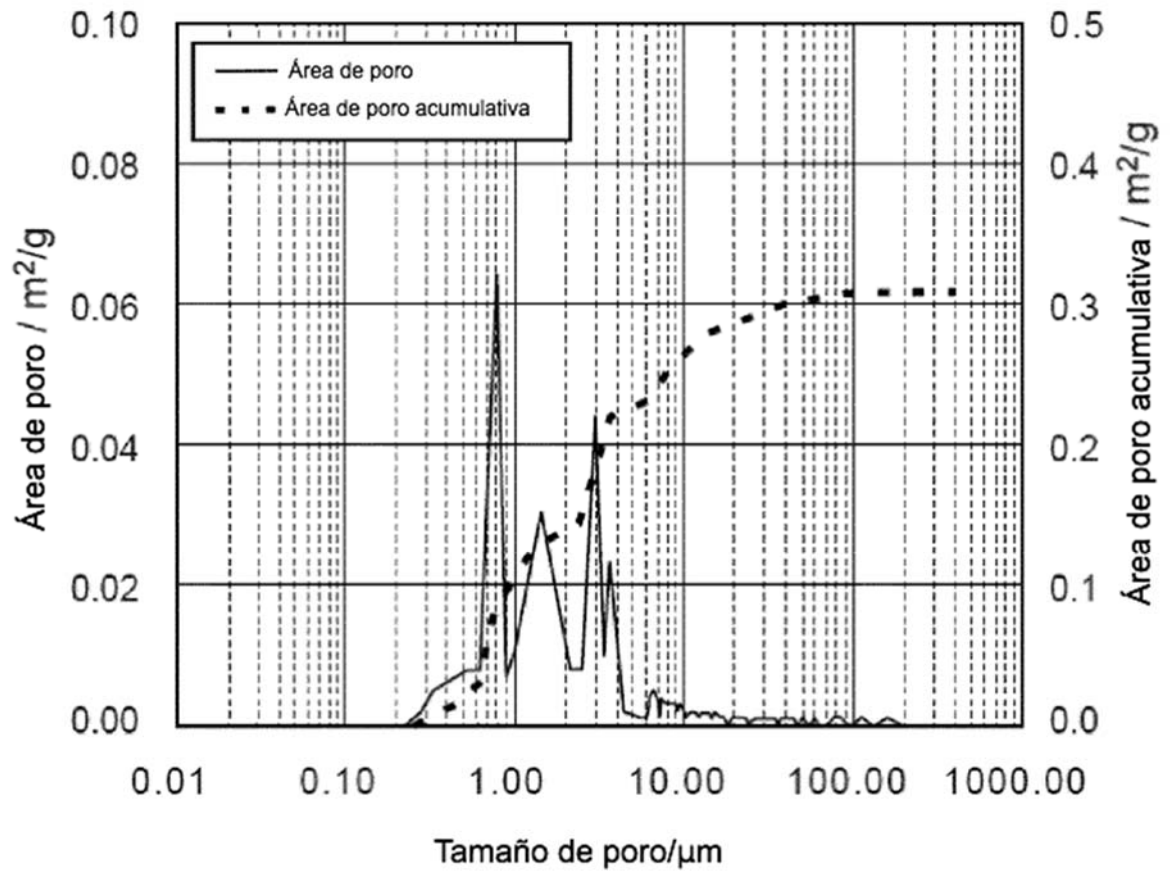
Fig.37

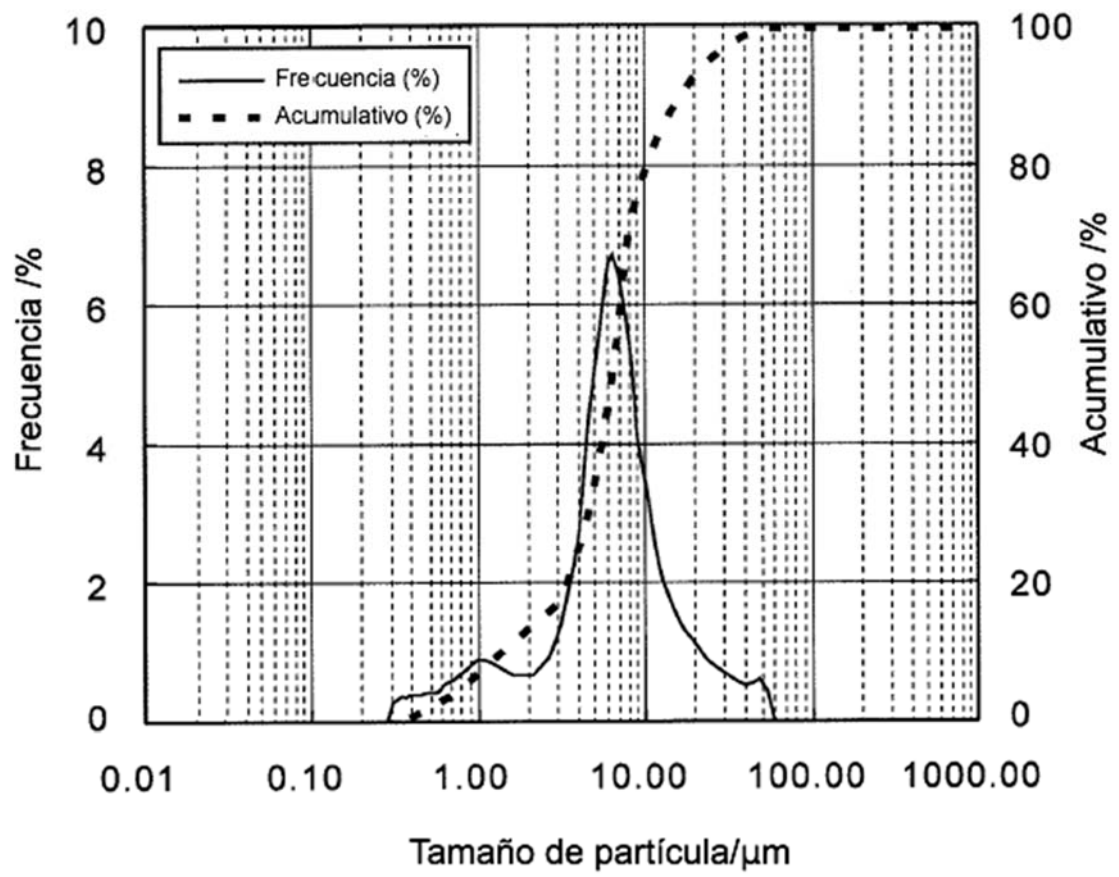
Fig.38

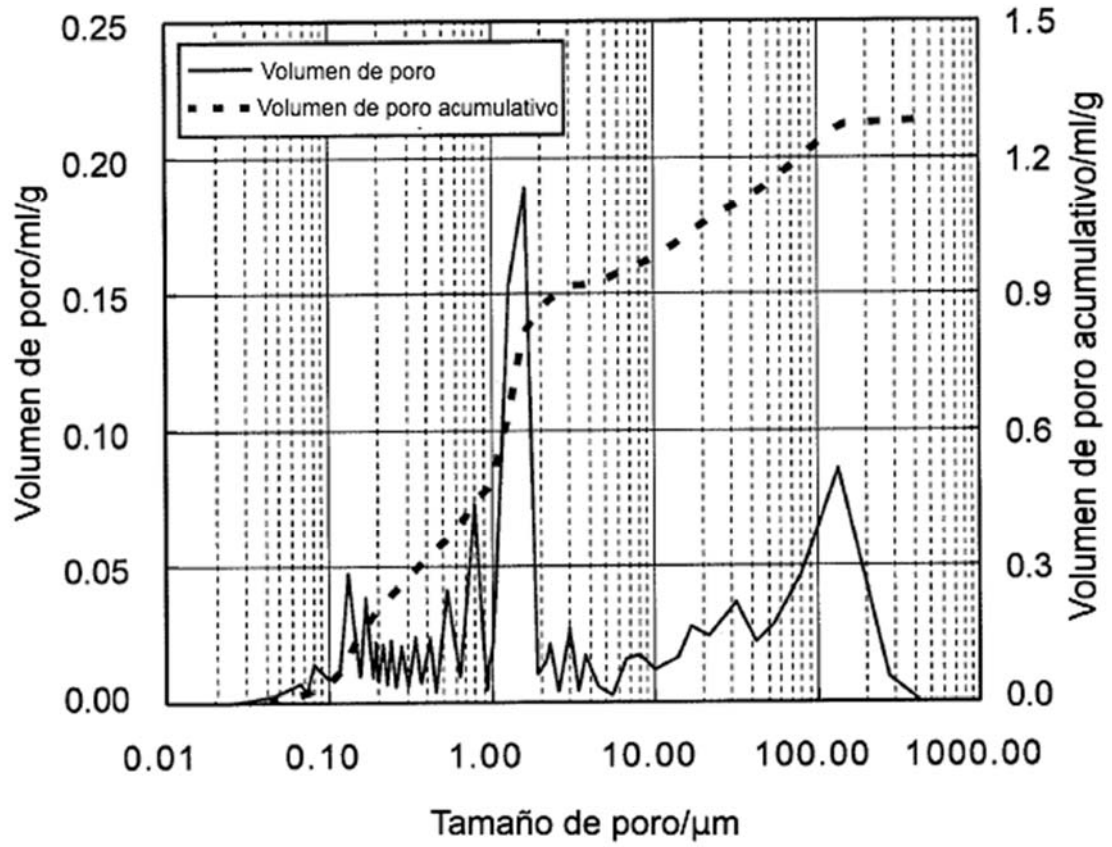
Fig.39

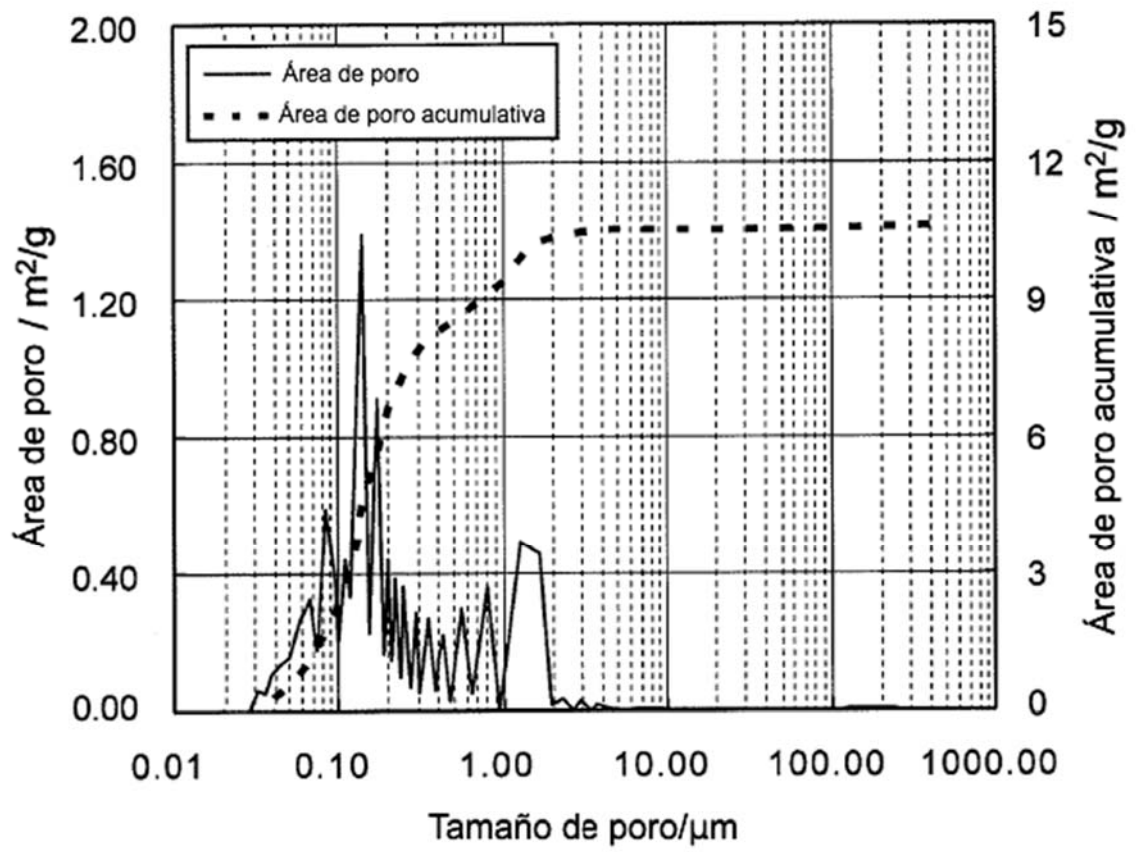
Fig.40

Fig.41

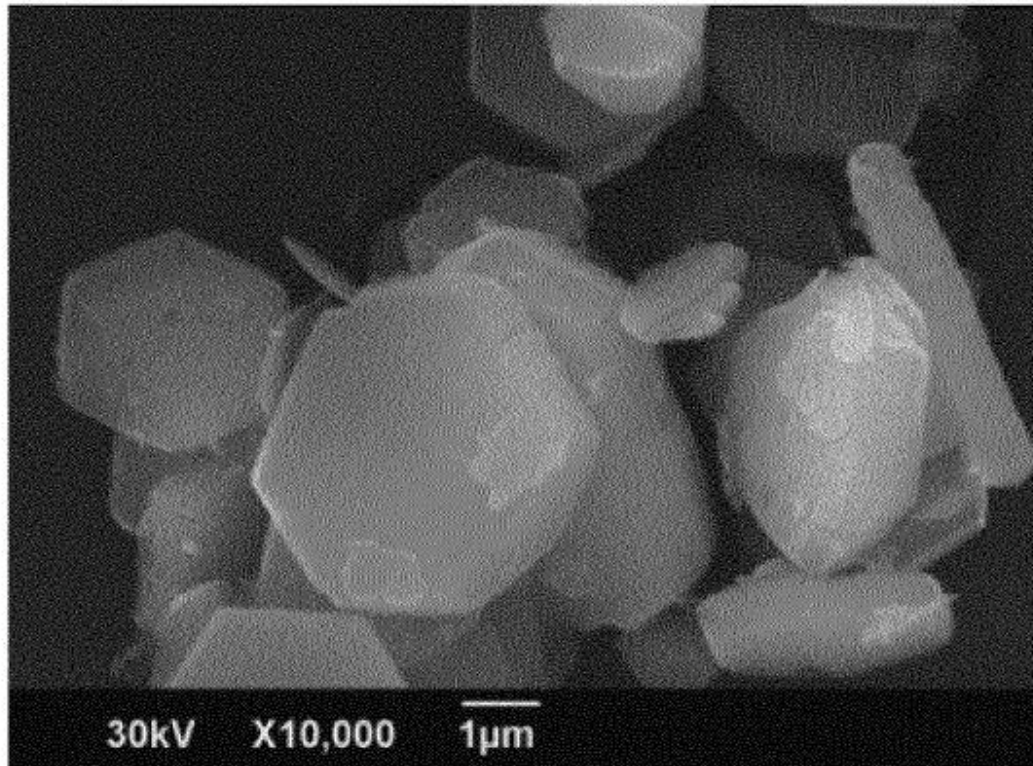


Fig.42

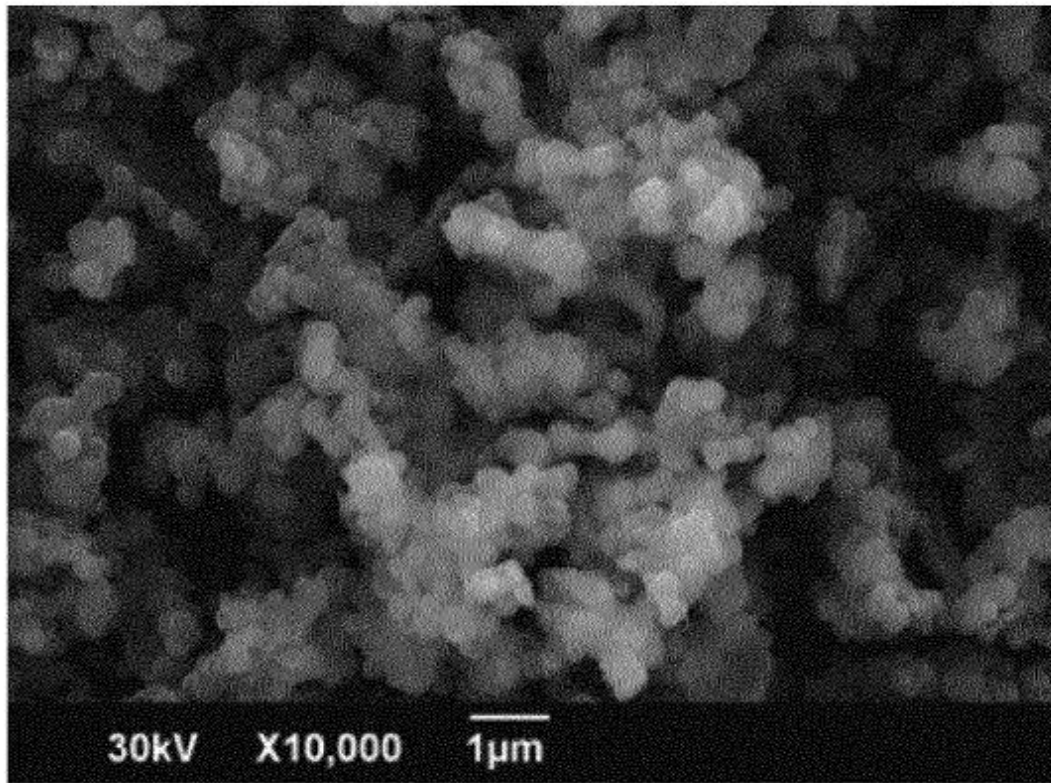


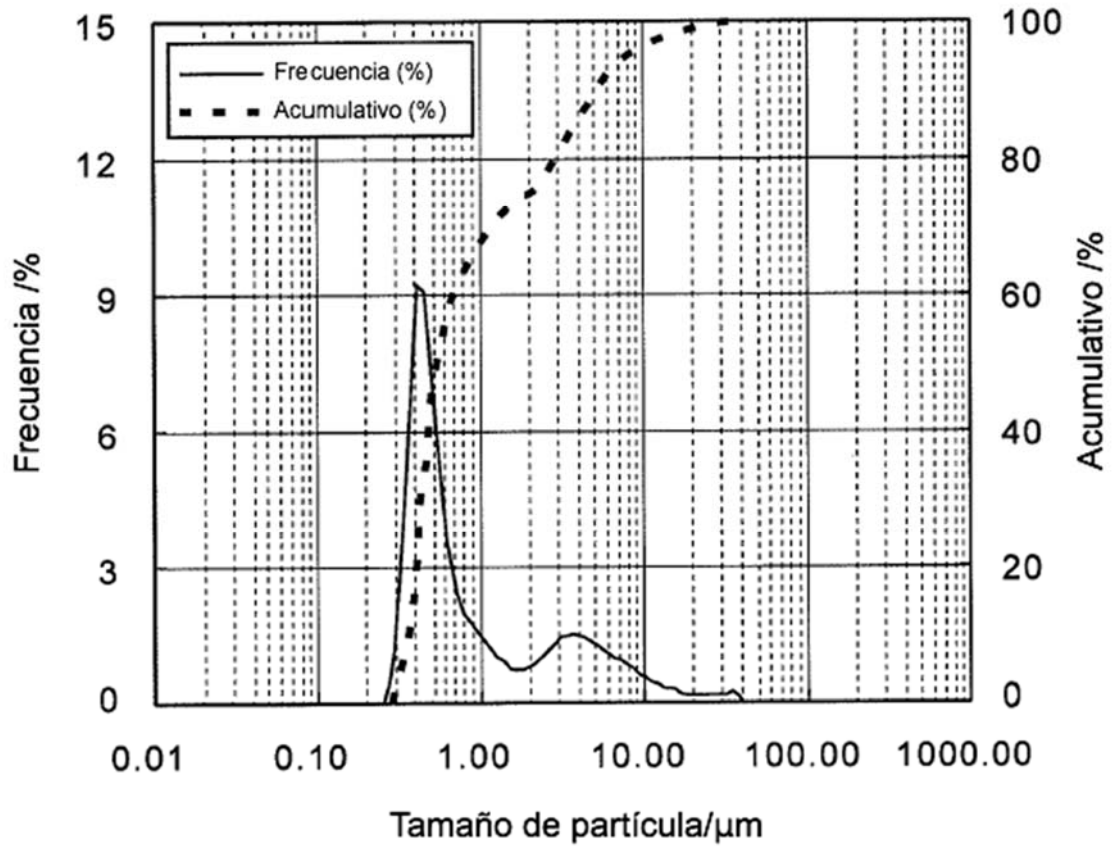
Fig.43

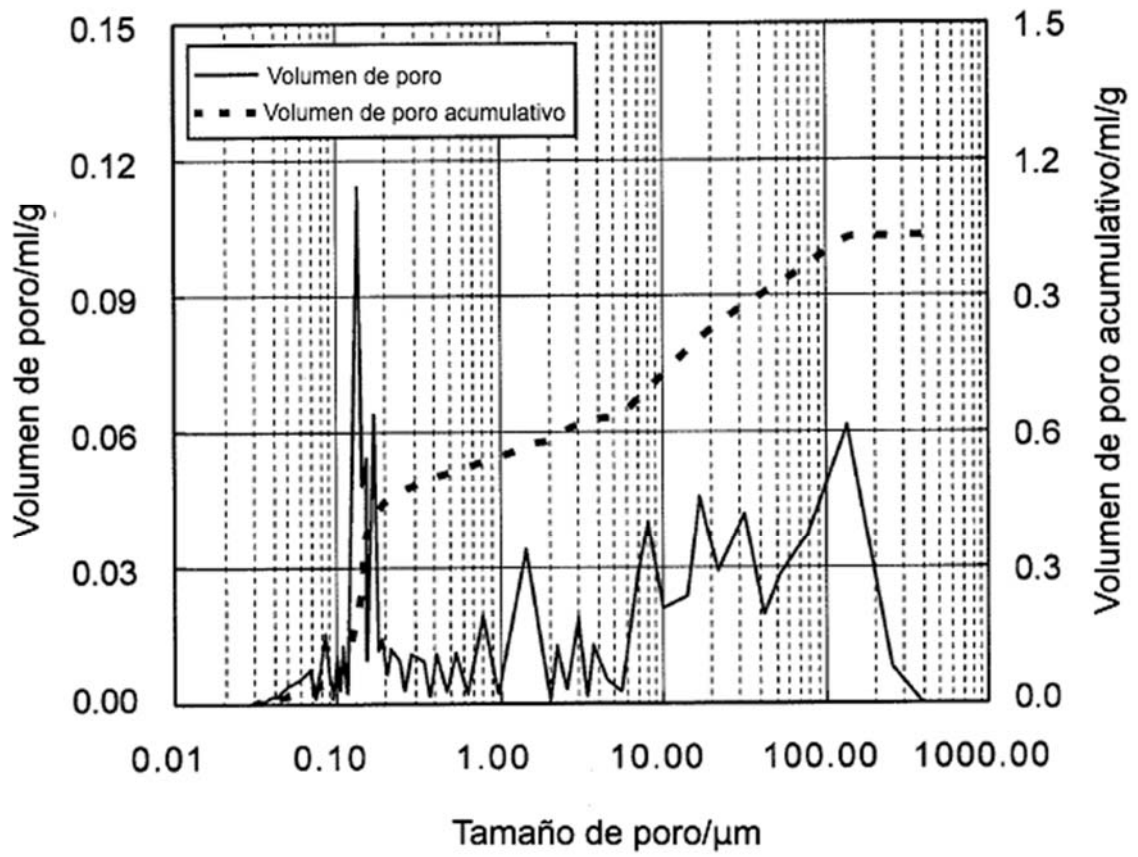
Fig.44

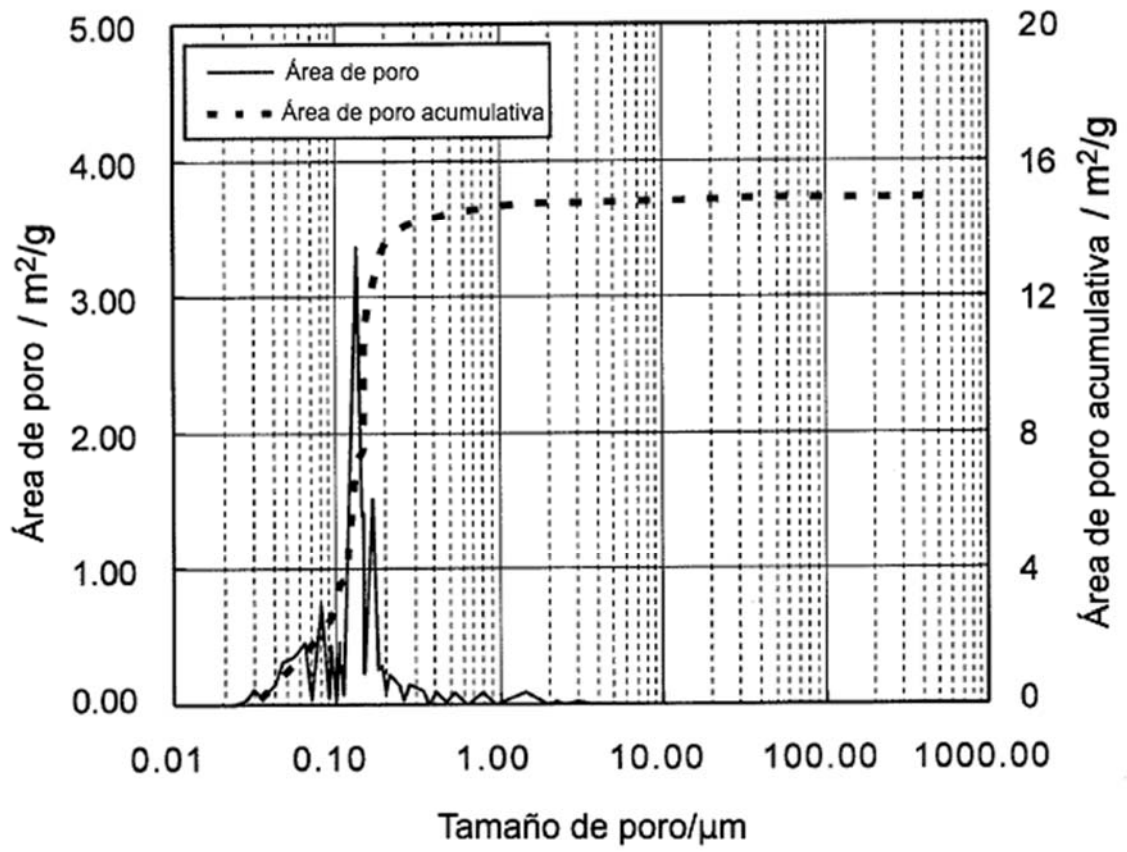
Fig.45

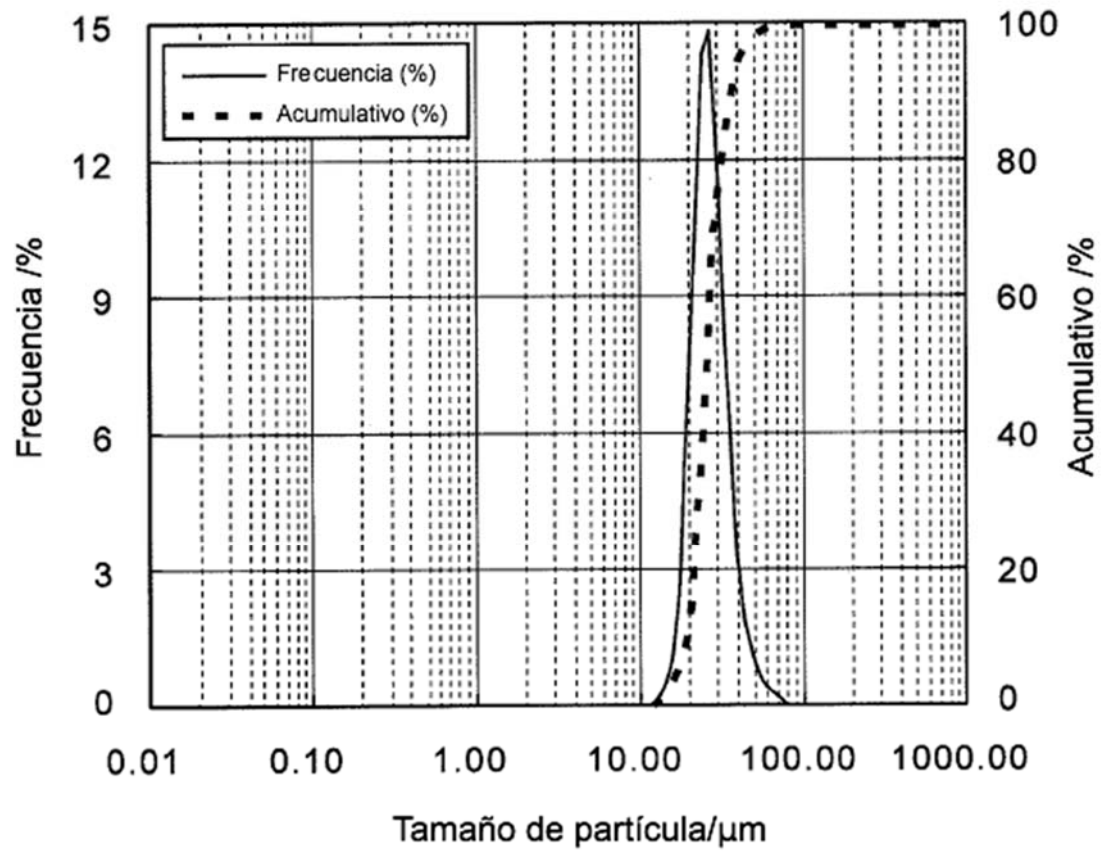
Fig.46

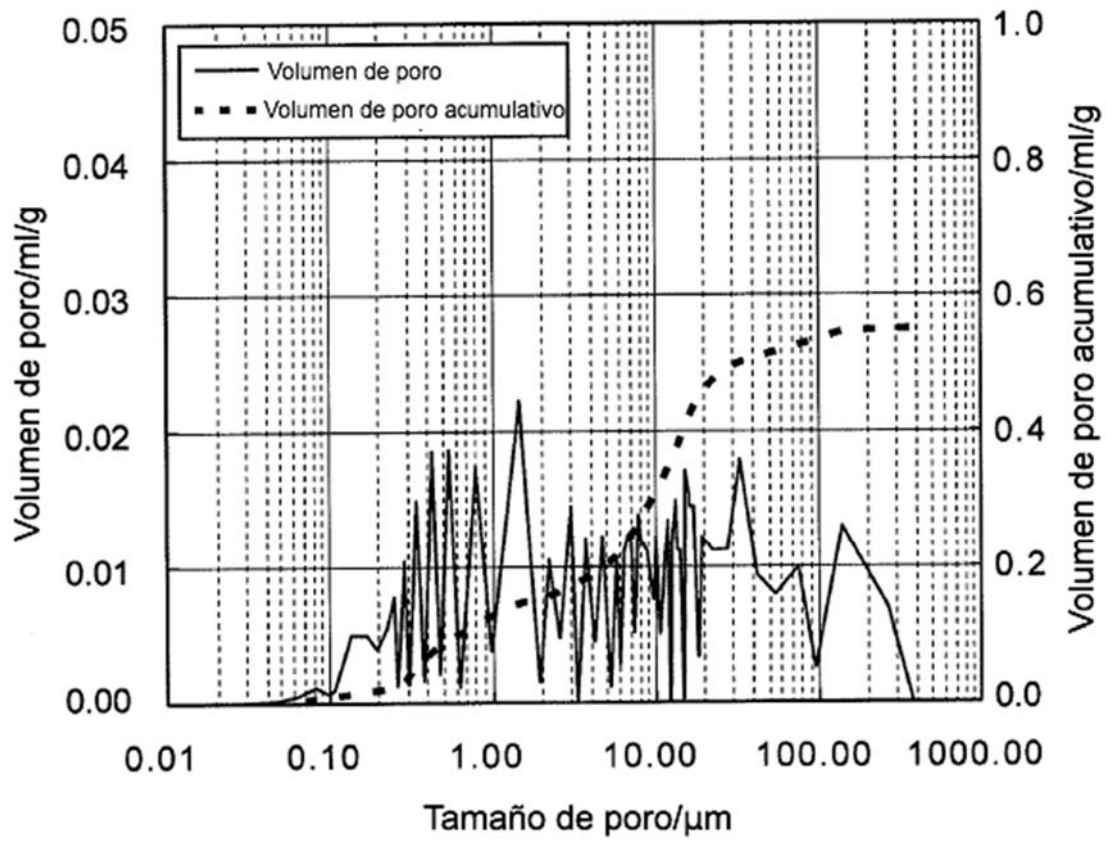
Fig.47

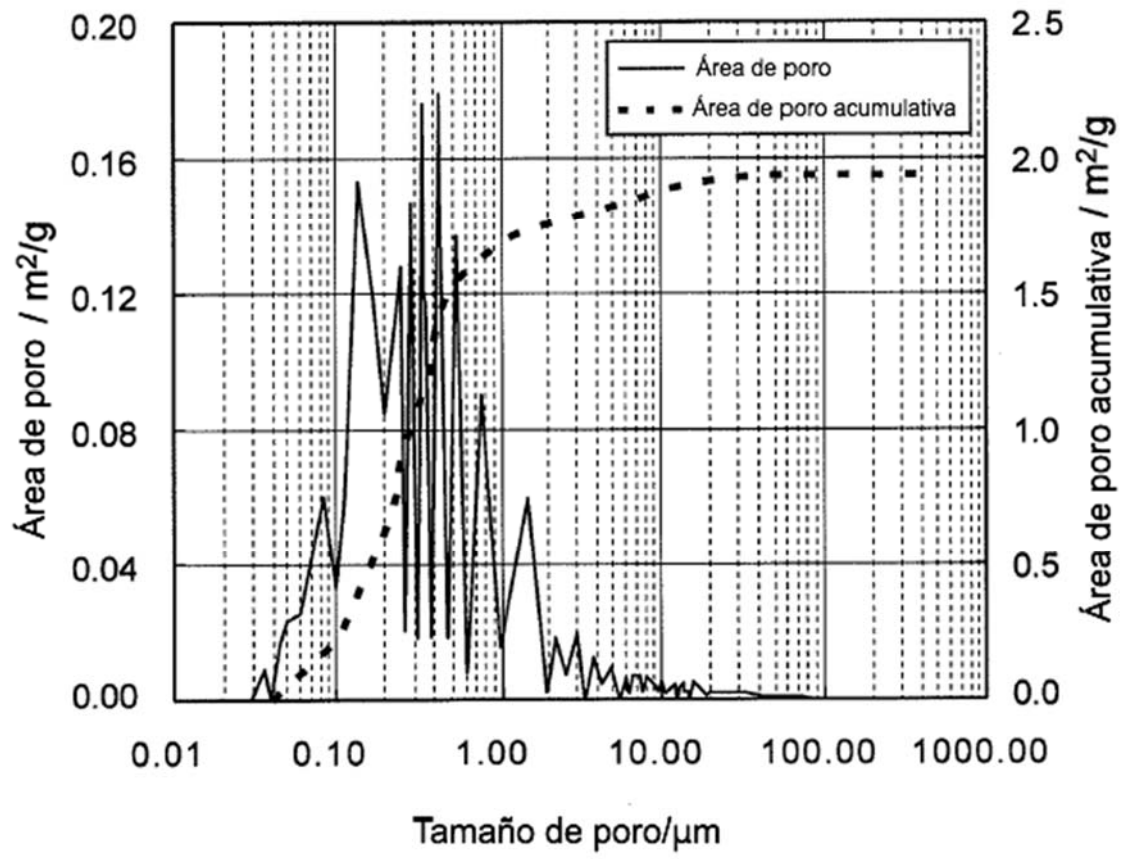
Fig.48

Fig.49

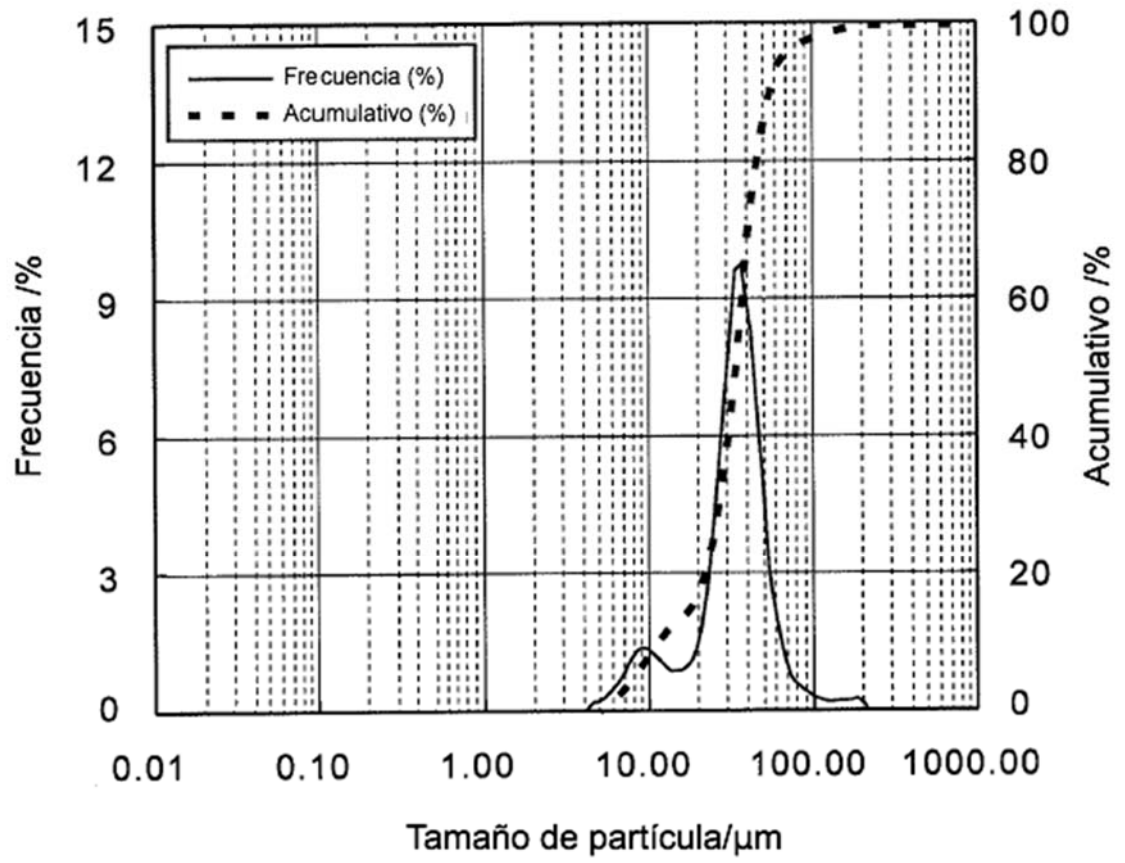


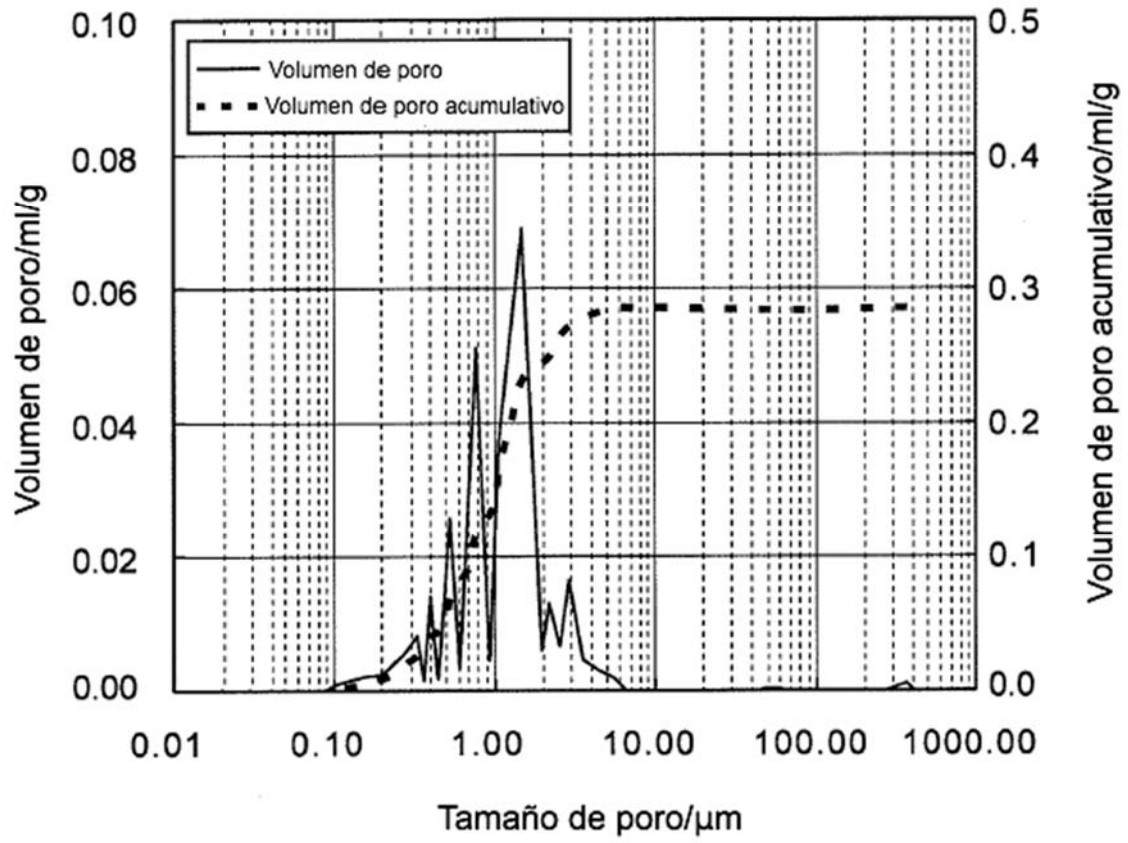
Fig.50

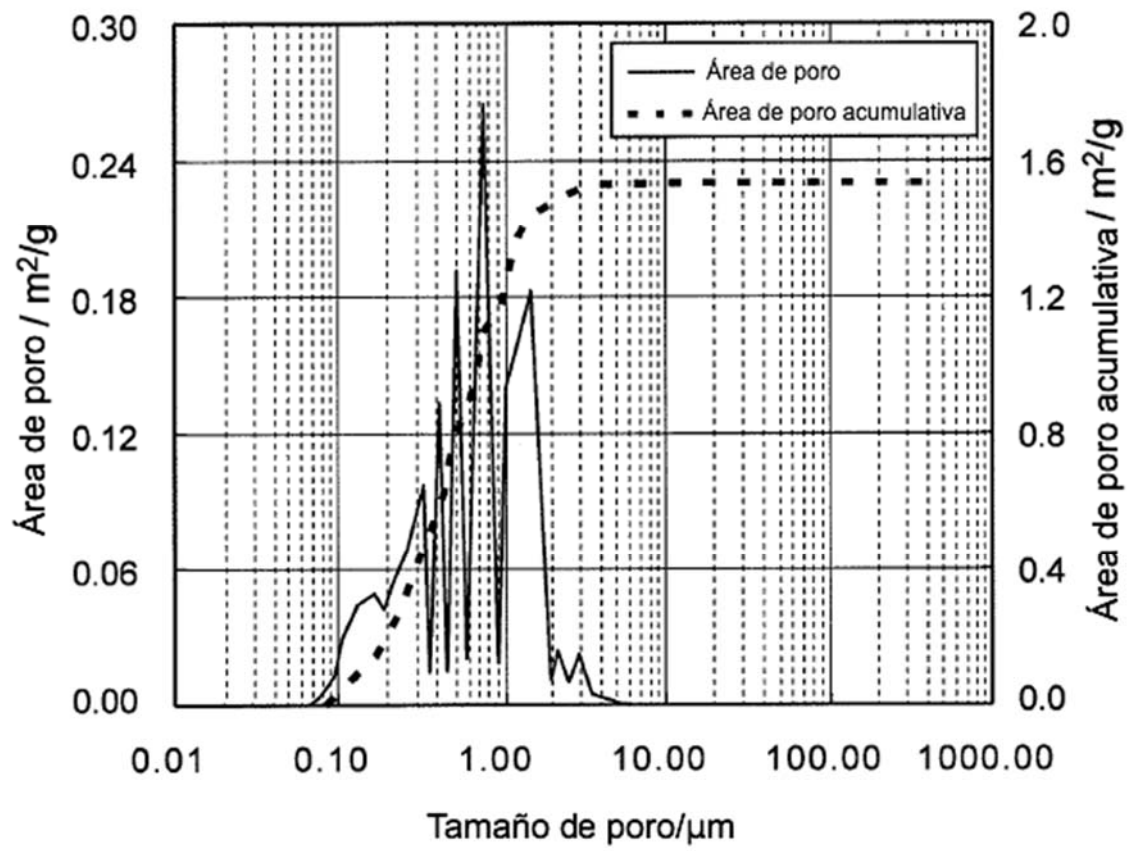
Fig.51

Fig.52

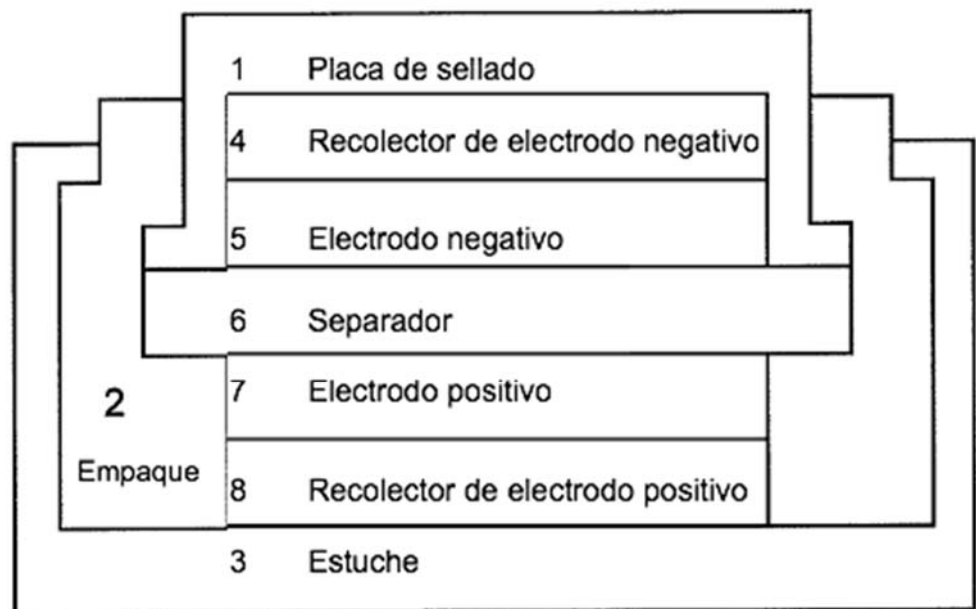


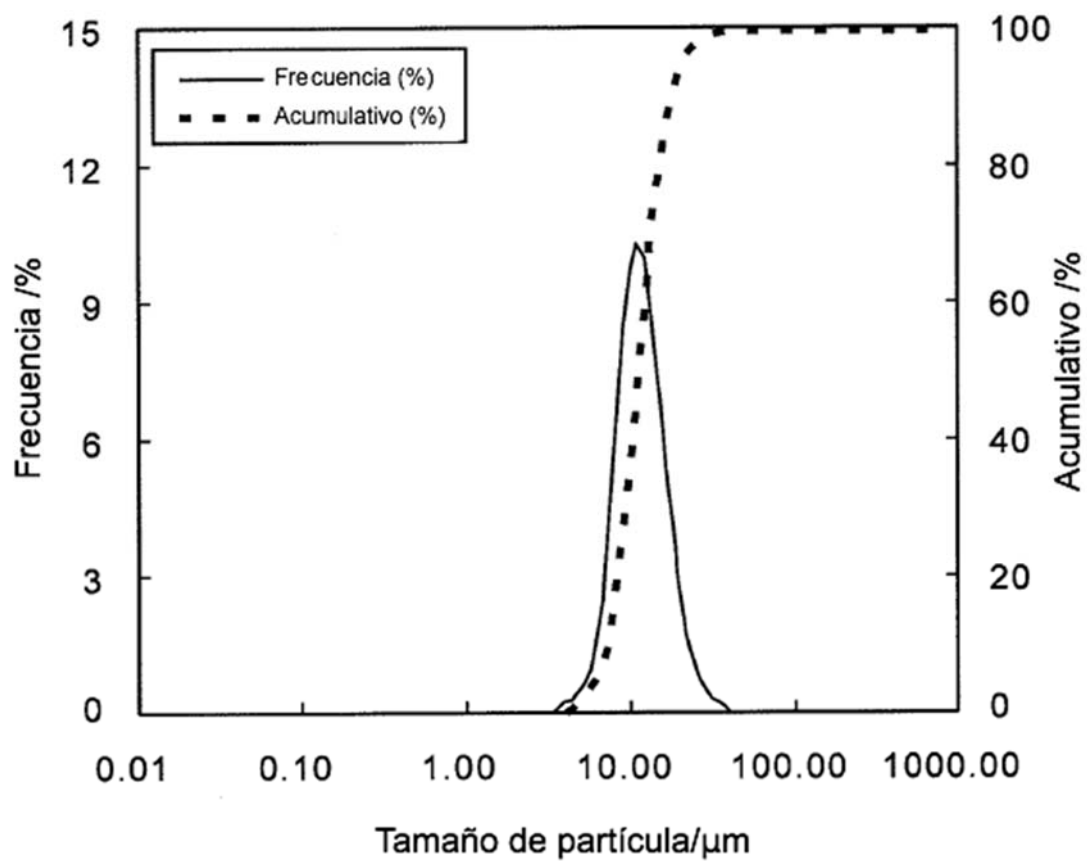
Fig.53

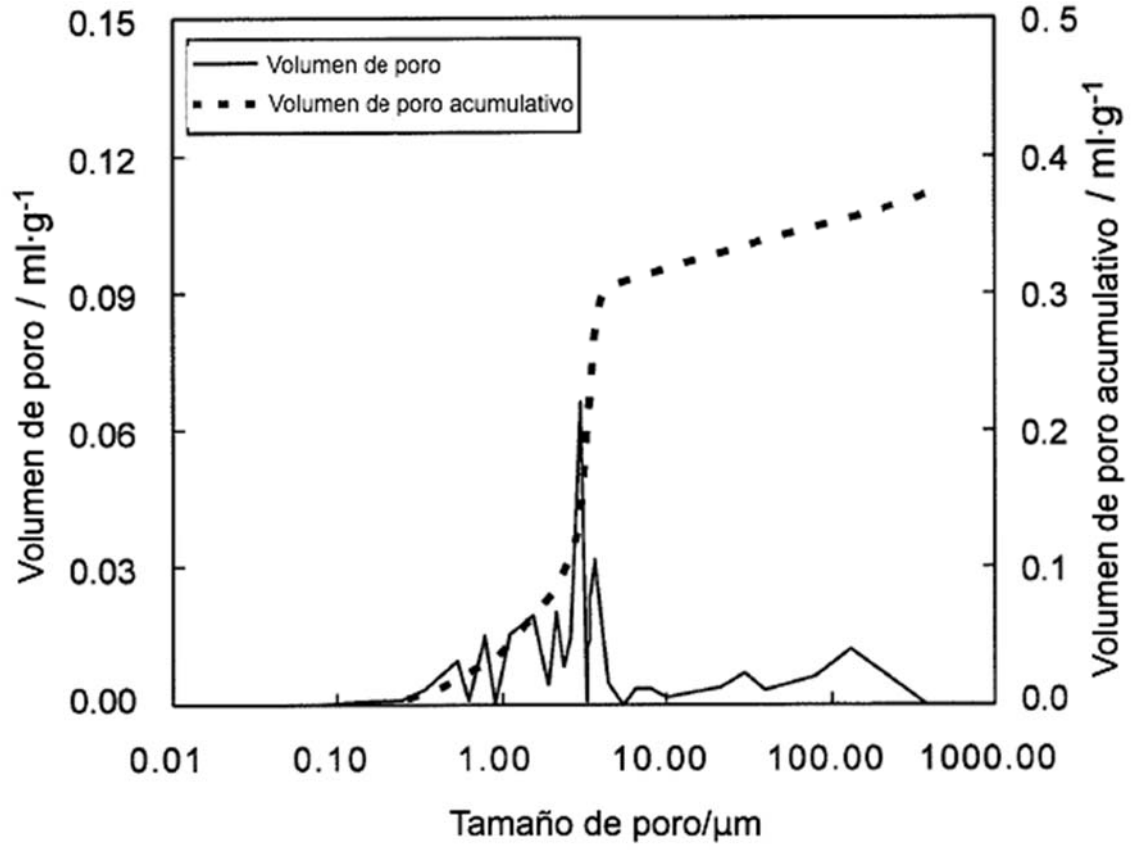
Fig.54

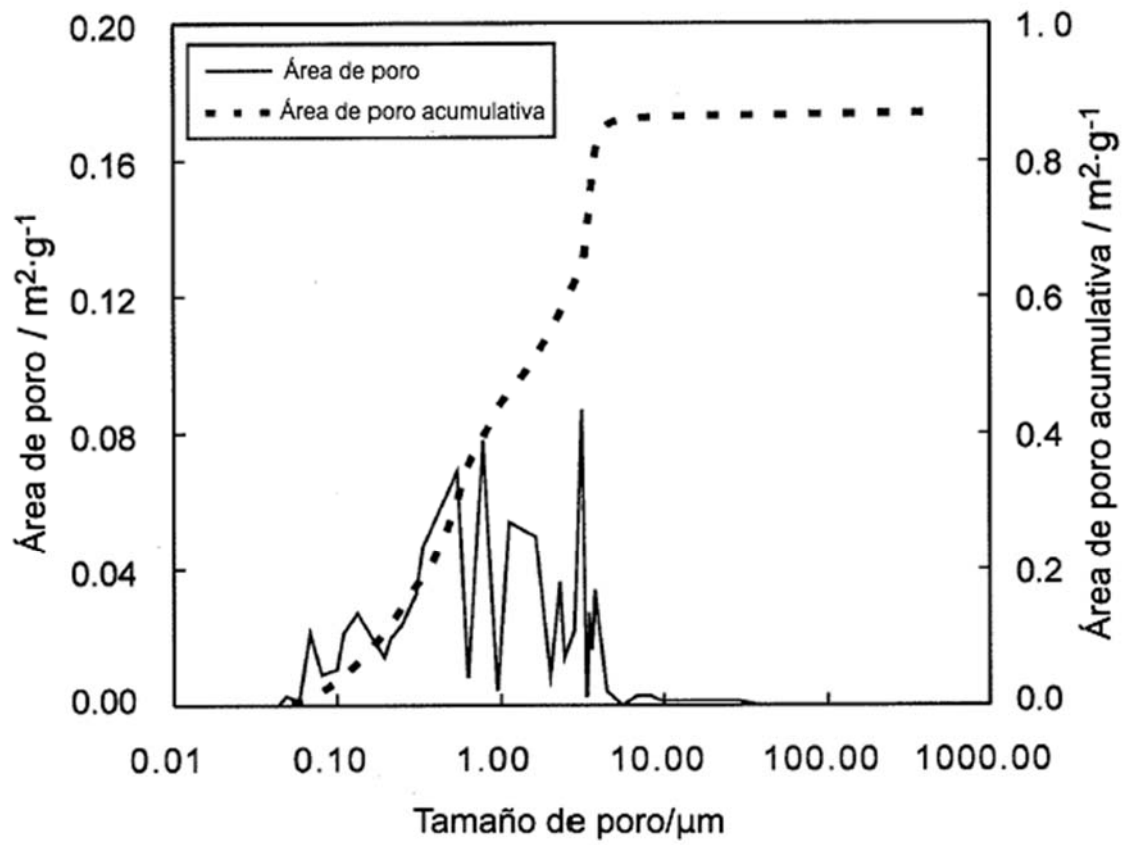
Fig.55

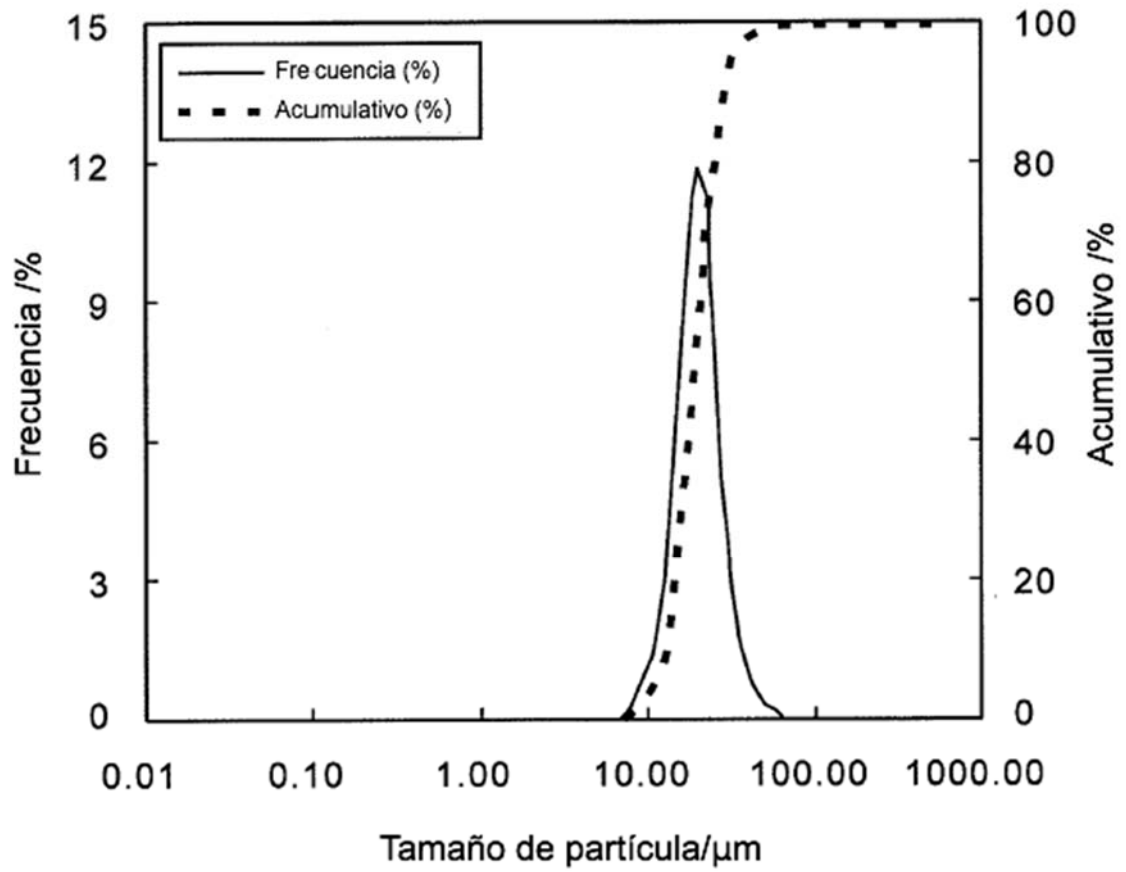
Fig.56

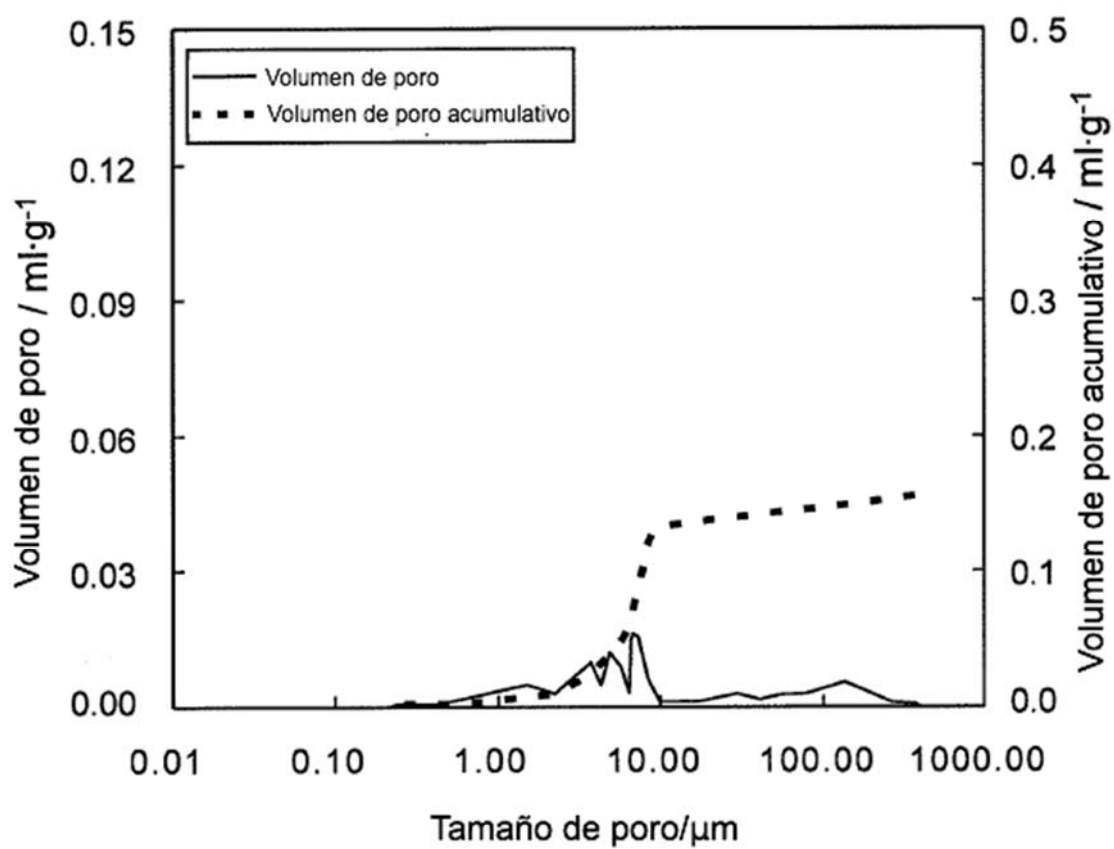
Fig.57

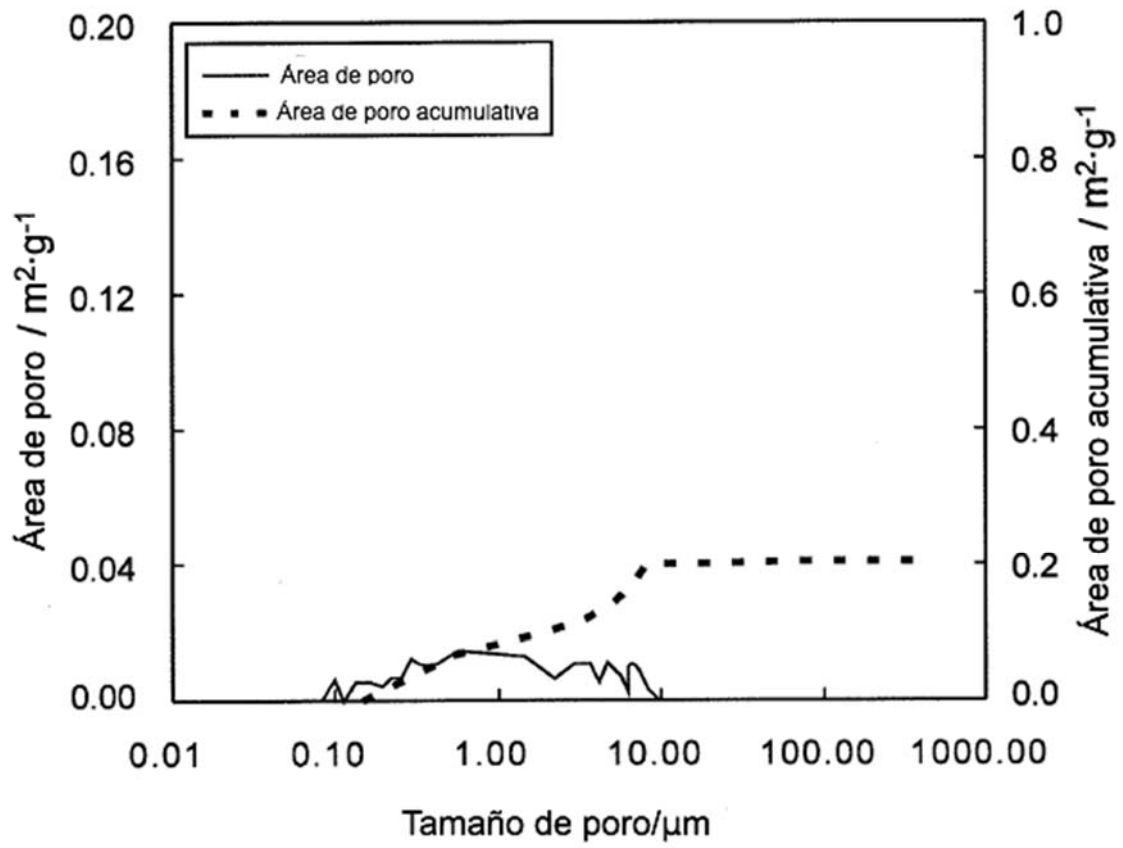
Fig.58

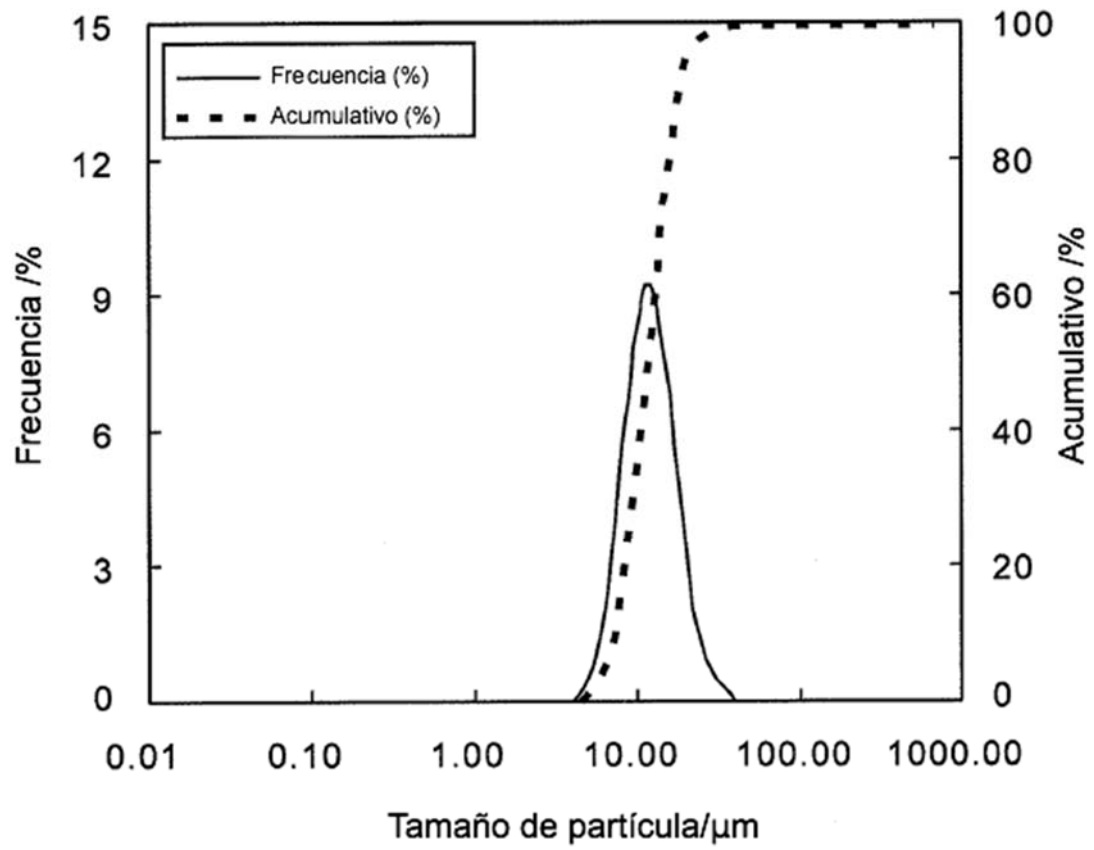
Fig.59

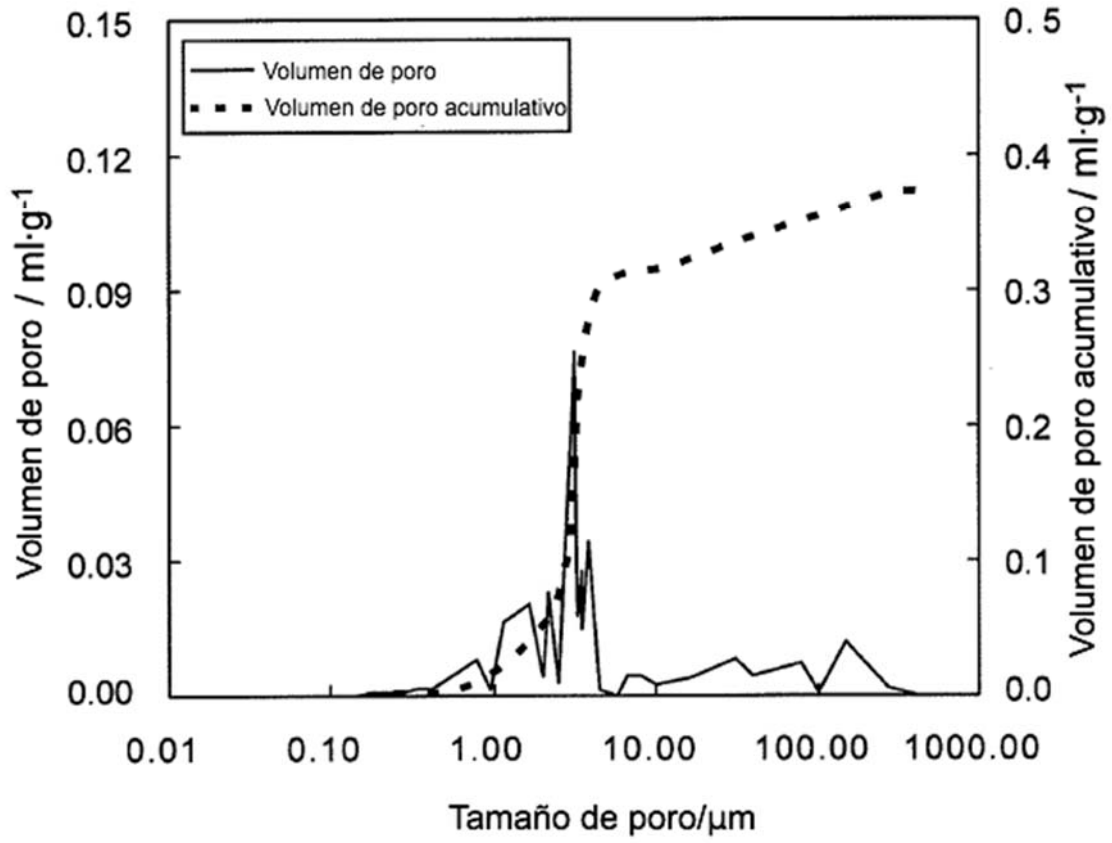
Fig.60

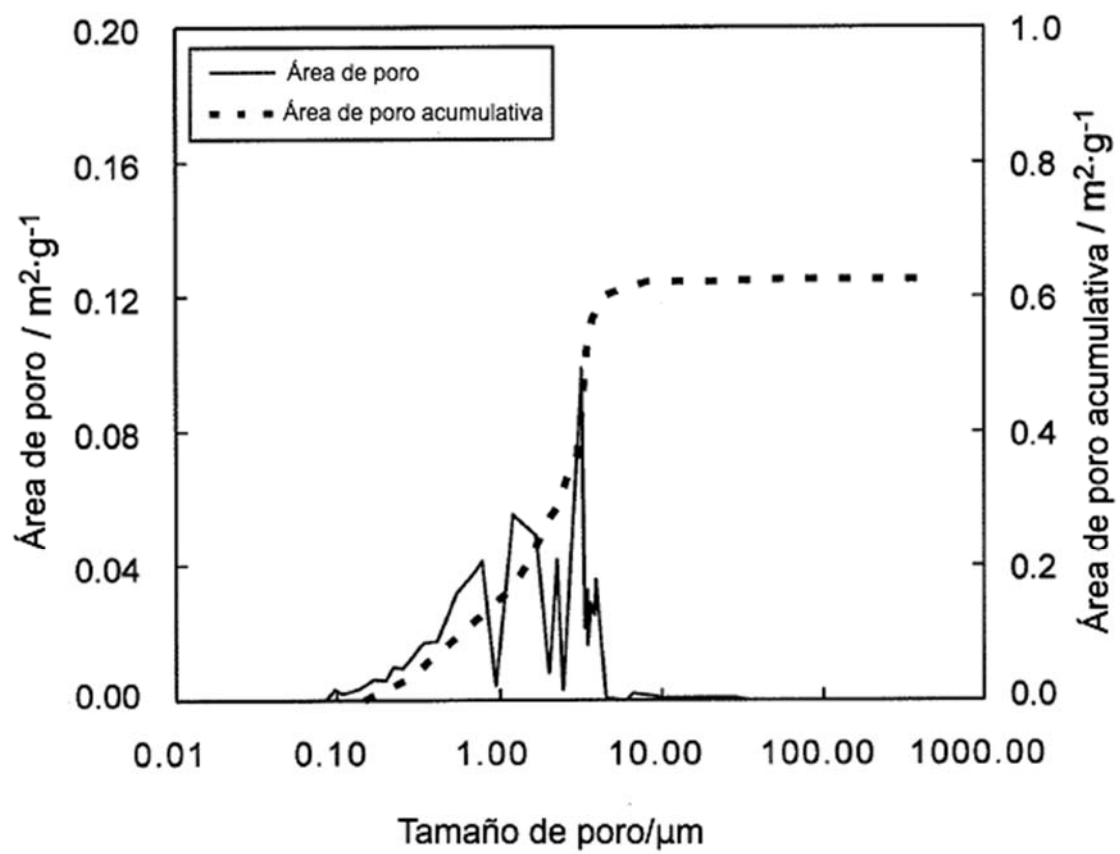
Fig.61

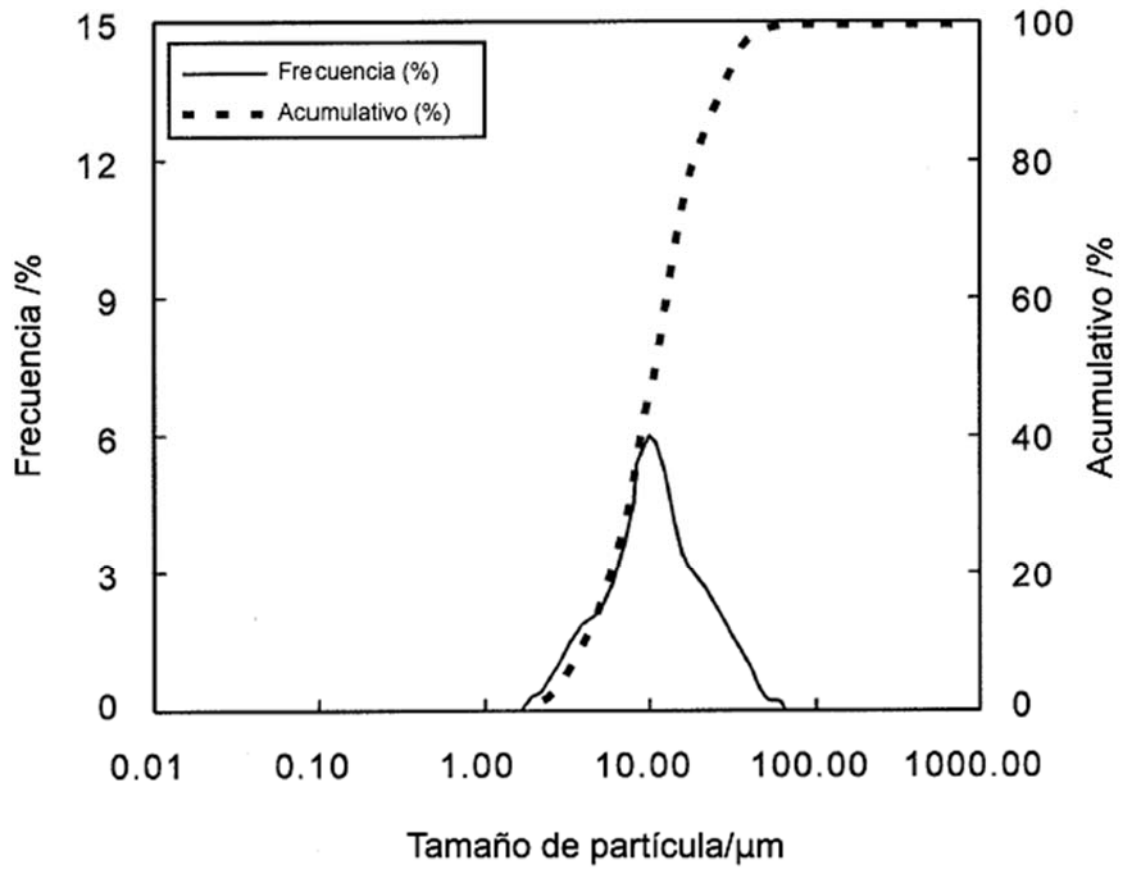
Fig.62

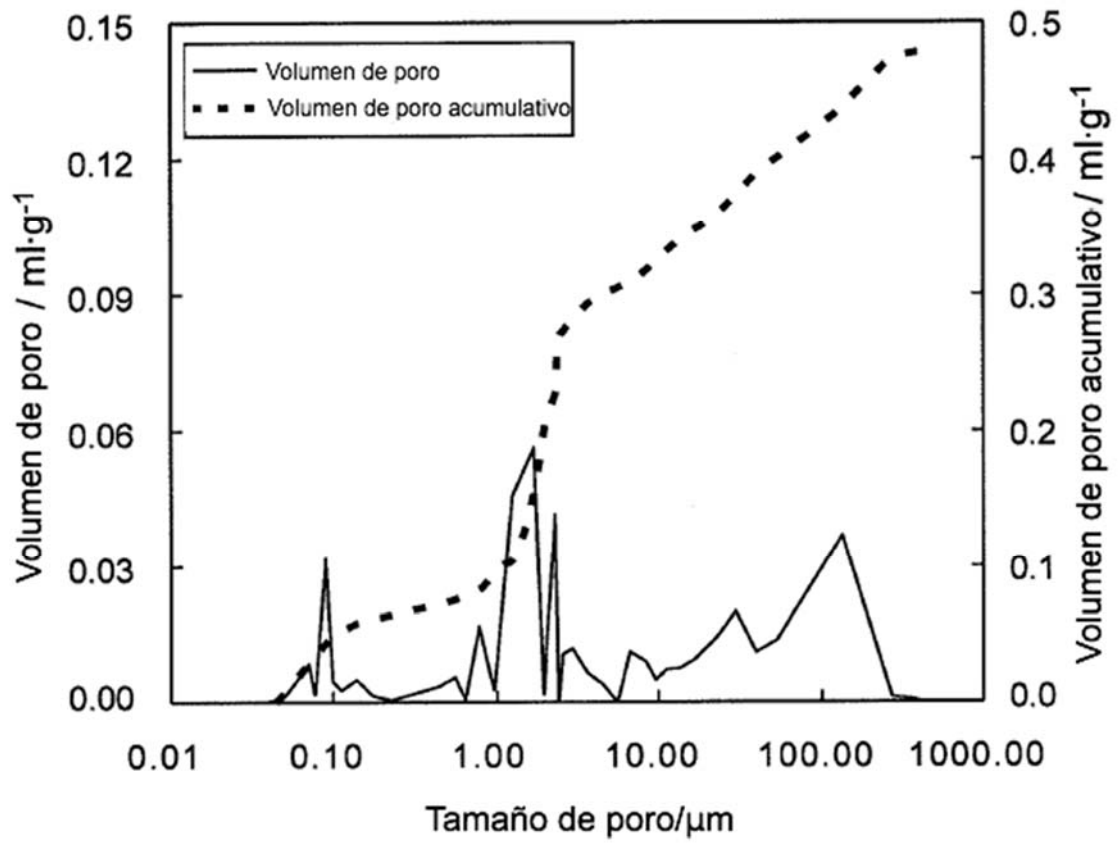
Fig.63

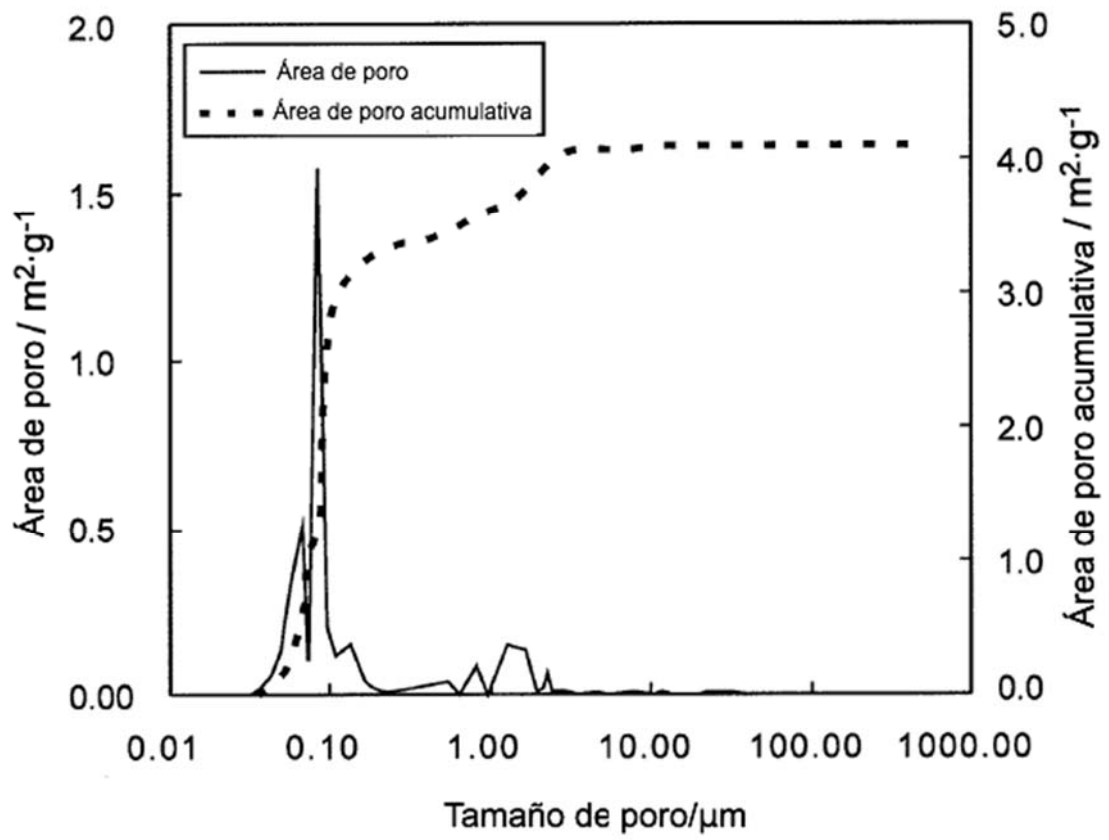
Fig.64

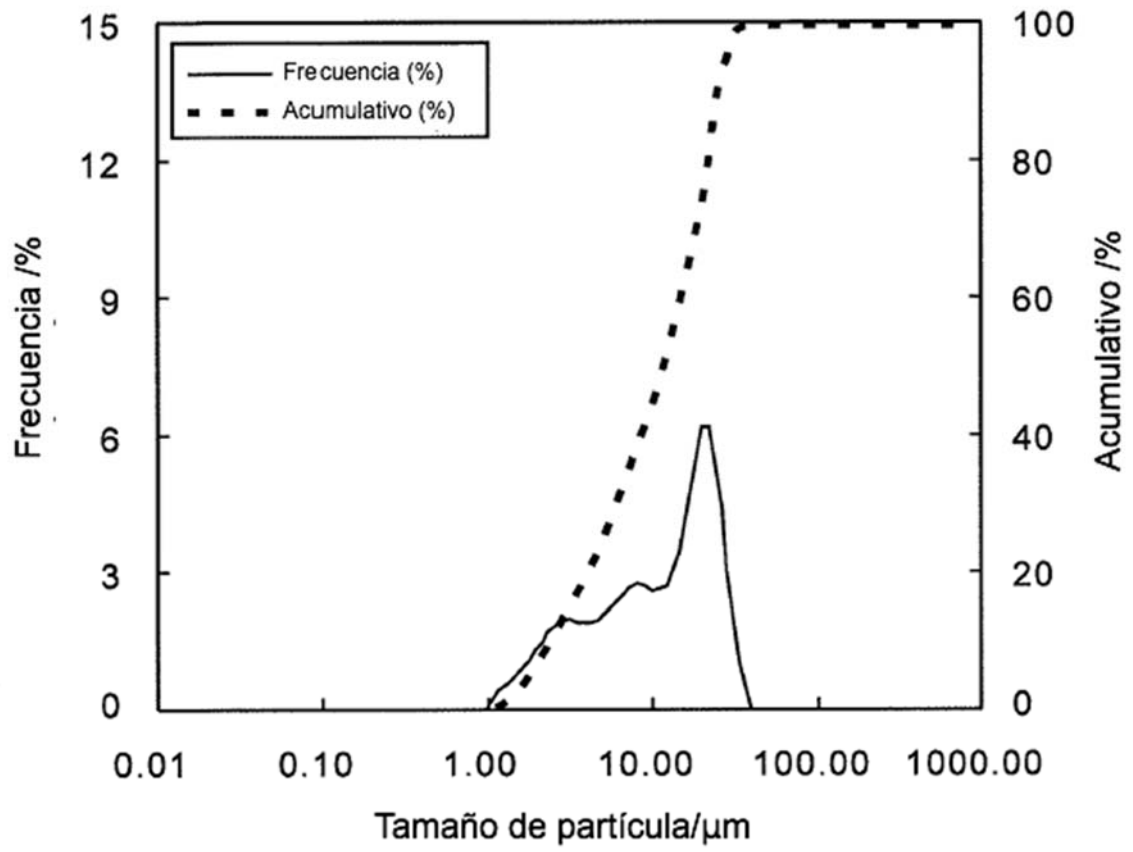
Fig.65

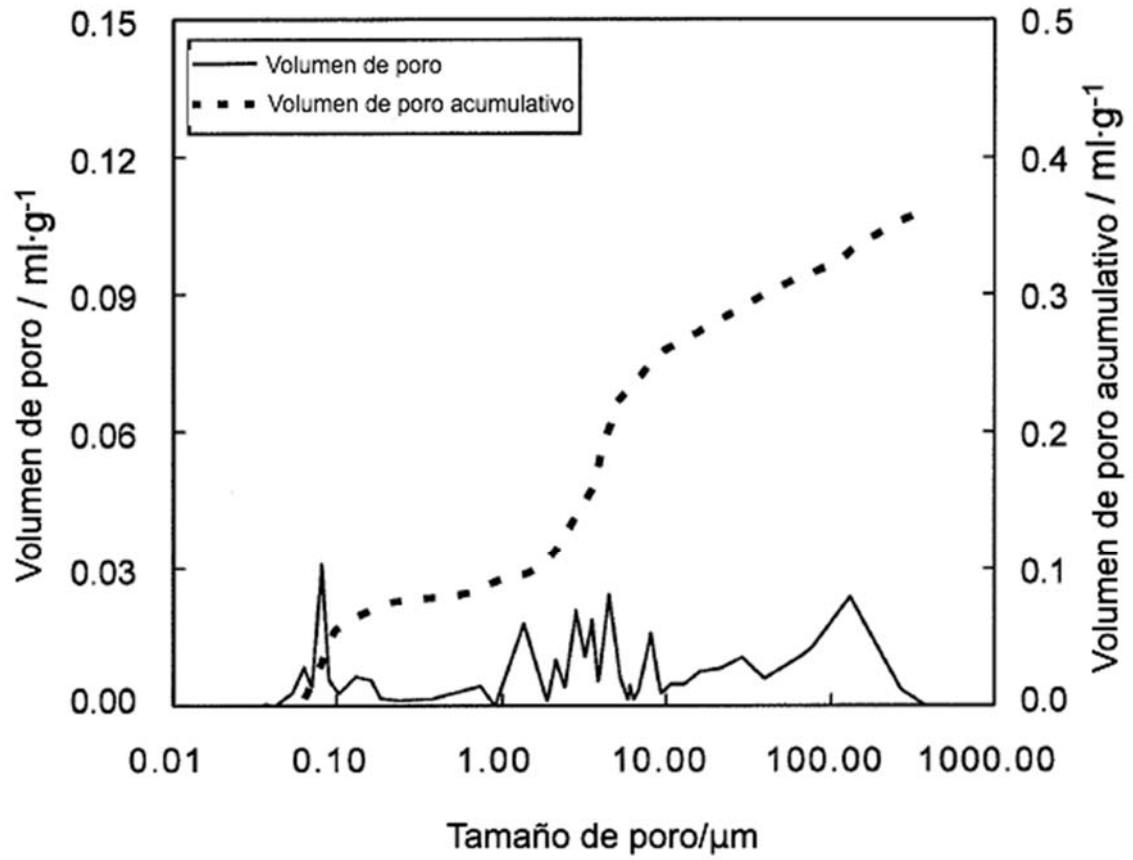
Fig.66

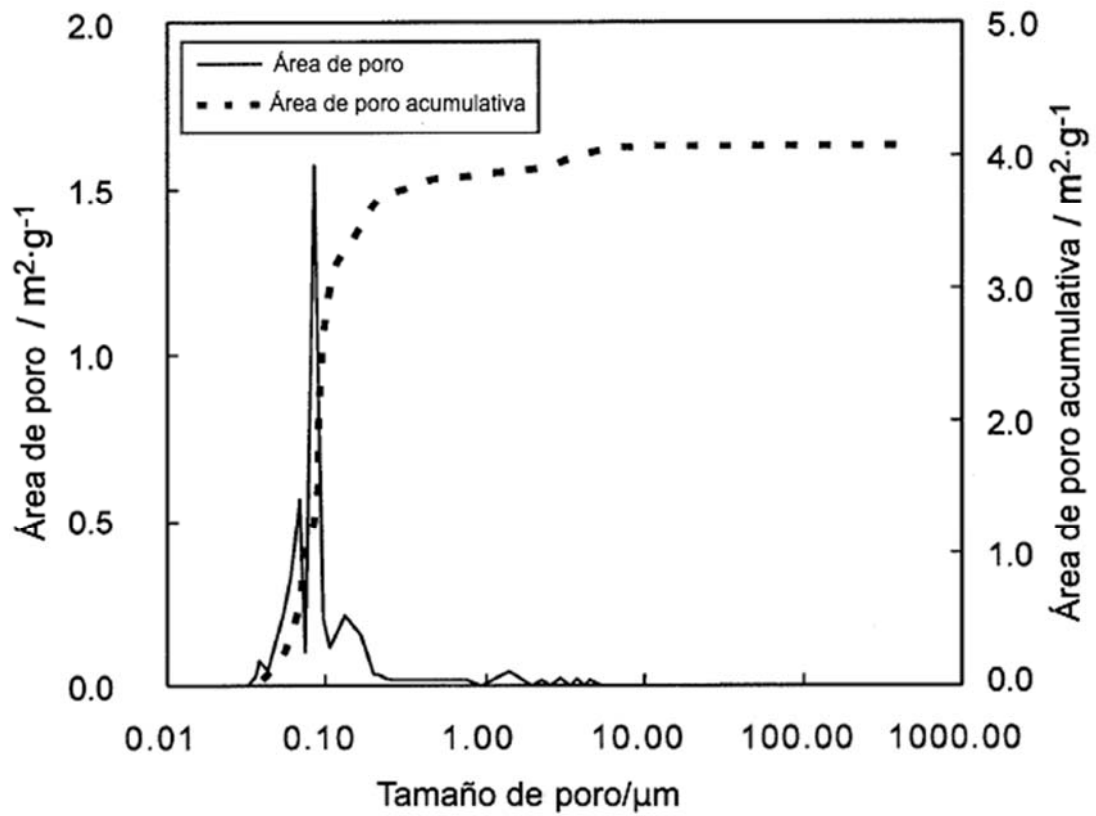
Fig.67

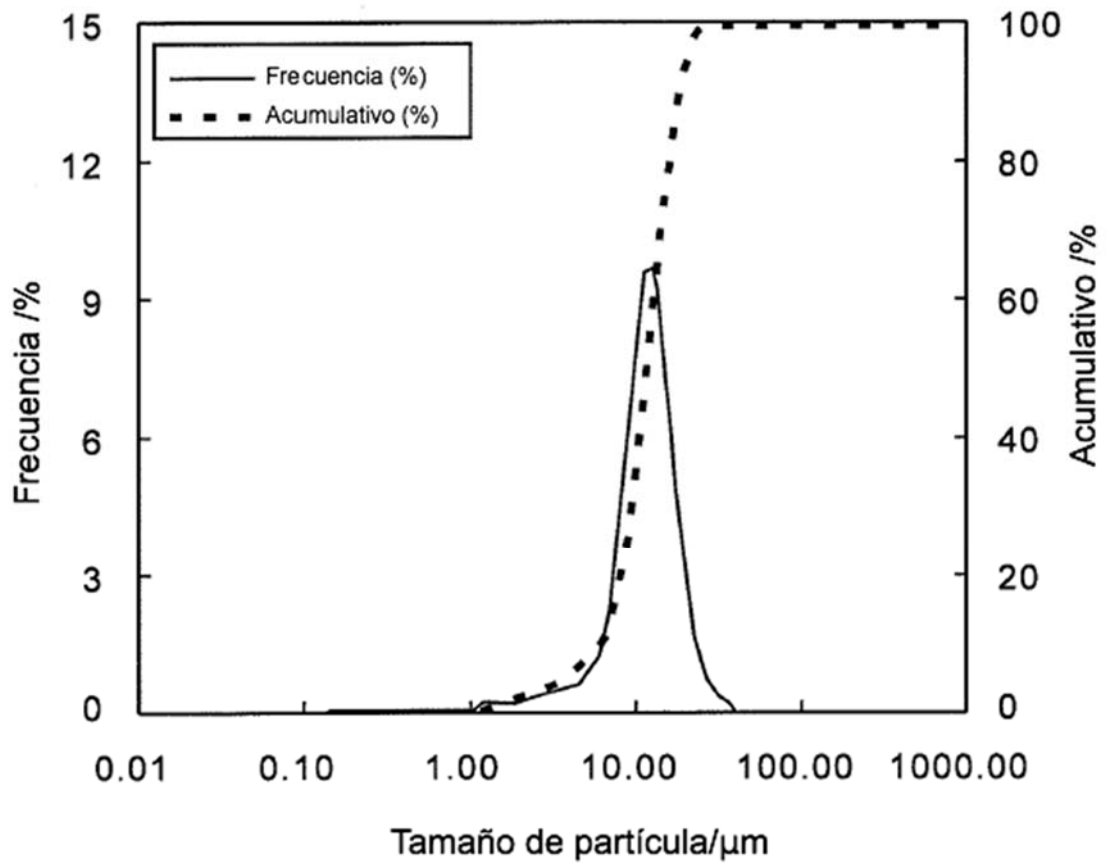
Fig.68

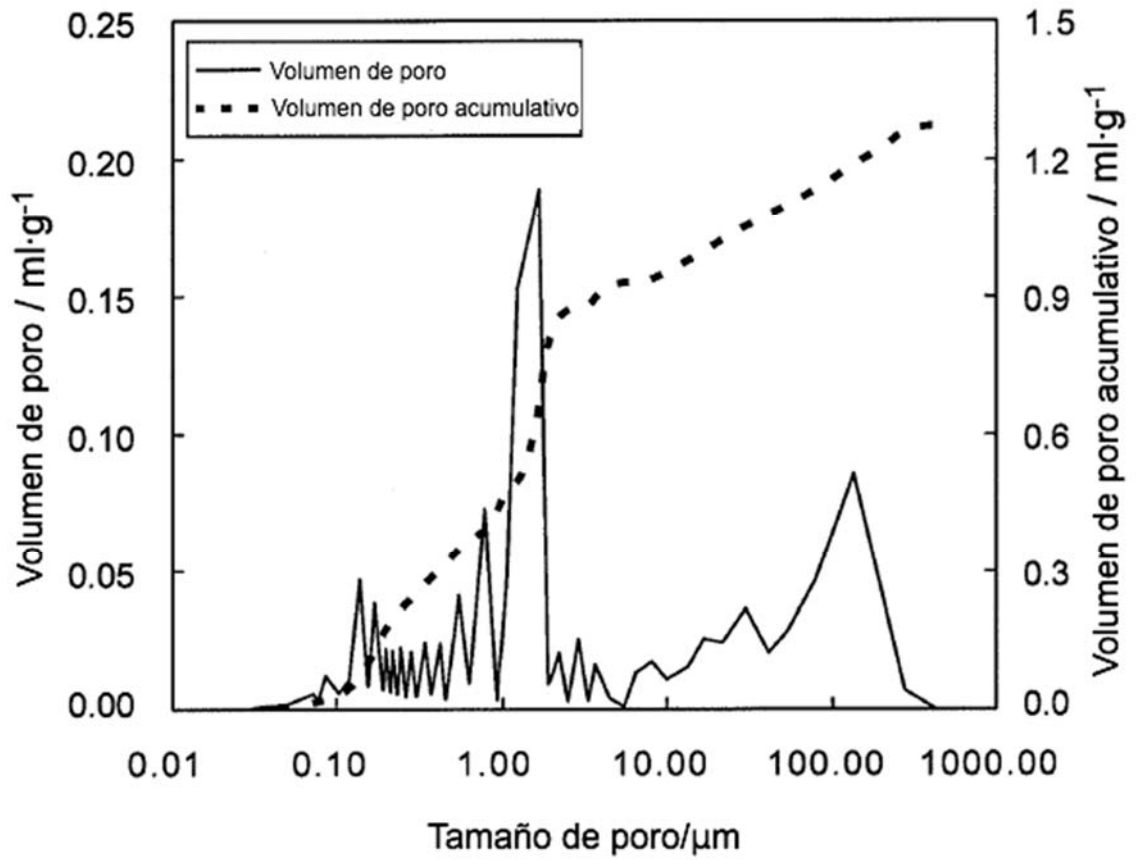
Fig.69

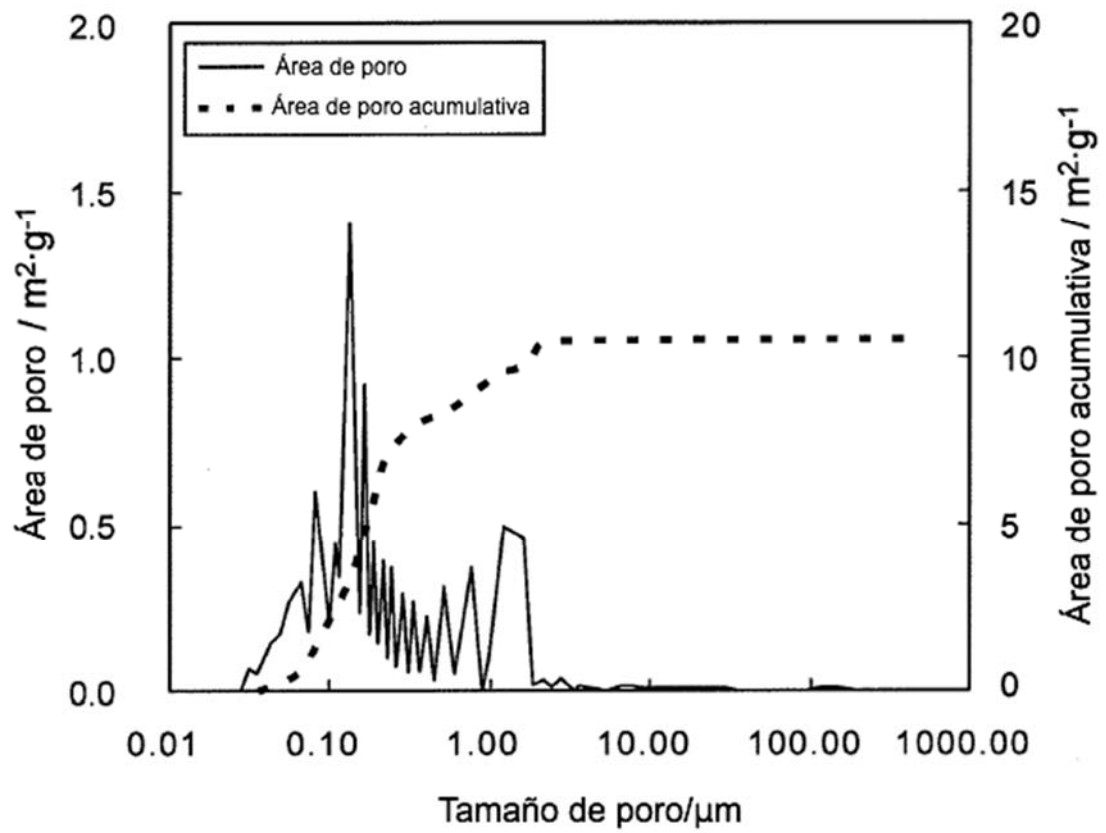
Fig.70

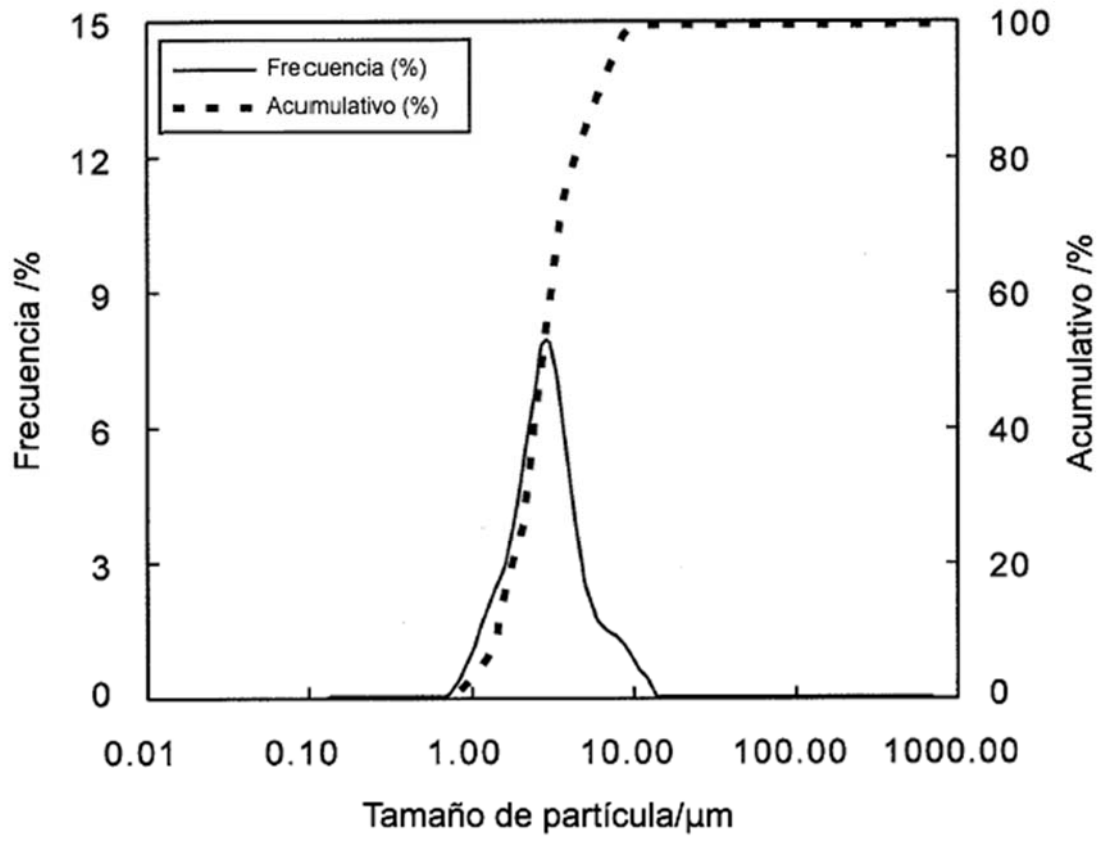
Fig.71

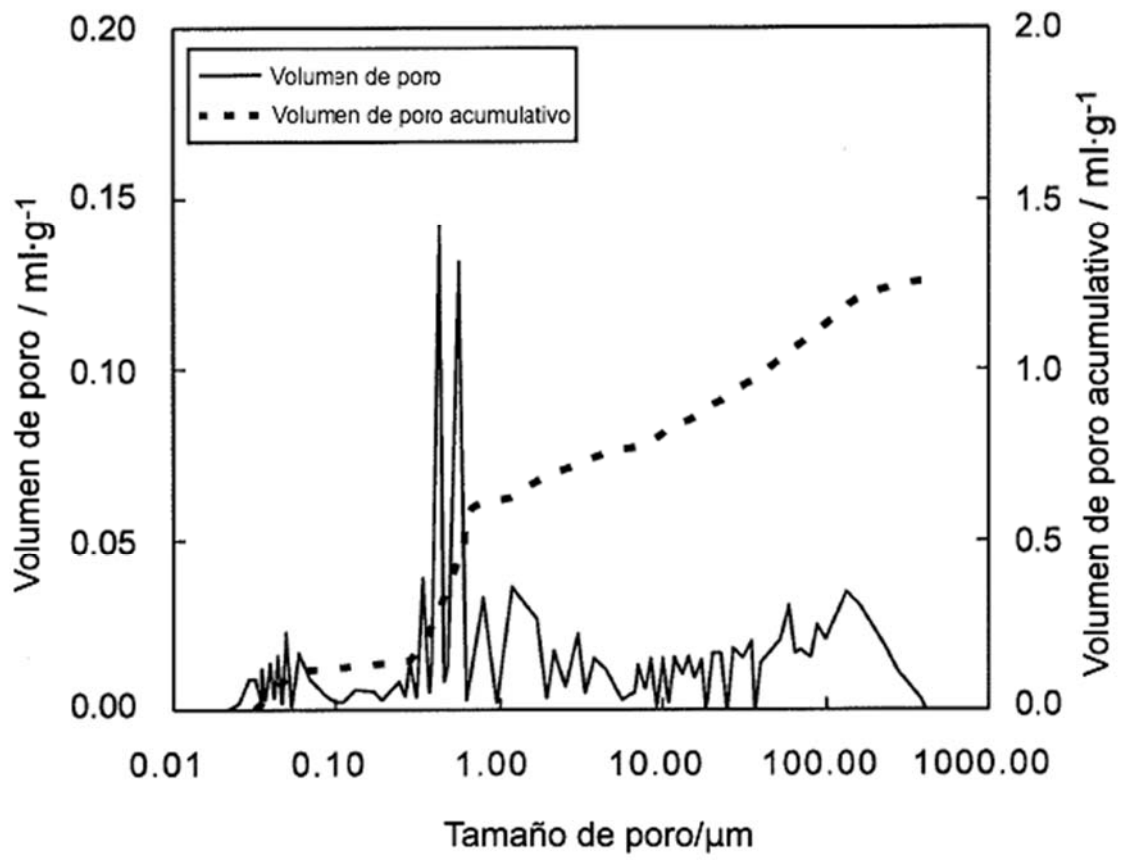
Fig.72

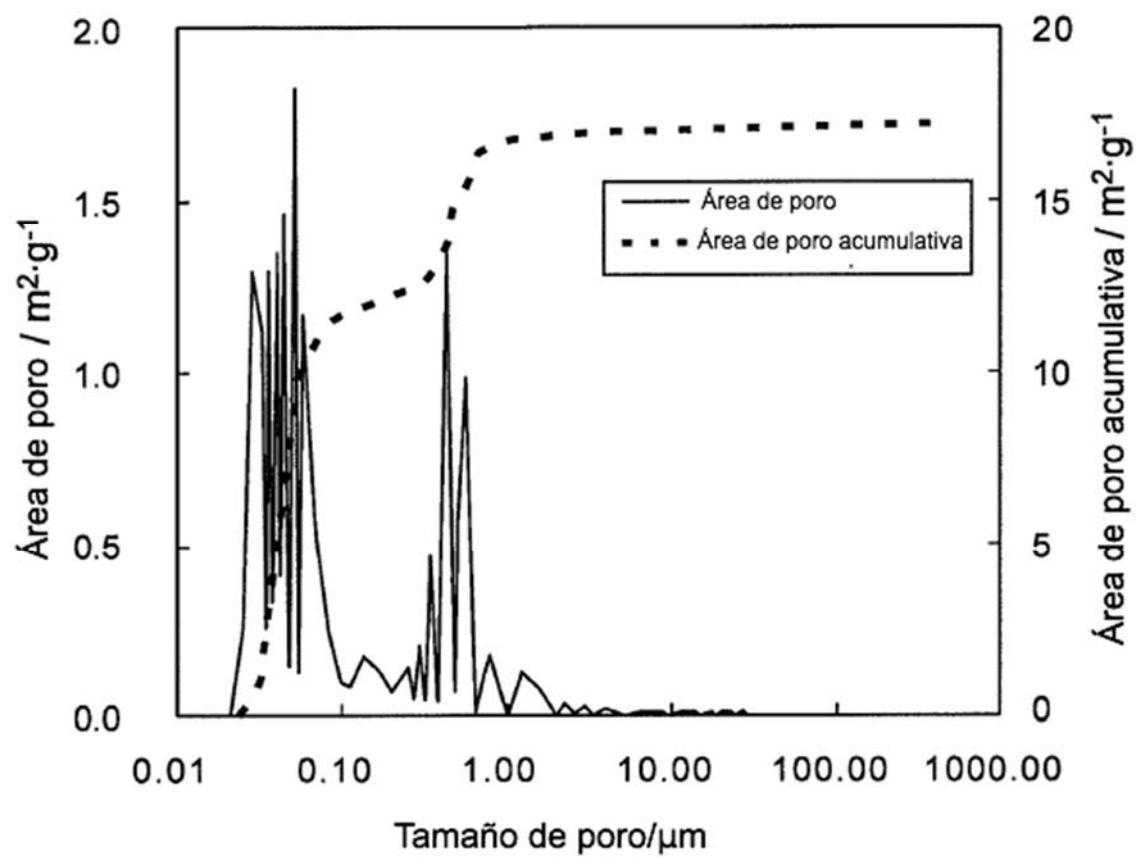
Fig.73

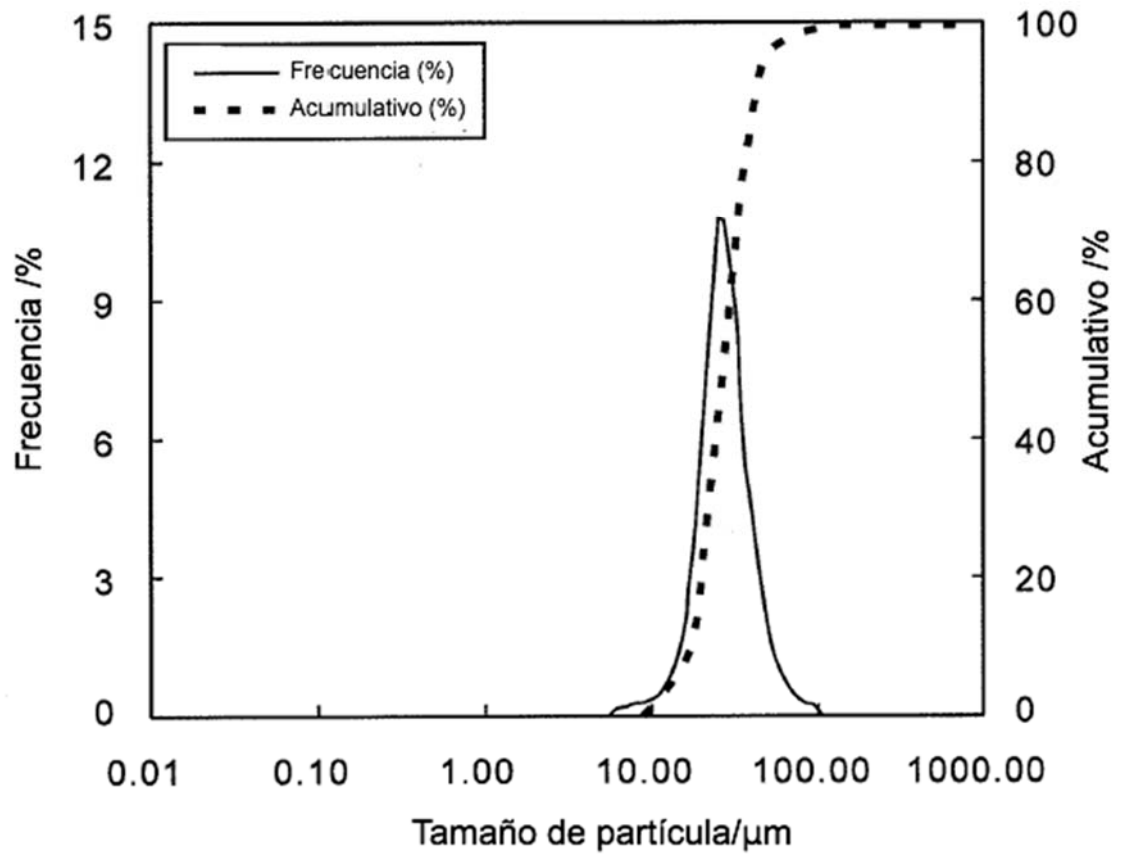
Fig.74

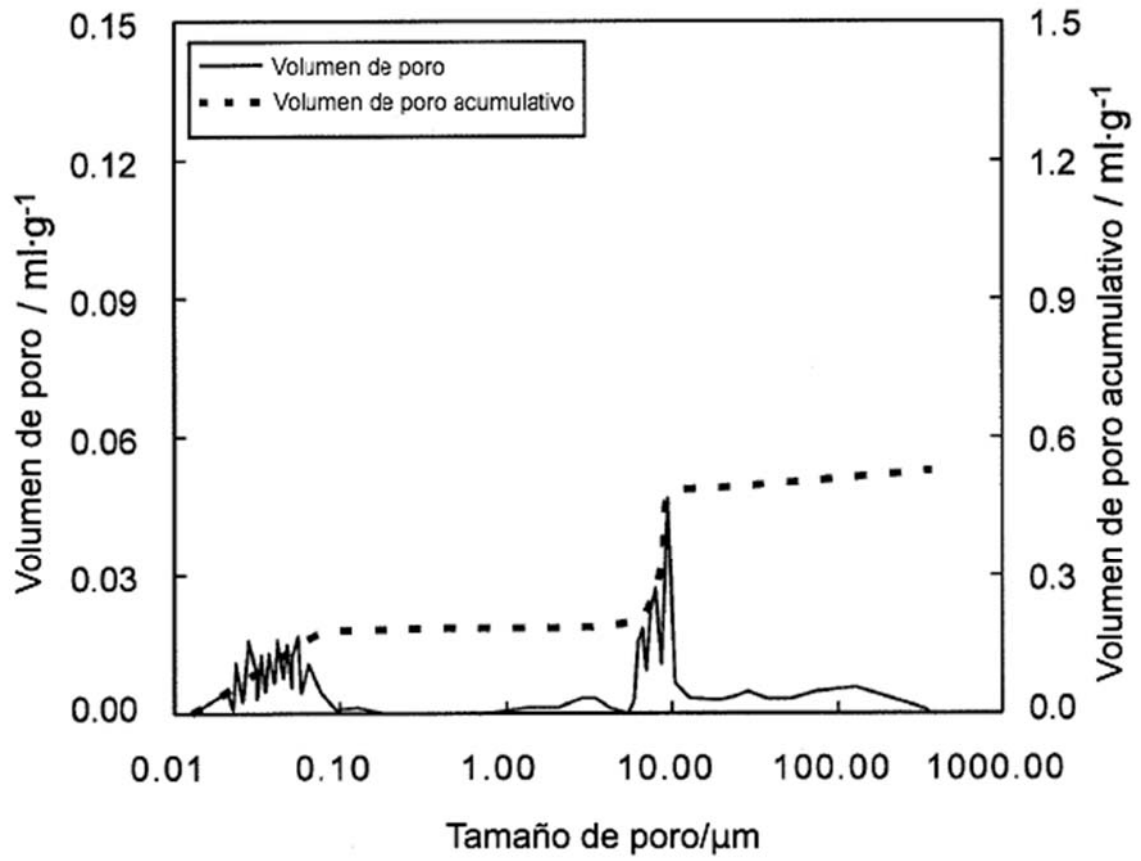
Fig.75

Fig.76