

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-20090

(P2015-20090A)

(43) 公開日 平成27年2月2日(2015.2.2)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
B O 1 J	20/06	(2006.01)	B O 1 J	20/06	C	4 D 6 2 4
H O 1 M	10/54	(2006.01)	H O 1 M	10/54		4 G O 4 8
C O 1 G	45/00	(2006.01)	C O 1 G	45/00		4 G O 6 6
B O 1 J	20/30	(2006.01)	B O 1 J	20/30		5 H O 3 1
C O 2 F	1/28	(2006.01)	C O 2 F	1/28	E	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 21 頁)						

(21) 出願番号 特願2013-147845 (P2013-147845)
 (22) 出願日 平成25年7月16日 (2013.7.16)

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (72) 発明者 大橋 文彦
 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
 洞2266番地の98 独立行政法人産業
 技術総合研究所中部センター内
 (72) 発明者 三木 健
 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
 洞2266番地の98 独立行政法人産業
 技術総合研究所中部センター内
 最終頁に続く

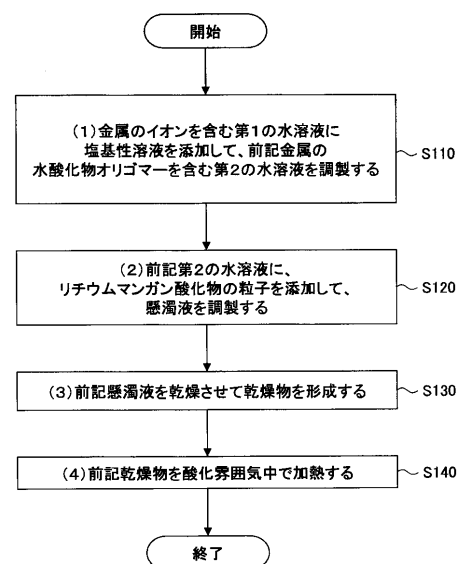
(54) 【発明の名称】 リチウム吸着材料の製造方法およびリチウム吸着材料

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオンに対する吸着特性をあまり損なわずにマンガンの溶出を抑制することが可能な、リチウムマンガン酸化物系リチウム吸着材料の製造方法。

【解決手段】(1) 金属のイオンを含む第1の水溶液に塩基性溶液を添加して、前記金属の水酸化物オリゴマーを含む第2の水溶液を調製するステップと、(2) 前記第2の水溶液に、リチウムマンガン酸化物の粒子を添加して、懸濁液を調製するステップと、(3) 前記懸濁液を乾燥させて乾燥物を形成するステップと、(4) 前記乾燥物を酸化雰囲気中で加熱するステップと、を有し、前記(4)のステップ後に粒子状リチウム吸着材料が得られ、該粒子状リチウム吸着材料は、リチウムマンガン酸化物粒子と、該リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆する金属酸化物を含むことを特徴とするリチウム吸着材料の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンの吸脱着が可能なりチウム吸着材料の製造方法であって、

(1) 金属のイオンを含む第 1 の水溶液に塩基性溶液を添加して、前記金属の水酸化物オリゴマーを含む第 2 の水溶液を調製するステップと、

(2) 前記第 2 の水溶液に、リチウムマンガン酸化物の粒子を添加して、懸濁液を調製するステップと、

(3) 前記懸濁液を乾燥させて乾燥物を形成するステップと、

(4) 前記乾燥物を酸化雰囲気中で加熱するステップと、

を有し、

前記(4)のステップ後に粒子状リチウム吸着材料が得られ、該粒子状リチウム吸着材料は、リチウムマンガン酸化物粒子と、該リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆する金属酸化物を含むことを特徴とする製造方法。

10

【請求項 2】

前記金属は、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、鉄、およびその他の遷移金属からなる群から選定された 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の水溶液中の前記金属のイオンの濃度は、 1 mmol/l / リットル \sim 1 mol/l / リットルの範囲であり、

前記塩基性溶液の濃度は、 1 mmol/l / リットル \sim 10 mol/l / リットルの範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

20

【請求項 4】

前記第 2 の水溶液の pH は、7 から 12 の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記(2)のステップにおいて、前記リチウムマンガン酸化物は、一般式が LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 、および $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン酸化物からなる群から選定された 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の製造方法。

30

【請求項 6】

前記(2)のステップにおいて、前記リチウムマンガン酸化物は、スピネル型(型)であることを特徴とする請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記(3)のステップは、前記懸濁液を湿式で混練しながら乾燥させることにより実施されることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 8】

前記(4)のステップの後に得られる前記粒子状リチウム吸着材料において、前記リチウムマンガン酸化物粒子に対する前記金属酸化物の割合は、 $0.5\text{ wt}\%$ \sim $20\text{ wt}\%$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載の製造方法。

40

【請求項 9】

前記(4)のステップにおいて、前記加熱は、 $400 \sim 900$ の温度で実施されることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 10】

リチウムイオンの吸脱着が可能なりチウム吸着材料であって、

当該リチウム吸着材料は、粒子状材料を含み、

該粒子状材料は、リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部に、マンガン以外の金属の酸化物が被覆されて構成され、

前記リチウムマンガン酸化物粒子に対する前記金属酸化物の割合は、 $0.5\text{ wt}\%$ \sim $20\text{ wt}\%$ の範囲であることを特徴とするリチウム吸着材料。

50

【請求項 11】

前記マンガン以外の金属は、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、鉄、およびその他の遷移金属の酸化物からなる群から選定された１種以上であることを特徴とする請求項１０に記載のリチウム吸着材料。

【請求項１２】

前記リチウムマンガン酸化物粒子の粒径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ の範囲であることを特徴とする請求項１０または１１に記載のリチウム吸着材料。

【請求項１３】

前記リチウムマンガン酸化物粒子は、一般式が LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 、および $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン酸化物からなる群から選定された１種以上を含むことを特徴とする請求項１０乃至１２のいずれか一つに記載のリチウム吸着材料。

10

【請求項１４】

前記リチウムマンガン酸化物は、スピネル型（型）であることを特徴とする請求項１３に記載のリチウム吸着材料。

【請求項１５】

さらに、前記粒子状材料を担持するための基板、および／または前記粒子状材料を固定するための有機接合剤を含むことを特徴とする請求項１０乃至１４のいずれか一つに記載のリチウム吸着材料。

【請求項１６】

海水、塩湖かん水、または含リチウム廃水から、リチウムイオンを回収するために使用されることを特徴とする請求項１０乃至１５のいずれか一つに記載のリチウム吸着材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、リチウムイオンを吸脱着することが可能なリチウム吸着材料、およびそのようなリチウム吸着材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

出力およびエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池は、携帯用ＩＴ機器から電気自動車まで、幅広い用途に使用されており、その需要は国内のみならず世界的に年々拡大している。

30

【０００３】

従来より、リチウム粗原料を生産するため、塩湖かん水資源からこれらを採取することが広く行われている。しかしながら、塩湖かん水資源には、硫酸塩およびマグネシウム塩等の不純物が多く含まれている。このため、塩湖かん水資源では、リチウムイオン回収の際に、天日濃縮等の既存技術を適用することが難しいという問題がある。

【０００４】

一方、近年、かん水からのリチウムイオンの回収法として、リチウムイオンを吸脱着することが可能なリチウム吸着材料を使用することが提案されている。このリチウム吸着材料は、リチウムイオンサイズのイオン交換サイトを多数有しているため、かん水中でリチウムイオンのみを選択的に吸着することができる。リチウムイオンの回収の際には、リチウム吸着材料を酸溶液中に浸漬させ、プロトンとリチウムイオンをイオン交換することにより、リチウムイオンを溶出させることができる。

40

【０００５】

このような特徴を有するリチウム吸着材料としては、各種材料系が考えられるが、中でも、リチウムマンガン酸化物（特にスピネル型）は、高いリチウムイオン選択性を示すため、良好な吸脱着特性を有するリチウム吸着材料として期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 1 5 7 8 3 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 4 5 5 4 2 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 3 2 5 7 7 9 号公報

【特許文献 4】特開平 6 - 3 1 1 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

しかしながら、前述のような、リチウムマンガン酸化物系のリチウム吸着材料を使用したリチウムの採取方法では、リチウムイオン回収のため、リチウムイオン吸着処理後のリチウム吸着材料を酸溶液中に浸漬させた際に、リチウム吸着材料からマンガンを溶出してしまふという問題がある（特許文献 1、2）。 10

【0 0 0 8】

一方、このようなマンガンの溶出を抑制するため、リチウムマンガン酸化物の骨格に、マグネシウム、アンチモン、またはニオブ等を添加することが提案されている（特許文献 3、4）。 10

【0 0 0 9】

しかしながら、これらの対応策では、仮にリチウム吸着材料からのマンガンの溶出が抑制されたとしても、今度は、材料中のリチウムイオンの吸脱着サイトが減少してしまい、リチウム吸着材料に吸着し得るリチウムイオン量が減少してしまうという問題が生じ得る。 20

【0 0 1 0】

このように、リチウムイオン吸着特性とマンガンの溶出量抑制効果は、基本的に相反する関係にあるため、両者を兼ね備えたリチウムマンガン酸化物系リチウム吸着材料は、実現が難しいという問題がある。

【0 0 1 1】

本発明は、このような背景に鑑みなされたものであり、本発明では、リチウムイオンに対する吸着特性をあまり損なわずに、マンガンの溶出を有意に抑制することが可能な、リチウムマンガン酸化物系リチウム吸着材料、およびそのようなリチウム吸着材料の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 30

【0 0 1 2】

本発明では、リチウムイオンの吸脱着が可能なリチウム吸着材料の製造方法であって、
(1) 金属のイオンを含む第 1 の水溶液に塩基性溶液を添加して、前記金属の水酸化物オリゴマーを含む第 2 の水溶液を調製するステップと、
(2) 前記第 2 の水溶液に、リチウムマンガン酸化物の粒子を添加して、懸濁液を調製するステップと、
(3) 前記懸濁液を乾燥させて乾燥物を形成するステップと、
(4) 前記乾燥物を酸化雰囲気中で加熱するステップと、
を有し、

前記(4)のステップ後に粒子状リチウム吸着材料が得られ、該粒子状リチウム吸着材料は、リチウムマンガン酸化物粒子と、該リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆する金属酸化物を含むことを特徴とする製造方法が提供される。 40

【0 0 1 3】

ここで、本発明による製造方法において、前記金属は、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、鉄、およびその他の遷移金属からなる群から選定された 1 種以上であっても良い。

【0 0 1 4】

また、本発明による製造方法において、前記第 1 の水溶液中の前記金属のイオンの濃度は、1 mmol / リットル ~ 1 mol / リットルの範囲であり、

前記塩基性溶液の濃度は、1 mmol / リットル ~ 10 mol / リットルの範囲であっ 50

ても良い。

【0015】

また、本発明による製造方法において、前記第2の水溶液のpHは、7から12の範囲であってても良い。

【0016】

また、本発明による製造方法では、前記(2)のステップにおいて、前記リチウムマンガ氧化物は、一般式が LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 、および $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガ氧化物からなる群から選定された1種以上であってても良い。

【0017】

また、本発明による製造方法では、前記(2)のステップにおいて、前記リチウムマンガ氧化物は、スピネル型(型)であってても良い。

【0018】

また、本発明による製造方法において、前記(3)のステップは、前記懸濁液を湿式で混練しながら乾燥させることにより実施されても良い。

【0019】

また、本発明による製造方法では、前記(4)のステップの後に得られる前記粒子状リチウム吸着材料において、前記リチウムマンガ氧化物粒子に対する前記金属酸化物の割合は、0.5wt%~20wt%の範囲であってても良い。

【0020】

また、本発明による製造方法では、前記(4)のステップにおいて、前記加熱は、400~900の温度で実施されても良い。

【0021】

さらに、本発明では、リチウムイオンの吸脱着が可能なリチウム吸着材料であって、当該リチウム吸着材料は、粒子状材料を含み、
該粒子状材料は、リチウムマンガ氧化物粒子の表面の少なくとも一部に、マンガ以外の金属の酸化物が被覆されて構成され、

前記リチウムマンガ氧化物粒子に対する前記金属酸化物の割合は、0.5wt%~20wt%の範囲であることを特徴とするリチウム吸着材料が提供される。

【0022】

ここで、本発明によるリチウム吸着材料において、前記マンガ以外の金属は、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、鉄、およびその他の遷移金属の酸化物からなる群から選定された1種以上であってても良い。

【0023】

また、本発明によるリチウム吸着材料において、前記リチウムマンガ氧化物粒子の粒径は、0.1 μm ~1mmの範囲であってても良い。

【0024】

また、本発明によるリチウム吸着材料において、前記リチウムマンガ氧化物粒子は、一般式が LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 、および $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガ氧化物からなる群から選定された1種以上を含んでも良い。

【0025】

また、本発明によるリチウム吸着材料において、前記リチウムマンガ氧化物は、スピネル型(型)であってても良い。

【0026】

また、本発明によるリチウム吸着材料は、さらに、前記粒子状材料を担持するための基板、および/または前記粒子状材料を固定するための有機接合剤を含んでも良い。

また、本発明によるリチウム吸着材料は、海水、塩湖かん水、または含リチウム廃水から、リチウムイオンを回収するために使用されても良い。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0027】

本発明では、リチウムイオンに対する吸着特性をあまり損なわずに、マンガンの溶出を有意に抑制することが可能な、リチウムマンガン酸化物系リチウム吸着材料、およびそのようなリチウム吸着材料の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施例によるリチウム吸着材料の製造方法を概略的に示したフロー図である。

【図2】実施例2に係るサンプルの透過型電子顕微鏡（TEM）写真の一例を示した図である。

10

【図3】実施例に係るリチウム吸着材料のマンガン溶出量およびリチウムイオン脱着量を、比較例に係るリチウム吸着材料と比較して示した図である。

【図4】比較例1に係るサンプルにおいて得られたマンガン溶出量およびリチウムイオン脱着量を100としたときの、他のサンプルの同保持時間におけるマンガン溶出率およびリチウムイオン脱着率を示したグラフである。

【図5】実施例に係るリチウム吸着材料のマンガン溶出量およびリチウムイオン脱着量を、比較例に係るリチウム吸着材料と比較して示した図である。

【図6】比較例2に係るサンプルにおいて得られたマンガン溶出量およびリチウムイオン脱着量を100としたときの、他のサンプルの同保持時間におけるマンガン溶出率およびリチウムイオン脱着率を示したグラフである。

20

【図7】リチウムイオン吸脱着繰り返し試験の結果をまとめて示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、図面を参照して、本発明について詳しく説明する。

【0030】

前述のように、リチウムマンガン酸化物系のリチウム吸着材料において、マンガンの溶出を抑制するため、リチウムマンガン酸化物の骨格に、マグネシウム、アンチモン、またはニオブ等を添加することが提案されている。

【0031】

30

しかしながら、このような対応策では、仮にリチウム吸着材料からのマンガンの溶出が抑制されたとしても、今度は、材料中のリチウムイオンの吸脱着サイトが減少してしまい、リチウム吸着材料に吸着させることが可能なリチウムイオン量が減少してしまうという問題が生じ得る。

【0032】

これに対して、本発明では、リチウムイオンの吸脱着が可能なリチウム吸着材料の製造方法であって、

（1）金属のイオンを含む第1の水溶液に塩基性溶液を添加して、前記金属の水酸化物オリゴマーを含む第2の水溶液を調製するステップと、

（2）前記第2の水溶液に、リチウムマンガン酸化物の粒子を添加して、懸濁液を調製するステップと、

40

（3）前記懸濁液を乾燥させて乾燥物を形成するステップと、

（4）前記乾燥物を酸化雰囲気中で加熱するステップと、

を有し、

前記（4）のステップ後に粒子状リチウム吸着材料が得られ、該粒子状リチウム吸着材料は、リチウムマンガン酸化物粒子と、該リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆する金属酸化物を含むことを特徴とする製造方法が提供される。

【0033】

本発明のリチウム吸着材料の製造方法では、粒子状のリチウム吸着材料を製造することができ、この粒子状のリチウム吸着材料は、表面の少なくとも一部が金属酸化物で被覆さ

50

れたリチウムマンガ氧化物粒子を含む。

【0034】

このようなリチウム吸着材料では、リチウムマンガ氧化物粒子の表面の少なくとも一部を覆うように存在する金属氧化物により、酸溶液中でのリチウムマンガ氧化物粒子からのマンガンの溶出を有意に抑制することができる。

【0035】

また、本発明によるリチウム吸着材料では、金属氧化物は、リチウム吸着材料の骨格部を構成するわけではなく、リチウムマンガ氧化物粒子の表面に、いわば「膜」として設置される。従って、従来の対応策での問題、すなわち添加物質によって、リチウムマンガ氧化物中のリチウムイオンの吸脱着サイトが減少してしまうという問題も、有意に抑制

10

【0036】

このため、本発明によるリチウム吸着材料では、リチウムイオンに対する吸脱着特性を維持したまま、マンガンの溶出を有意に抑制することが可能となる。

【0037】

ここで、本願において、「膜」は、必ずしも、「膜」が設置される表面を有する部材の表面全体を被覆する必要はないことに留意する必要がある。

【0038】

例えば、本願の場合、金属氧化物の「膜」は、該「膜」によって被覆される部材、すなわちリチウムマンガ氧化物粒子の表面の一部のみを覆う形態で存在しても良い。この場合、リチウムマンガ氧化物粒子の表面の一部に、金属氧化物によって覆われていない露出部が存在することになり、この露出部において、リチウムイオンに対する良好な吸着特性を有意に維持させることができる。また、リチウムマンガ氧化物粒子の表面の他の部分が金属氧化物によって被覆されることにより、酸溶液液に対するマンガンの溶解量を有意に抑制することができる。

20

【0039】

ただし、当然のことながら、例えば、金属氧化物の「膜」が薄い場合や、「膜」が多孔質な場合など、リチウムイオンに対する良好な吸脱着特性とマンガンの溶出に対する抑制効果の両方を発揮することができる場合には、金属氧化物の「膜」は、リチウムマンガ氧化物粒子の表面全体を被覆しても良い。

30

【0040】

以下、本発明の一実施例について詳しく説明する。

【0041】

(本発明の一実施例によるリチウム吸着材料の製造方法)

図1には、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料の製造方法のフローを概略的に示す。

【0042】

図1に示す例では、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料の製造方法は、

(1) 金属のイオンを含む第1の水溶液に塩基性溶液を添加して、前記金属の水酸化物オリゴマーを含む第2の水溶液を調製するステップ(ステップS110)と、
(2) 前記第2の水溶液に、リチウムマンガ氧化物の粒子を添加して、懸濁液を調製するステップ(ステップS120)と、
(3) 前記懸濁液を乾燥させて乾燥物を形成するステップ(ステップS130)と、
(4) 前記乾燥物を酸化雰囲気中で加熱するステップ(ステップS140)と、
を有する。

40

【0043】

以下、各ステップについて説明する。

【0044】

なお、以降の説明では、この製造方法によって得られるリチウム吸着材料を、特に「(本発明の一実施例による)粒子状リチウム吸着材料」とも称することにする。「(本発明

50

の一実施例による)粒子状リチウム吸着材料」は、リチウムマンガ氧化物粒子と、該粒子の表面の少なくとも一部を覆う金属氧化物とを有する。換言すれば、「粒子状リチウム吸着材料」は、リチウムマンガ氧化物粒子の表面の少なくとも一部が金属氧化物で被覆された形態を有する。

【0045】

(ステップS110)

まず、金属イオンを含む第1の水溶液が準備される。第1の水溶液は、例えば、金属塩を水に溶解することにより調製しても良い。

【0046】

金属の種類は、前述のような本発明の効果を発揮するものである限り、特に限られない。すなわち、後のステップS140を実施した後に金属氧化物となり、リチウムマンガ氧化物からのマンガンの溶出を有意に抑制することができ、リチウムマンガ氧化物のリチウムイオンに対する吸脱着特性をあまり阻害しない材料である限り、いかなる金属を使用しても良い。金属は、その氧化物が耐酸性を有するものから選定される。

10

【0047】

金属は、例えば、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、鉄、およびその他の遷移金属からなる群から選定された1または2以上であっても良い。なお、複数の金属が選定される場合、その一つにマンガが含まれることに特に問題はないが、単一の金属が選定される場合、そのような金属は、マンガ以外のものの中から選定される。

20

【0048】

金属塩としては、これに限られるものではないが、例えば、塩化物、硫化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、および有機金属塩などが使用される。なお、これらの金属塩は、1種または2種以上を併用して使用することができる。

【0049】

第1の水溶液中の金属イオンの濃度は、例えば、1mmol/リットル~1mol/リットルの範囲である。

【0050】

次に、第1の水溶液に、塩基性溶液が添加される。この塩基性溶液の添加により、第1の水溶液のpHが上昇し、前記金属種の水酸化物オリゴマーが形成される(第2の水溶液)。この水酸化物オリゴマーは、後に金属氧化物となる前駆体として機能する。

30

【0051】

添加される塩基性溶液は、特に限られないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、および/またはアンモニア水等が使用できる。

【0052】

塩基性溶液の添加は、第1の水溶液を攪拌しながら実施することが好ましい。また、塩基性溶液は、例えば、0.1ml/分~100ml/分の速度で滴下されても良い。また、塩基性溶液の濃度は、例えば、1mmol/リットル~10mol/リットルの範囲である。

【0053】

第2の水溶液の液性は、中性から強アルカリ性付近(pH7からpH12)程度が好ましく、好適にはpH9から11付近である。ただし、好適なpHは、使用する金属塩によって異なることに留意する必要がある。例えば、溶液の液性が中性付近のpH6.5から8の領域でも、金属水酸化物オリゴマーが生成する場合がある。

40

【0054】

(ステップS120)

次に、ステップS110で調製された第2の水溶液に、リチウムマンガ氧化物の粒子が添加される。

【0055】

リチウムマンガ氧化物の粒子は、第2の水溶液を攪拌しながら添加することが好ましい。これにより、得られる懸濁液を速やかに均一化することができる。また、通常、粒子

50

の添加および攪拌は、大気下、室温で実施される。

【0056】

リチウムマンガン酸化物は、例えば、一般式が LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 、または $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ で表されるスピネル型（型）構造を有するマンガン酸化物から選定されても良い。

【0057】

ただし、多少リチウムイオンに対する吸着性が劣るものの、リチウムマンガン酸化物として、型（ホーランドイト型）、型（ルチル型）、型、型、およびラムステライト型などの非晶質のリチウムマンガン酸化物を使用しても良い。

【0058】

リチウムマンガン酸化物の粒子の粒径は、特に限られないが、例えば、 $0.1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ の範囲である。特に、将来、本発明の一実施例による粒子状リチウム吸着材料を活性炭素等に練り込むことを想定する場合は、サブミクロン程度の小さな粒径のものが好ましい。

【0059】

リチウムマンガン酸化物の添加量は、ステップS140の後に得られる粒子状リチウム吸着材料において、リチウムマンガン酸化物に対する金属酸化物の重量比が、 $0.5\text{wt}\% \sim 20\text{wt}\%$ の範囲となるように選定されることが好ましい。リチウムマンガン酸化物に対する金属酸化物の重量比は、 $1\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ の範囲となることがより好ましい。

【0060】

金属酸化物の割合が $0.5\text{wt}\%$ を下回ると、粒子状リチウム吸着材料において、良好なマンガン溶出抑制効果が得られない場合がある。逆に、金属酸化物の割合が $20\text{wt}\%$ を超えると、粒子状リチウム吸着材料において、リチウムイオンに対する吸着性が低下してしまうおそれがある。

【0061】

（ステップS130）

次に、ステップS120で得られた懸濁液が乾燥処理され、乾燥物が形成される。

【0062】

乾燥方法は、特に限られないが、得られる乾燥物において、金属水酸化物オリゴマーをリチウムマンガン酸化物粒子の表面にできるだけ均一に分布させるため、懸濁液を湿式で混練しながら乾燥させる方法を採用することが好ましい。

【0063】

このような乾燥方法では、例えば、懸濁液を室温で30分から1時間程度攪拌した後、攪拌を継続したまま、ホットプレートまたはサンドバス等を用いて懸濁液が加熱され、懸濁液の水分が蒸発される。

【0064】

あるいは、スプレードライ法のような乾燥方法が使用されても良い。得られる乾燥物は、無機化合物であり、耐熱性が高いため、比較的高温の条件下で乾燥させることも可能である。例えば、乾燥条件は、常圧下、温度 $40 \sim 160$ の範囲であっても良い。

【0065】

（ステップS140）

次に、得られた乾燥物が熱処理される。

【0066】

熱処理の条件は、乾燥物に含まれる金属水酸化物オリゴマーから、金属酸化物が適正に形成できる環境であれば、特に限られない。例えば、熱処理は、空気中または酸化雰囲気中において、 $400 \sim 900$ の範囲に乾燥物を加熱することにより、実施されても良い。また、熱処理時間は、例えば1時間～20時間の範囲であっても良い。

【0067】

ただし、熱処理の条件は、原料等によっても変化する。例えば、リチウムマンガン酸化

10

20

30

40

50

物原料として、 LiMn_2O_4 を用いた場合、乾燥物の熱処理は、600 前後で1時間程度実施しても良い。また、リチウムマンガン酸化物原料として、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ を用いた場合、乾燥物の熱処理は、400 前後で3時間実施しても良い。

【0068】

熱処理には、例えば、雰囲気制御が可能な反応装置としての横型管状炉およびマッフル炉などの電気炉や、他の熱源を有する加熱炉などを用いることができる。

【0069】

以上の工程を経て、表面の少なくとも一部が金属酸化物で被覆されたりリチウムマンガン酸化物粒子、すなわち本発明の一実施例による粒子状リチウム吸着材料を得ることができる。

【0070】

前述のように、このような方法で製造された粒子状リチウム吸着材料は、金属酸化物の存在により、酸溶液中でのリチウムマンガン酸化物粒子からのマンガンの溶出を有意に抑制することができる。また、このような粒子状リチウム吸着材料では、金属酸化物は、リチウムマンガン酸化物粒子の少なくとも一部に「膜」として設置されるため、リチウムマンガン酸化物中のリチウムイオンの吸脱着サイトの減少を最小限に抑制することができる。

【0071】

従って、本発明の一実施例による粒子状リチウム吸着材料は、リチウムイオンに対する吸着性を維持したまま、マンガンの溶解量を有意に抑制することができる。

【0072】

(本発明の一実施例によるリチウム吸着材料)

次に、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料について説明する。

【0073】

本発明の一実施例によるリチウム吸着材料は、粒子状材料を含み、

該粒子状材料は、リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部に、マンガン以外の金属の酸化物が被覆されて構成され、

前記リチウムマンガン酸化物粒子に対する前記金属酸化物の割合は、0.5wt%~20wt%の範囲であることを特徴とする。

【0074】

金属酸化物の種類は、特に限られないが、例えば、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物、ニッケル酸化物、鉄酸化物、およびその他の遷移金属の酸化物の中から選定された1または2以上であっても良い。

【0075】

一方、リチウムマンガン酸化物は、例えば、一般式が LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 、または $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ で表されるスピネル型(型)構造を有するマンガン酸化物から選定されても良い。

【0076】

リチウムマンガン酸化物の粒子の粒径は、特に限られないが、例えば、0.1 μm ~1mmの範囲である。リチウムマンガン酸化物の粒子の粒径は、1 μm ~100 μm の範囲であることが好ましい。

【0077】

このような特徴を有するリチウム吸着材料は、リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部を覆うように存在する金属酸化物により、酸溶液中でのリチウムマンガン酸化物粒子からのマンガンの溶出を有意に抑制することができる。

【0078】

なお、この金属酸化物には、金属酸化物中の金属元素の一部が、リチウムマンガン酸化物粒子のMn(III)との間で置換反応することにより、Mn(III)の不均化反応を抑制する効果も考えられる。

【0079】

10

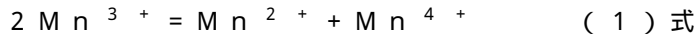
20

30

40

50

ここで、 $Mn(III)$ の不均化反応とは、例えば、



の反応により、 $Mn(III)$ が $Mn(II)$ となって溶出する反応を言う。このような不均化反応は、酸溶液中でリチウムマンガン酸化物からマンガンが溶出する現象の一因となっていると考えられる。

【0080】

しかしながら、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料では、リチウムマンガン酸化物粒子の表面に存在する金属酸化物により、この不均化反応が抑制され、これにより、マンガンの溶出が抑制される効果が得られると考えることができる。

10

【0081】

さらに、金属酸化物は、リチウムマンガン酸化物粒子の表面の少なくとも一部を覆う「膜」、として設置される。この「膜」は、多孔性膜として、リチウムマンガン酸化物粒子の表面全体を被覆することも可能である。このような金属酸化物の配置形態により、リチウムマンガン酸化物のリチウムイオンの吸脱着サイトの減少を有意に抑制することができる。

【0082】

なお、このような効果を確実に得るため、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料では、リチウムマンガン酸化物粒子に対する金属酸化物の割合は、 $0.5 \text{ wt} \% \sim 20 \text{ wt} \%$ の範囲である。特に、リチウムマンガン酸化物粒子に対する金属酸化物の割合は、 $1 \text{ wt} \% \sim 10 \text{ wt} \%$ の範囲であることが好ましい。

20

【0083】

金属酸化物の割合が $0.5 \text{ wt} \%$ を下回ると、リチウム吸着材料において、良好なマンガン溶出抑制効果が得られない場合がある。逆に、金属酸化物の割合が $20 \text{ wt} \%$ を超えると、リチウム吸着材料において、リチウムイオンに対する吸着性が低下してしまうおそれがある。

【0084】

以上の特徴により、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料では、リチウムイオンに対する吸脱着特性を維持したまま、マンガンの溶出を有意に抑制することができる。

30

【0085】

ところで、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料は、各種態様で、各種用途に使用され得ることに留意する必要がある。

【0086】

例えば、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料は、造粒処理後に成形された、成形体の形態で提供されても良い。また、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料は、基板上に粉末として担持された形態、および / または有機結合剤のような固定化剤中に分散された状態で使用されても良い。

【0087】

また、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料は、海水、塩湖かん水、または含リチウム廃水から、リチウムイオンを回収するための材料として使用されても良い。あるいは、本発明の一実施例によるリチウム吸着材料は、水分散系のリチウムイオンの選択的吸着材料、または二次電池用の正極活物質として使用することも可能である。

40

【実施例】

【0088】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0089】

(実施例1)

第1の水溶液として、硝酸アルミニウムを脱イオン水に溶解し、 $0.125 \text{ mol} / \text{リットル}$ の硝酸アルミニウム水溶液 20 ml を調製した。

50

【0090】

次に、第1の水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を添加した。水酸化ナトリウム水溶液は、第1の水溶液を攪拌した状態で、この第1の水溶液がpH9程度になるまで添加した。水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、1mol/リットルであり、添加速度は、1mL/分程度とした。

【0091】

これにより、水溶液中に、アルミニウム水酸化物オリゴマーが形成され、第2の水溶液が得られた。

【0092】

次に、第2の水溶液をビーカー中で攪拌しながら、第2の水溶液中に、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)の粒子(以下、「第1の粒子」という)を添加し、懸濁液を得た。第1の粒子の粒径(粒径分布)は、 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。また、第1の粒子の添加量は、5.0gとした。

10

【0093】

第1の粒子を添加後も、室温でビーカー内の懸濁液を1時間攪拌し続けた。その後、懸濁液が入ったビーカーをホットプレート上に置載し、ビーカーを加熱することにより、懸濁液を乾燥させた。加熱温度は、80とし、加熱の間も、懸濁液を攪拌し続けた。

【0094】

これにより、ビーカー内に乾燥物(塊状固形物)が得られた。

【0095】

次に、得られた乾燥物を回収し、これを大気雰囲気下で熱処理した。熱処理温度は、600とし、熱処理時間は、1時間とした。熱処理後に、粉末状サンプル(以下、「実施例1に係るサンプル」と称する)が得られた。

20

【0096】

得られた実施例1に係るサンプルのX回折分析結果から、実施例1に係るサンプルには、 LiMn_2O_4 のピークが明確に認められ、熱処理後にも、第1の粒子の結晶構造が維持されていることが確認された。

【0097】

次に、実施例1に係るサンプルを用いて、蛍光X線分析を実施した。得られた結果から、実施例1に係るサンプルには、第1の粒子に対して重量比で2.09wt%程度のアルミニウム酸化物が存在することがわかった。なお、透過型電子顕微鏡による評価から、このアルミニウム酸化物は、第1の粒子を被覆するように形成されていることがわかった。

30

【0098】

(実施例2)

実施例1と同様の方法により、実施例2に係るサンプルを製造した。ただし、この実施例2では、第1の水溶液として、濃度0.125mol/リットルの硝酸マグネシウム水溶液を使用した。その他の条件は、実施例1の場合と同様である。

【0099】

得られた実施例2に係るサンプルのX回折分析結果から、実施例2に係るサンプルには、 LiMn_2O_4 のピークが明確に認められ、熱処理後にも、第1の粒子の結晶構造が維持されていることが確認された。

40

【0100】

次に、実施例2に係るサンプルを用いて、蛍光X線分析を実施した。得られた結果から、実施例2に係るサンプルには、第1の粒子に対して重量比で1.81wt%程度のマグネシウム酸化物が存在することがわかった。

【0101】

図2には、実施例2に係るサンプルの透過型電子顕微鏡(TEM)写真の一例を示す。

【0102】

図2において、中央の黒色に見える部分が LiMn_2O_4 の粒子(第1の粒子)に対応し、この黒色部分に隣接する左上側の薄いコントラスト部分がマグネシウム酸化物に対応

50

する。この結果から、マグネシウム酸化物は、厚さが約十nmであり、第1の粒子を被覆するように形成されていることがわかった。

【0103】

(実施例3)

実施例1と同様の方法により、実施例3に係るサンプルを製造した。ただし、この実施例3では、第1の水溶液として、濃度0.125mol/リットルの硝酸ニッケル水溶液を使用した。その他の条件は、実施例1の場合と同様である。

【0104】

得られた実施例3に係るサンプルのX回折分析結果から、実施例3に係るサンプルには、 LiMn_2O_4 のピークが明確に認められ、熱処理後にも、第1の粒子の結晶構造が維持されていることが確認された。

10

【0105】

次に、実施例3に係るサンプルを用いて、蛍光X線分析を実施した。得られた結果から、実施例3に係るサンプルには、第1の粒子に対して重量比で4.05wt%程度のニッケル酸化物が存在することがわかった。なお、透過型電子顕微鏡による評価から、このニッケル酸化物は、第1の粒子を被覆するように形成されていることがわかった。

【0106】

(比較例1)

比較例1として、前述の実施例1～3において、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)の原料として使用した第1の粒子を準備した。なお、この比較例1では、熱処理等は実施せず、第1の粒子をそのまま使用した。

20

【0107】

(実施例4)

第1の水溶液として、硝酸アルミニウムを脱イオン水に溶解し、0.125mol/リットルの硝酸アルミニウム水溶液20mlを調製した。

【0108】

次に、第1の水溶液に、水酸化カリウム水溶液を添加した。水酸化カリウム水溶液は、第1の水溶液を撹拌した状態で、この第1の水溶液がpH10程度になるまで添加した。水酸化カリウム水溶液の濃度は、1mol/リットルであり、添加速度は、1ml/分程度とした。

30

【0109】

これにより、水溶液中に、アルミニウム水酸化物オリゴマーが形成され、第2の水溶液が得られた。

【0110】

次に、第2の水溶液をビーカー中で撹拌しながら、第2の水溶液中に、リチウムマンガン酸化物($\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$)の粒子(以下、「第2の粒子」という)を添加し、懸濁液を得た。第2の粒子の粒径(粒径分布)は、 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。また、第2の粒子の添加量は、2.0gとした。

【0111】

第2の粒子を添加後も、室温でビーカー内の懸濁液を1時間撹拌し続けた。その後、懸濁液が入ったビーカーをホットプレート上に置載し、ビーカーを加熱することにより、懸濁液を乾燥させた。加熱温度は、80とし、加熱の間も、懸濁液を撹拌し続けた。

40

【0112】

これにより、ビーカー内に乾燥物(塊状固形物)が得られた。

【0113】

次に、得られた乾燥物を回収し、これを大気雰囲気下で熱処理した。熱処理温度は、400とし、熱処理時間は、3時間とした。熱処理後に、粉末状サンプル(以下、「実施例4に係るサンプル」と称する)が得られた。

【0114】

得られた実施例4に係るサンプルのX回折分析結果から、実施例4に係るサンプルには

50

、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ のピークが明確に認められ、熱処理後にも、第 2 の粒子の結晶構造が維持されていることが確認された。

【0115】

次に、実施例 4 に係るサンプルを用いて、蛍光 X 線分析を実施した。得られた結果から、実施例 4 に係るサンプルには、第 2 の粒子に対して重量比で 7.13 wt % 程度のアルミニウム酸化物が存在することがわかった。なお、透過型電子顕微鏡による評価から、このアルミニウム酸化物は、第 2 の粒子を被覆するように形成されていることがわかった。

【0116】

(実施例 5)

実施例 4 と同様の方法により、実施例 5 に係るサンプルを製造した。ただし、この実施例 6 では、第 1 の水溶液として、濃度 0.125 mol / リットルの硝酸ニッケル水溶液を使用した。その他の条件は、実施例 4 の場合と同様である。

10

【0117】

得られた実施例 5 に係るサンプルの X 回折分析結果から、実施例 5 に係るサンプルには、 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ のピークが明確に認められ、熱処理後にも、第 2 の粒子の結晶構造が維持されていることが確認された。

【0118】

次に、実施例 5 に係るサンプルを用いて、蛍光 X 線分析を実施した。得られた結果から、実施例 5 に係るサンプルには、第 2 の粒子に対して重量比で 11.7 wt % 程度のニッケル酸化物が存在することがわかった。なお、透過型電子顕微鏡による評価から、このニッケル酸化物は、第 2 の粒子を被覆するように形成されていることがわかった。

20

【0119】

(比較例 2)

比較例 2 として、前述の実施例 4 ~ 5 において、リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$) の原料として使用した第 2 の粒子を準備した。なお、この比較例 2 では、熱処理等は実施せず、第 2 の粒子をそのまま使用した。

【0120】

以下の表 1 には、実施例 1 ~ 5、および比較例 1 ~ 2 に係るサンプルの製造方法をまとめて示した。

【0121】

30

【表 1】

例	原料		熱処理条件		金属酸化物の含有量 (wt%) (対リチウムマンガン酸化物)
	第1の水溶液中 の金属塩	リチウムマンガ ン酸化物	温度 (°C)	時間 (H)	
実施例1	硝酸アルミニウム (0.125mol/L)	LiMn_2O_4 (5g)	600	1	2.09
実施例2	硝酸マグネシウム (0.125mol/L)	LiMn_2O_4 (5g)	600	1	1.81
実施例3	硝酸ニッケル (0.125mol/L)	LiMn_2O_4 (5g)	600	1	4.05
比較例1	-	LiMn_2O_4	-	-	0
実施例4	硝酸アルミニウム (0.125mol/L)	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (2g)	400	3	7.13
実施例5	硝酸ニッケル (0.125mol/L)	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (2g)	400	3	11.7
比較例2	-	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	-	-	0

【0122】

(評価)

(1) 各サンプルの溶出特性評価

前述の方法で調製した実施例1～5、および比較例1～2に係るサンプルを用いて、溶

10

20

30

40

50

出特性評価試験を行った。

【0123】

溶出特性評価試験は、以下のように実施した。

【0124】

まず、室温で、 0.25 mol/l の濃度の塩酸水溶液 500 ml 中に、該塩酸水溶液を攪拌しながら実施例 1 に係るサンプル 0.5 g を添加する（攪拌速度 200 rpm ）。添加完了時を時間軸の 0（ゼロ）とする。次に、攪拌を継続した状態で塩酸水溶液をそのまま維持し、所定の時間毎に水溶液を 10 mL サンプリングし、サンプリング液に含まれるマンガン濃度およびリチウム濃度を測定する。

【0125】

このような試験を、それぞれの実施例 1～5、および比較例 1～2 に係るサンプルのそれぞれに対して実施した。ただし、実施例 4～5 については、塩酸水溶液の代わりに、同濃度の硫酸水溶液を用いた。（実施例 2～3 については、実施例 1 と同様の塩酸水溶液を用いた。）なお、マンガン濃度およびリチウム濃度の測定には、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置を使用した。

【0126】

図 3 には、実施例 1～3 および比較例 1 に係るサンプルの溶出特性評価結果をまとめて示す。図 3 において、横軸は、サンプルの塩酸水溶液中の保持時間（分）である。また、縦軸は、左の第 1 軸がサンプリング液に含まれるマンガン濃度、すなわち粉末状サンプルに含まれるリチウムマンガン酸化物の単位質量当たりのマンガン溶出量（ mol/l ）を示し、右の第 2 軸がサンプリング液に含まれるリチウムイオン濃度、すなわち粉末状サンプルに含まれるリチウムマンガン酸化物の単位質量当たりのリチウムイオン脱着量（ mol/l ）を示している。

【0127】

また、図 4 には、保持時間 = 90 分の比較例 1 に係るサンプルにおいて得られたマンガン溶出量および脱着リチウムイオン量を 100 としたときの、他のサンプルの同保持時間におけるマンガン溶出率およびリチウムイオン脱着率を示す。

【0128】

図 3 および図 4 から、第 1 の粒子のみからなる比較例 1 に係るサンプルでは、塩酸浸漬の初期からマンガンの溶出量が極めて高く（約 0.008 mol/l ）、90 分間の間、この高い溶出量が維持されていることがわかる。これに対して、金属酸化物で被覆されたリチウムマンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）粒子を含む実施例 1～3 に係るサンプルでは、比較例 1 に比べて、マンガンの溶出は、有意に抑制されている（最大でも約 0.006 mol/l 未満）。

【0129】

特に、図 4 から明らかなように、実施例 1 に係るサンプルでは、90 分後のマンガン溶出量は、比較例 1 に係るサンプルに比べて、約 42% 低下した。

【0130】

一方、リチウムイオン脱着特性に関しては、比較例 1 に係るサンプルでは、リチウムイオン脱着量が約 0.02 mol/l であるのに対して、実施例 1～3 に係るサンプルでは、これよりも低下する傾向にあった。ただし、その低下率は、あまり顕著ではない。例えば、図 4 から、リチウムイオン脱着量が少ない実施例 3 に係るサンプルにおいても、90 分後のリチウムイオン脱着量の比較例 1 に係るサンプルに対する低下率は、約 25% に留まっている。

【0131】

従って、実施例 1～3 に係るサンプルでは、マンガンの溶出抑制効果に比べて、リチウムイオンの吸脱着特性の低下の度合いは小さいと言える。

【0132】

このように、実施例 1～3 に係るサンプルでは、リチウムイオンに対する吸脱着特性をあまり損なうことなく、マンガンの溶解量を有意に抑制することができることが確認され

10

20

30

40

50

た。

【0133】

一方、図5には、実施例4～5および比較例2に係るサンプルの溶出特性評価結果をまとめて示す。図5において、横軸は、サンプルの硫酸水溶液中の保持時間(分)である。また、縦軸は、左の第1軸がサンプリグ液中に含まれるマンガン濃度、すなわち粉末状サンプルに含まれるリチウムマンガンの単位質量当たりのマンガン溶出量(mol/リットル)を示し、右の第2軸がサンプリグ液中に含まれるリチウムイオン濃度、すなわち粉末状サンプルに含まれるリチウムマンガンの単位質量当たりのリチウムイオン脱着量(mol/リットル)を示している。

【0134】

また、図6には、保持時間=90分の比較例2に係るサンプルにおいて得られたマンガン溶出量およびリチウムイオン脱着量を100としたときの、他のサンプルの同サンプリグ時間におけるマンガン溶出率およびリチウムイオン脱着率を示す。

【0135】

図5および図6から、第2の粒子のみからなる比較例2に係るサンプルでは、硫酸浸漬の初期からマンガンの溶出量が極めて高く、90分間の間、この高い溶出量が維持されていることがわかる。これに対して、金属酸化物で一部が被覆されたりリチウムマンガンの酸化物($\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$)粒子を含む実施例4～5に係るサンプルでは、比較例2に係るサンプルに比べて、マンガンの溶出は、有意に抑制されている。特に、図6から明らかなように、実施例4に係るサンプルでは、90分後のマンガン溶出量は、比較例2に係るサンプルに比べて、約25%低下した。

【0136】

一方、リチウムイオン脱着特性に関しては、比較例2に係るサンプルでは、リチウムイオン脱着量が約0.03mol/リットル(90分後)であるのに対して、実施例4～5に係るサンプルでは、これよりも低下する傾向にあった。ただし、図6から明らかなように、比較例2に係るリチウムイオン脱着量の低い実施例4に係るサンプルにおいても、90分後のリチウムイオン脱着量の比較例2に係るサンプルに対する低下率は、約15%程度であった。

【0137】

従って、実施例4～5に係るサンプルでは、マンガンの溶出抑制効果に比べて、リチウムイオンの脱吸着特性の低下の度合いは小さいと言える。

【0138】

このように、実施例4～5に係るサンプルでは、リチウムイオンに対する脱吸着特性をあまり損なうことなく、マンガンの溶解量を有意に抑制することができることが確認された。

【0139】

(3) リチウムイオンの吸脱着繰り返し試験

次に、実施例4、実施例5、および比較例2に係るサンプルを用いて、リチウムイオンの吸脱着繰り返し試験を実施した。

【0140】

この試験は、以下のように実施した。

【0141】

実施例4に係る粉末状サンプル(1.0g)を、室温のリチウムイオン含有水40mLの中に入れ、1日間保持する。次に、リチウムイオン含有水中からサンプルを取り出し、該サンプルを室温の0.25mol/リットル濃度の硫酸水溶液125mL中に浸漬し、1日間保持する。これを1周期とし、リチウムイオン含有水と硫酸水溶液の間で、サンプルの浸漬を繰り返した。各周期完了後に、硫酸水溶液に含まれるマンガン濃度およびリチウム濃度を分析した。得られた結果から、各周期におけるマンガンの溶出率およびリチウムイオンの脱着量を評価した。

【0142】

リチウムイオン含有水には、ウユニ塩湖かん水（ボリビア産）を用いた。なお、このかん水は、炭酸水素ナトリウムにより、pHを6.6に調整して使用した。なお、マンガン濃度およびリチウム濃度の測定には、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置を使用した。

【0143】

このような試験を、実施例5および比較例2に係るサンプルのそれぞれに対しても実施した。

【0144】

図7には、実施例4、実施例5および比較例2に係るサンプルにおいて得られた吸脱着繰り返し試験の結果をまとめて示す。

【0145】

図7において、横軸は、サイクル数（回）を示している。また、縦軸は、左の第1軸が粉末状サンプルに含まれるリチウムマンガ氧化物の単位質量当たりのリチウムイオン脱着量（mg/g）を示し、右の第2軸が粉末状サンプルに含まれるリチウムマンガ氧化物の単位質量当たりのマンガ溶出率（wt%）を示している。

【0146】

図7から、比較例2に係るサンプルでは、1サイクル目のリチウムイオンの脱着量は高い（50mg/g以上）ものの、2サイクル目以降リチウムイオンの脱着量が急減に減少する傾向にあることがわかる。また、マンガ溶出率は、1サイクル目に極めて高い値を示し、2サイクル目以降は幾分低下するものの、依然として高いマンガ溶出率が継続することがわかる。

【0147】

これに対して、実施例4および実施例5に係るサンプルでは、全般的に、サイクル数に対するリチウムイオンの脱着量の低下傾向は、比較例1に係るサンプルに比べて緩やかである。特に、実施例4および実施例5に係るサンプルでは、初期のリチウムイオン脱着量は、比較例2に係るサンプルを下回るものの、2サイクル目以降は、比較例1に係るサンプルのリチウムイオン脱着量を逆転し、良好なリチウムイオン脱着挙動を示すことがわかる。

【0148】

また、実施例4および実施例5に係るサンプルでは、マンガ溶出率は、何れのサイクルでも、比較例2に係るサンプルのマンガ溶出量を下回っており、良好なマンガ溶出抑制効果が得られることがわかる。

【0149】

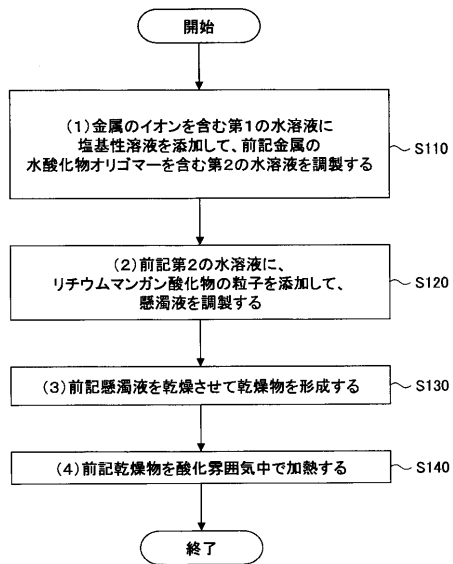
このように、リチウムマンガ氧化物粒子の少なくとも一部を金属酸化物で被覆することにより、各サイクルにおいて、良好なマンガ溶出抑制効果、および良好なリチウムイオン吸脱着特性が得られることが確認された。

10

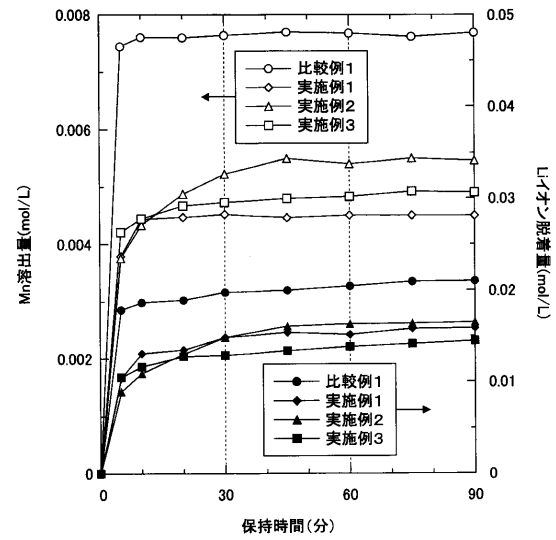
20

30

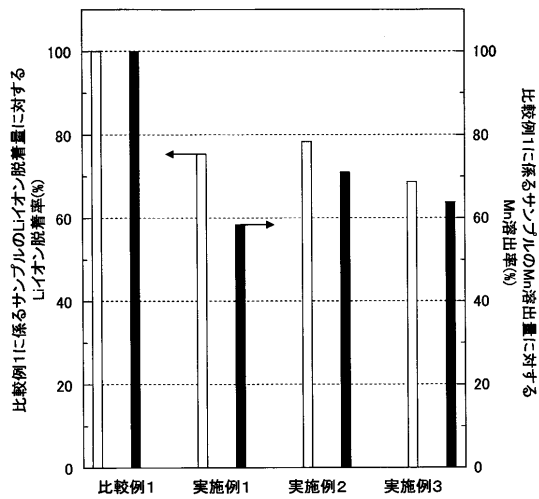
【図 1】



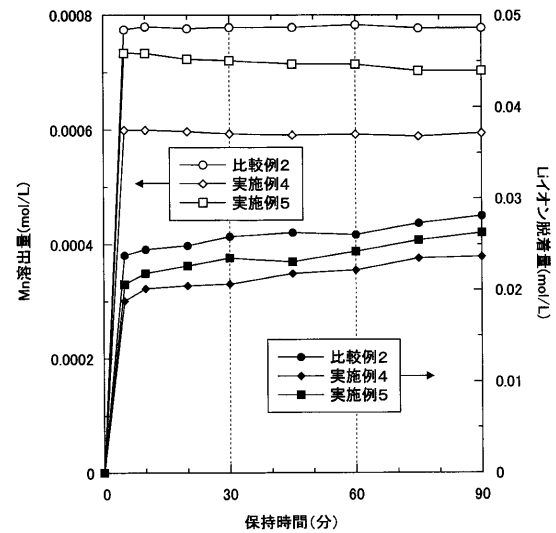
【図 3】



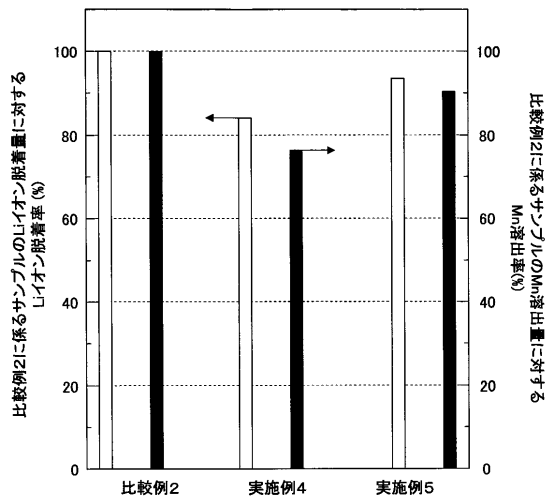
【図 4】



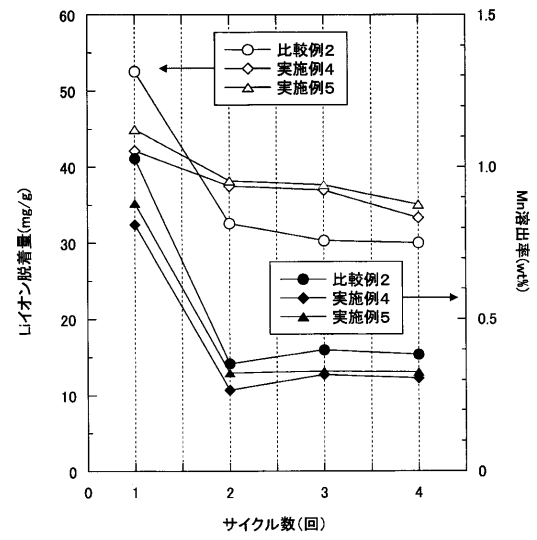
【図 5】



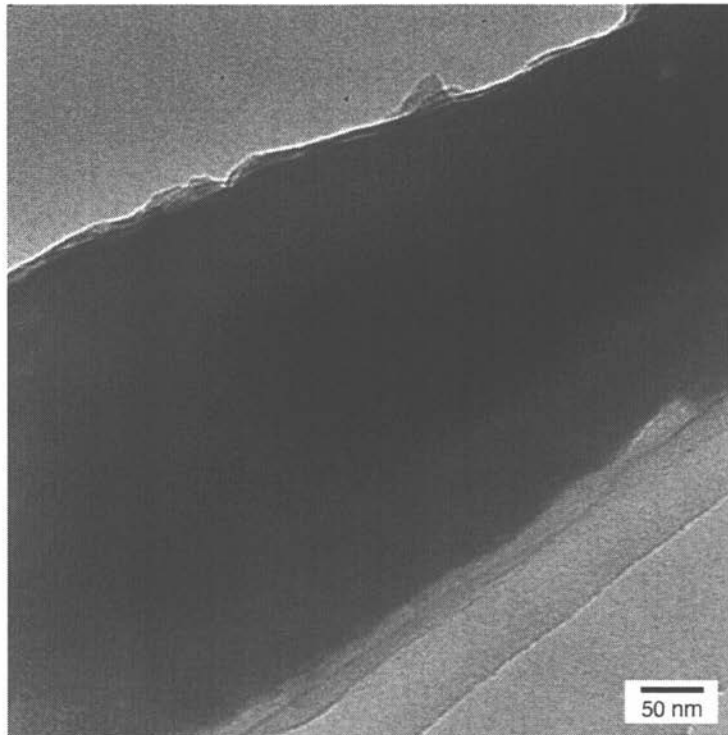
【図 6】



【図 7】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 多井 豊

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究
所中部センター内

F ターム(参考) 4D624 AA04 AA05 AB15 BA14 BB01 BB05 BB07 BB08 BC04 DA07
DB20
4G048 AA04 AB03 AC08 AD03 AD06
4G066 AA13A AA13B AA16D AA20D AA26B AA27D AA53A BA09 BA20 BA32
CA11 DA07 DA08 FA03 FA21 FA36 FA37 FA38
5H031 AA00 BB01 BB02 BB09 EE00 HH06 RR02