



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I598302 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：102135796

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 03 日

(51) Int. Cl. : C01G45/02 (2006.01)

(30) 優先權：2012/10/03 日本 2012-221628

(71) 申請人：東楚股份有限公司 (日本) TOSOH CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：鈴木直人 SUZUKI, NAOTO (JP) ; 松永敬浩 MATSUNAGA, TAKAHIRO (JP)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

TW 201223874A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 33 頁

(54) 名稱

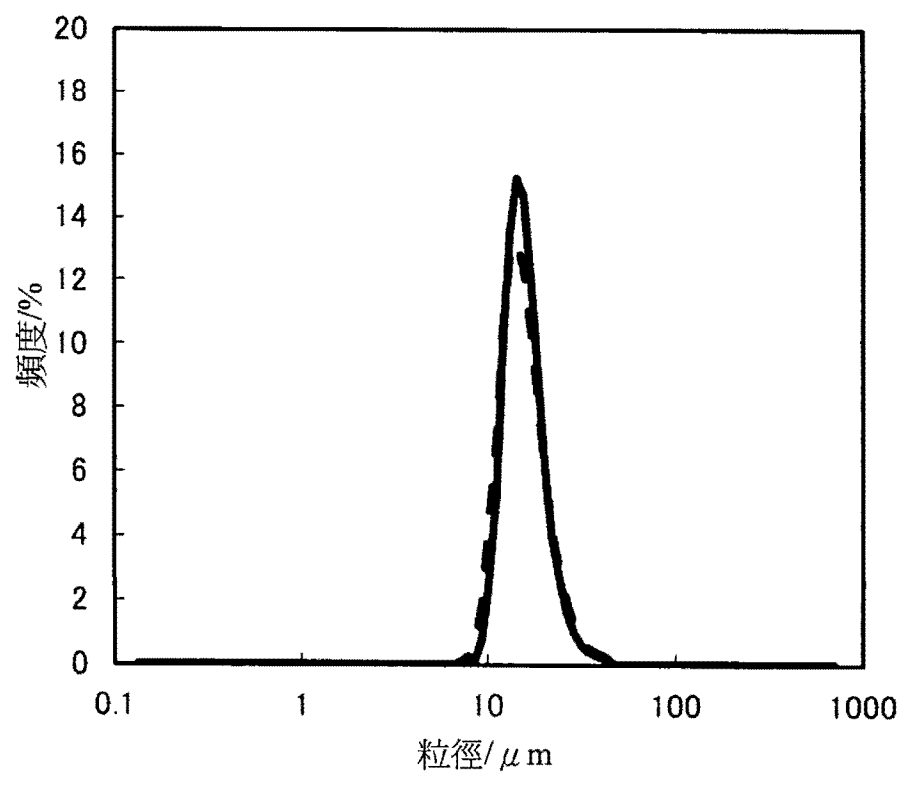
四氧化三錳及其製造方法

(57) 摘要

本發明提供用於低燒成粒子間溶融，即低頸化現象之錳酸鋰複合氧化物的四氧化三錳。

四氧化三錳中孔隙直徑 0.3~2 μm 之孔隙的孔隙體積為 0.1mL/g 以上，較佳為孔隙直徑 0.5~1 μm 之孔隙的孔隙體積為 0.03mL/g 以上。

指定代表圖：



第 1 圖

發明摘要

※ 申請案號：102135796

※ 申請日：102/10/03

※IPC 分類：C01G 45/02 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

四氧化三錳及其製造方法

【中文】

本發明提供用於低燒成粒子間溶融，即低頸化現象之錳酸鋰複合氧化物的四氧化三錳。

四氧化三錳中孔隙直徑 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.1mL/g 以上，較佳為孔隙直徑 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.03mL/g 以上。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

四氧化三錳及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於作為錳酸鋰複合氧化物原料使用的四氧化三錳。特別有關於獲得低燒成粒子熔融之錳酸鋰複合氧化物的四氧化三錳。

【先前技術】

【0002】 藉由四氧化三錳與鋰原料及其它金屬原料混合、燒成，可形成錳酸鋰複合氧化物。例如，已有文獻揭露將四氧化三錳與氫氧化鋰粉碎混合後，經燒成可獲得斜方晶系的 LiMnO_2 (專利文獻 1)。此外，也有文獻揭露將四氧化三錳、碳酸鋰、氧氫氧化鈷及氫氧化鎳等研磨、濕式粉碎後，經燒成可獲得鋰鎳錳鈷複合氧化物 (專利文獻 2)。

【0003】 在使用四氧化三錳之錳酸鋰複合氧化物的製造方法中，於燒成時容易產生錳酸鋰複合氧化物粒子間的熔融現象，即所謂的頸化現象。由於頸化現象的產生，因此，此製造方法所獲得之錳酸鋰複合氧化物的粒徑或粒子形狀等不均一。

【0004】 為了使不均一的錳酸鋰複合氧化物均一化，必須將燒成後的錳酸鋰複合氧化物粉碎或解碎 (專利文獻 1、2)。

【0005】 然而，燒成後的粉碎或解碎，不僅會提高錳酸鋰複合氧化物的製造成本，也會有混入粉碎體之磨耗粉等的問題 (例如，專利文獻 3)。

【先前技術文獻】**【專利文獻】****【0006】**

專利文獻 1：日本特開 2003-086180 號公報

專利文獻 2：日本特開 2012-023015 號公報

專利文獻 3：日本特開 2000-007341 號公報

【發明內容】**【發明所欲解決的問題】**

【0007】 如專利文獻 1 與 2 所述，在燒成錳酸鋰複合氧化物後，進行粉碎或解碎的錳酸鋰複合氧化物製造方法中，不僅會增加成本或混入磨耗粉，也會產生錳酸鋰複合氧化物的微粒。微粒存在時，在將錳酸鋰複合氧化物作為鋰電池的正極活性物質時，容易發生錳的溶出。

【0008】 可藉由分級等粒度控制來去除微粒。然而，粉碎後進行的分級，不僅使所獲得之錳酸鋰複合氧化物的收率下降，且更增加製造程序與增加製造成本。

【0009】 在以習知四氧化三錳作為原料的製造方法中，頸化現象會導致各種問題的產生，且在大規模製造時，這些問題會變得更為顯著。

【0010】 為解決上述問題，本發明提供用於低燒成粒子間熔融，即低頸化現象之錳酸鋰複合氧化物的四氧化三錳。

【解決問題之技術手段】

【0011】 有鑑於此，本發明人為解決上述問題進行深入研究。結果發現，四氧化三錳的孔隙體積會影響燒成錳酸鋰複合

氧化物粒子的溶融。再者，本發明人亦發現藉由將四氧化三錳孔隙的孔隙直徑控制在一定範圍下，可抑制頸化現象。

【0012】 本發明為由下述內容構成。

(1) 一種四氧化三錳，其孔隙直徑 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.1 mL/g 以上。

(2) 如(1)所述之四氧化三錳，其孔隙直徑 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.03 mL/g 以上。

(3) 如(1)或(2)所述之四氧化三錳，其最常見的孔隙直徑為 $2 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 。

【0013】 (4) 如(1)～(3)任一項所述之四氧化三錳，其比表面積為 $2.5 \sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(5) 如(1)～(4)任一項所述之四氧化三錳，其平均粒徑為 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

【0014】 (6) 一種如(1)～(5)任一項所述之四氧化三錳的製造方法，包括由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶四氧化三錳的結晶步驟，其中此結晶步驟包括混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液以獲得結晶四氧化三錳的漿液，此漿液中的四氧化三錳固體濃度超過 2 重量%，且此漿液中四氧化三錳的平均滯留時間為 10 小時以下。

【0015】 (7) 如(6)所述之四氧化三錳的製造方法，其結晶步驟的氧化還原電位為 $100 \sim 300 \text{ mV}$ 。

【0016】 (8) 一種如(1)～(5)任一項所述之四氧化三錳的製造方法，包括由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶四氧化三錳的結晶步驟，其中此結晶步驟包括混合錳鹽水溶液與鹼性

水溶液以獲得結晶四氧化三錳的漿液，此漿液中的四氧化三錳固體濃度小於 2 重量%。

【0017】 (9) 如 (8) 所述之四氧化三錳的製造方法，其中此漿液中四氧化三錳的平均滯留時間為 10 小時以下。

(10) 如 (8) 或 (9) 所述之四氧化三錳的製造方法，其結晶步驟的氧化還原電位為 -100~200mV。

【0018】 (11) 一種錳酸鋰複合氧化物的製造方法，包括混合 (1) ~ (5) 任一項所述之四氧化三錳與鋰及鋰化合物之至少一種的混合步驟，以及對其熱處理的加熱步驟。

【發明效果】

【0019】 本發明提供用於低燒成粒子熔融之錳酸鋰複合氧化物的四氧化三錳及其製造方法。

藉由本發明之四氧化三錳，可提供在燒成後，不需粉碎或解碎步驟的錳酸鋰複合氧化物及其製造方法，更提供比習知更低製造成本的錳酸鋰複合氧化物及其製造方法。

藉由本發明之四氧化三錳，可容易地控制以此為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物的粒徑。

【圖式簡單說明】

【0020】

第 1 圖為實施例 2 之四氧化三錳及鋰錳氧化物的粒徑分佈 (實線：四氧化三錳、虛線：鋰錳氧化物)。

第 2 圖為比較例 2 之四氧化三錳及鋰錳氧化物的粒徑分佈 (實線：四氧化三錳、虛線：鋰錳氧化物)。

【實施方式】

【0021】 以下對本發明之四氧化三錳進行說明。

【0022】 本發明四氧化三錳中，孔隙直徑為 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.1 mL/g 以上，較佳為 0.2 mL/g 以上，更佳為 0.21 mL/g 以上，最佳為 0.24 mL/g 以上。若直徑 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 孔隙的孔隙體積未滿 0.1 mL/g ，以此為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物容易發生粒子間的溶融（以下，簡稱「溶融」）。若產生溶融，不僅所獲得之錳酸鋰複合氧化物的粒子形狀變得不均一，且其平均粒徑也容易變大。此錳酸鋰複合氧化物在燒成後必須有粉碎或解碎步驟。

【0023】 孔隙直徑 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積大時，可抑制溶融。此外，雖然孔隙之孔隙體積的上限可為任意值，但孔隙直徑 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積也可為 0.5 mL/g 以下，更為 0.4 mL/g 以下，更進一步為 0.3 mL/g 以下。

在本發明中，孔隙體積可利用一般的水銀壓入法進行測定。此外，孔隙直徑係指在水銀壓入法中呈圓筒狀孔隙的直徑。

【0024】 孔隙直徑未滿 $0.3\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積對溶融的影響小。再者，孔隙直徑未滿 $0.3\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積對四氧化三錳充填性的影響小。因此，本發明四氧化三錳可存在孔隙直徑未滿 $0.3\mu\text{m}$ 之孔隙。孔隙直徑未滿 $0.3\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積可為 0.001 mL/g 以上、 0.02 mL/g 以下，更為 0.003 mL/g 以上、 0.015 mL/g 以下。

【0025】 即使孔隙直徑 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積、與孔隙直徑未滿 $0.3\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積的合計體積，即孔隙直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之孔隙的孔隙體積變大，對以四氧化三錳為原料所獲

得之錳酸鋰複合氧化物充填性的影響小。因此，本發明四氧化三錳之孔隙直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之孔隙的孔隙體積可超過 0.1mL/g ，更可為 0.2 mL/g 以上。此外，孔隙直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之孔隙的孔隙體積較佳不大於必要體積以上。因此，孔隙直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之孔隙的孔隙體積較佳為，例如， 0.52mL/g 以下，更佳為 0.4mL/g 以下，更佳為 0.3 以下。

【0026】 若孔隙直徑 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積大，則更具有抑制熔融的傾向。因此，本發明四氧化三錳中孔隙直徑 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積較佳為 0.03mL/g 以上，更佳為 0.04mL/g 以上，更佳為 0.05mL/g 以上，更佳為 0.06 mL/g 以上，更佳為 0.08 mL/g 以上。此外，從防止造成四氧化三錳，及其為原料所形成之錳酸鋰複合氧化物充填性低的觀點來看，孔隙直徑 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積較佳為 0.2mL/g 以下，更佳為 0.16 mL/g 以下，更佳為 0.12 mL/g 以下。

【0027】 本發明之四氧化三錳可具有孔隙直徑超過 $2\mu\text{m}$ 的孔隙。此時，本發明四氧化三錳最常見的孔徑為 $1.5\mu\text{m}$ 以上，更為 $2\mu\text{m}$ 以上。此外，孔隙直徑大的孔隙，如孔隙直徑 $5\mu\text{m}$ 以上之孔隙的孔隙體積增加，容易使四氧化三錳的充填性降低。因此，本發明四氧化三錳的最常見孔徑較佳為 $5\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4.5\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4\mu\text{m}$ 以下。本發明四氧化三錳最佳其最常見的孔徑為 $2\sim 4.5\mu\text{m}$ 。

【0028】 再者，若四氧化三錳中的孔隙變大，則此四氧化三錳及以此為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物的充填性會趨向變低。因此，本發明四氧化三錳的總孔隙體積較佳為 1.5mL/g

以下，更佳為 1.1mL/g 以下，更佳為 0.9mL/g。

【0029】 本發明四氧化三錳的比表面積較佳為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上。若比表面積為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，則更難發生溶融。再者，若比表面積為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下，甚至為 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以下，則四氧化三錳及以此為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物的充填性則難以為低。本發明四氧化三錳的比表面積較佳為 $2.5\sim 9\text{m}^2/\text{g}$ 。

此外，比表面積，可利用，如 BET 比表面積測定法等氮氣吸附法進行測定。

【0030】 由使用以本發明四氧化三錳作為錳酸鋰複合氧化物原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物電池特性，特別是提高充放電週期特性與輸出特性的觀點來看，本發明四氧化三錳的平均粒徑較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $8\mu\text{m}$ 以上，最佳為 $10\mu\text{m}$ 以上。此外，平均粒徑的上限較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。本發明四氧化三錳的平均粒徑較佳為 $8\sim 20\mu\text{m}$ 。

【0031】 四氧化三錳的結晶構造為尖晶石結構。此結晶構造具有與 JCPDS 圖譜 No. 24-734 之 X 光繞射圖譜相同的 X 光繞射圖譜。

【0032】 四氧化三錳的化學式以 Mn_3O_4 表示，因此，四氧化三錳中錳與氧的比例（氧（O）/錳（Mn）；以下稱「x」）為 $x=1.33\sim 1.34$ ，以化學式 $\text{MnO}_{1.33\sim 1.34}$ 表示。因此，若具有此結晶構造，即尖晶石結構，則本發明四氧化三錳的 x 可為 $x=1.2$

~ 1.4 (即, 化學式 $\text{MnO}_{1.2\sim 1.4}$), 更佳為 $x=1.25\sim 1.4$ (即, 化學式 $\text{MnO}_{1.25\sim 1.4}$), 更佳為 1.3~ 1.4 (即, 化學式 $\text{MnO}_{1.3\sim 1.4}$)。

【0033】 接著, 對本發明四氧化三錳的製造方法進行說明。

此製造方法為任何使本發明四氧化三錳具有上述孔隙的製造方法。例如, 本發明四氧化三錳可藉由包括由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶出四氧化三錳之結晶步驟的製造方法獲得, 此結晶步驟包括混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液以獲得結晶出四氧化三錳的漿液, 此漿液中的四氧化三錳固體濃度超過 2 重量%, 且此漿液中四氧化三錳的平均滯留時間為 10 小時以下 (以下, 稱「高濃度法」)。

【0034】 另外, 本發明四氧化三錳可藉由包括由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶出四氧化三錳之結晶步驟的製造方法獲得, 此結晶步驟包括混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液以獲得結晶出四氧化三錳的漿液, 此漿液中的四氧化三錳固體濃度小於 2 重量% (以下, 稱「低濃度法」)。

【0035】 結晶步驟係為由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶出四氧化三錳。由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶出四氧化三錳包括完全沒有生成氫氧化錳結晶相的情況, 以及在短時間析出氫氧化錳的微結晶後, 且在成長為六角板狀結晶前, 添加至四氧化三錳的情況。換句話說, 本發明四氧化三錳製造方法的結晶步驟具有不生成六角板狀之氫氧化錳結晶的特徵。六角板狀氫氧化錳結晶的生成與否, 可藉由觀察所獲得之四氧化三錳的粒子形狀來判斷。

【0036】 結晶步驟不具有於鹼性環境中由錳鹽水溶液析出

氫氧化錳結晶，以氧化劑氧化此氫氧化錳的步驟（以下，稱「氧化步驟」）。換句話說，結晶步驟透過沒有於鹼性環境中由錳鹽水溶液析出氫氧化錳結晶的方法，結晶出四氧化三錳。因此，本發明四氧化三錳製造方法中的結晶步驟可不經由氧化步驟來製造四氧化三錳。

【0037】 結晶步驟中，混合錳鹽水溶液與鹼性溶液，以獲得結晶出四氧化三錳的漿液。藉此，結晶步驟不需改變反應條件即可獲得四氧化三錳。因此，結晶步驟可藉由混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液連續地製造四氧化三錳。

【0038】 錳鹽水溶液可擇自硫酸錳、氯化錳、硝酸錳、及醋酸錳所組成族群中之至少一種，或者也可使用溶有金屬錳或氧化錳之硫酸、鹽酸、硝酸及醋酸等各種的酸性水溶液。

錳鹽水溶液的錳濃度，例如可為 1mol/L 以上。

【0039】 鹼性水溶液為鹼性的水溶液。較佳為鹼性，且具有錯化能力的水溶液。鹼性水溶液可為，例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀。

鹼性水溶液的濃度，例如可為 0.1mol/L 以上。

【0040】 結晶步驟中，為了使結晶出四氧化三錳漿液的固體濃度控制於本發明的範圍下，將錳水溶液與鹼性水溶液混合，此錳水溶液與鹼性水溶液的混合方法可為任何方法。

混合方法為添加鹼性溶液至錳鹽水溶液中，以進行混合的方法，將錳鹽水溶液與鹼性水溶液添加至純水或漿液等溶劑中混合的方法。為了使錳鹽水溶液與鹼性水溶液可充份地均一反應，較佳將錳鹽水溶液與鹼性水溶液添加至溶劑中混合的方

法。

【0041】 低濃度法的結晶步驟為混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液，以獲得結晶出四氧化三錳的漿液，此漿液中四氧化三錳的固體濃度（以下，簡稱「固體濃度」）較佳為 2 重量%以下，更佳為 1 重量%以下。因此，可幾乎不受標準氫電極氧化還原電位（以下，簡稱「氧化還原電位」）及平均滯留時間的影響，獲得本發明四氧化三錳。因此，可結晶出四氧化三錳的條件範圍變得更大。此外，低濃度法的結晶步驟較佳漿液中四氧化三錳的固體濃度為 0.1 重量%以上。

【0042】 高濃度法的結晶步驟為混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液，以獲得結晶出四氧化三錳的漿液，較佳此漿液中四氧化三錳的固體濃度超過 2 重量%，更佳為 3 重量%以上，更佳為 5 重量%以上。可藉由同時兼具此固體濃度及下述平均滯留時間，以有效地獲得本發明四氧化三錳。此外，高濃度法結晶步驟中漿液的四氧化三錳固體濃度較佳為 30 重量%以下。

【0043】 在本發明中，可相對於混合錳鹽水溶液與鹼性水溶液所獲得之結晶出四氧化三錳漿液之重量，利用此漿液中所含四氧化三錳之重量求得固體濃度。例如，可利用下列方法測定固體濃度。結晶反應中，可採集含四氧化三錳之反應漿液，以測定所採集之反應漿液之重量。之後，將其過濾、清洗、乾燥，獲得四氧化三錳之乾燥粉。測定所獲得四氧化三錳之乾燥粉之重量，由下式求得固體濃度。

$$\text{固體濃度(重量\%)} = (\text{乾燥粉重量(g)} / \text{反應漿液重量(g)}) \times 100$$

【0044】 結晶步驟中，結晶出之四氧化三錳於反應漿液中滯留的平均時間（以下，稱「平均滯留時間」）較佳為 1 小時以上。藉由將平均滯留時間控制在此範圍可變得容易獲得本發明之四氧化三錳。

【0045】 在高濃度法中，平均滯留時間變長，容易使所獲得之四氧化三錳的孔隙體積變小。因此，高濃度法之結晶步驟中，平均滯留時間為 10 小時以下，較佳為 8 小時以下，更佳為 6 小時以下，更佳為 4 小時以下，更佳為 2.5 小時以下。

【0046】 另一方面，在低濃度法中，平均滯留時間愈短，每單位時間及單位體積的四氧化三錳收量愈大。因此，低濃度法之結晶步驟中，平均滯留時間較佳為 10 小時以下，更佳為 8 小時以下，特佳為 2.5 小時以下。

【0047】 平均滯留時間雖然為由錳鹽水溶液結晶出之四氧化三錳在反應漿液中滯留的平均時間，然而，平均滯留時間也可包括，例如，使反應漿液之固體濃度為目標濃度，且在此固體濃度下結晶出四氧化三錳的時間。

【0048】 結晶步驟中，在結晶出四氧化三錳時，錳鹽水溶液的 pH 值較佳為難以生成氫氧化錳的 pH 值，較佳為 pH 6 以上、pH 9 以下，更佳為 pH 6.5 以上、pH 8 以下。藉由將錳鹽水溶液的 pH 值控制在此範圍下，使氫氧化錳更難生成。

【0049】 於結晶步驟中，在結晶出四氧化三錳時，錳鹽水溶液的 pH 值於上述範圍中，且更佳 pH 值維持一定。pH 值維持在 $\text{pH}\pm 0.5$ ，較佳為 $\text{pH}\pm 0.3$ ，更佳為 $\text{pH}\pm 0.1$ 。

結晶步驟中，提高結晶出四氧化三錳時的氧化還原電

位，可更容易獲得四氧化三錳的單一相。因此，若結晶步驟中的氧化還原電位為 300mV 以下，更為 200mV 以下，更容易獲得單一相的四氧化三錳。

【0050】 高濃度法之結晶步驟中，氧化還原電位較佳為 100mV 以上，更佳為 140 mV 以上。可藉由將氧化還原電位控制在此範圍下，以獲得本發明之四氧化三錳。

高濃度法之結晶步驟中，氧化還原電位特佳為 100 ~ 300mV。

此外，在低濃度之結晶步驟中，即使在低氧化還原電位下，也可獲得具有本發明孔隙體積的四氧化三錳。因此，低濃度法之結晶步驟中，例如，若氧化還原電位可為 -100mV 以上，更為 -50mV 以上，更為 0mV 以上，則可獲得本發明之四氧化三錳。低濃度結晶步驟中，氧化還原電位更佳為 -100 ~ 200mV。

【0051】 錳鹽水溶液的氧化還原電位在此範圍下，且更佳維持一定。氧化還原電位維持一定係指維持於氧化還原電位 $\pm 50\text{mV}$ 的範圍，較佳為維持於氧化還原電位 $\pm 30\text{mV}$ 的範圍，更佳為維持於氧化還原電位 $\pm 20\text{mV}$ 的範圍。

【0052】 結晶步驟較佳在 40°C 以上、50°C 以上、更為 60°C 以上結晶四氧化三錳。再者，較佳在 95°C 以下、更為 90°C 以下進行。將結晶時的錳鹽水溶液溫度控制在此範圍下，不僅可促進四氧化三錳的結晶，也容易使四氧化三錳變為粒徑均一的粒子。

【0053】 結晶步驟中較佳使用氧化劑以進行結晶。氧化劑的種類可為空氣等含氧氣體等氣體氧化劑、或過氧化氫等液體

氧化劑。由工業化的觀點來看，較佳使用作為氧化劑的氣體氧化劑，更佳使用空氣。

結晶步驟中，較佳不與錯化劑共存以進行結晶。錯化劑係指氨、銨鹽、胼、及 EDTA 等與其具相同錯化能力的物質。

這些錯化劑會影響四氧化三錳的結晶。因此，在錯化劑存在下所獲得的四氧化三錳與本發明製造方法所獲得之四氧化三錳間具有不同的孔隙特性。

【0054】 本發明四氧化三錳可作為錳酸鋰複合氧化物的錳原料使用。

【0055】 以下，對以本發明四氧化三錳作為原料之錳酸鋰複合氧化物的製造方法進行說明。

本發明錳酸鋰複合氧化物的製造方法包括混合上述四氧化三錳與鋰及鋰化合物至少一種的混合步驟，以及對其熱處理的加熱步驟。

【0056】 在混合步驟中，雖然可選擇任何混合方法，但較佳為乾式混合。藉此，可變得更容易抑制熔融。乾式混合方法，例如，使用攪拌搗潰機（Raikai 機）等磨碎的混合方法，或使用直立式造粒機，利用剪力的混合方法。

【0057】 在混合步驟中，當四氧化三錳與鋰化合物混合時，為了改善錳酸鋰複合氧化物之鋰二次電池正極材料的特性，可添加異種金屬化合物。異種金屬化合物係指其構成元素具有與錳及鋰不同的金屬元素。例如，構成元素可含有擇自於 Al、Mg、Ni、Co、Cr、Ti、Zr 所組成族群中至少一種的化合物。

【0058】 加熱步驟中，熱處理方法可為任何方法。熱處理方法可在氧氣、空氣等氧化環境下，以 500℃ 以上、900℃ 以下燒成 5 小時。

【0059】 以本發明四氧化三錳為原料的錳酸鋰複合氧化物幾乎不會產生熔融。因此，本發明之四氧化三錳、以及以此為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物具有相同程度的平均粒徑。例如，相對於本發明四氧化三錳的平均粒徑，以此為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物的平均粒徑（以下，稱「粒徑比」）為 1.5 以下，較佳為 1.2 以下，更佳為 1.15 以下，更佳為 1.1 以下。此外，加熱步驟中，在四氧化三錳收縮時，粒徑比為 0.9 以上，更為 0.95 以上。

【0060】 加熱步驟後的錳酸鋰複合氧化物幾乎不會產生熔融、即頸化現象。因此，本發明錳酸鋰複合氧化物的製造方法中可不需要粉碎步驟或解碎步驟。

【0061】 此外，加熱步驟後的錳酸鋰複合氧化物，其粒子呈現物理接觸狀態，即緩慢凝集狀態。當錳酸鋰複合氧化物在作為二次電池正極材料使用時，此緩慢凝集簡單地被破壞。因此，雖然可呈現緩慢凝集狀態，但若有需要，例如，加熱步驟後，也可具有過篩等解除緩慢凝集的步驟。

【0062】 錳酸鋰複合氧化物的結晶構造較佳為尖晶石型。錳酸鋰複合氧化物如下列化學式（1）表示。



上述式（1）中，M 為擇自於 Li、Mn、O 以外元素所組成族群中至少一種以上的金屬元素，x、y 各滿足下列式（2）、（3）。

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

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

【0063】 鋰化合物可為任何物質。鋰化合物可為氫氧化鋰、氧化鋰、碳酸鋰、碘化鋰、硝酸鋰、草酸鋰、及烷基鋰等。鋰化合物較佳為擇自於氫氧化鋰、氧化鋰及碳酸鋰所組成族群中的至少一種。

【0064】 以本發明四氧化三錳為原料所獲得之錳酸鋰複合氧化物可作為鋰離子二次電池的正極活性物質。

【實施例】

【0065】 以下，對本發明之實施例進行說明。然而，這些實施例不可用於限定本發明之範疇。

【0066】 (孔隙體積)

孔隙體積可使用市售的水銀孔隙計(商品名:AUTO PORE IV, MICRO MERITICS 公司製)進行測定。利用由大氣壓至 414MPa 的壓力範圍測定樣本的孔隙體積。在此壓力範圍下可測定的孔隙體積為 0.003 μ m 以上、400 μ m 以下。

【0067】 (平均粒徑)

平均粒徑可使用市售的粒度測定裝置(商品名:MICROTRAC HRA 9320-X100, 日機裝公司製)進行測定。將樣本分散於水中,添加氨水使 pH 值為 8.5,以調配測定溶液。測定溶液在經 3 分鐘的超音波震盪後,進行平均粒徑的測定。

【0068】 (BET 比表面積)

BET 比表面積可使用市售比表面積測定裝置(商品名:FLOW SORB III, MICRO MERITICS 公司製)以 BET1 點法的

氮氣吸附進行測定。在測定 BET 比表面積前，於空氣流通下，以 150°C 加熱 40 分鐘對樣本進行脫氧處理。

【0069】 （敲密度）

依據 JIS R1628 測定密度，此即為敲密度。

【0070】 （按密度）

充填 1g 的樣本至直徑 13mm 的模型中，以 $1\text{t}/\text{cm}^2$ 按壓以獲得成型體。將所獲得之成型體的重量除以體積，獲得的密度即為按密度。

【0071】 （X 光繞射的測定）

樣本的結晶相以 X 光繞射進行測定。可利用一般的 X 光繞射裝置進行測定。光源為 $\text{CuK}\alpha$ 射線 ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)，測定模式為逐步式掃描，掃描條件為每秒 0.04° ，計測時間為 3 秒，且以 2θ 測定範圍的 5° 至 80° 的範圍進行測定。

以 JCPDS 圖譜的 No. 24734 之 X 光繞射圖譜為尖晶石結構的四氧化三錳 X 光繞射圖譜，且以 JCPDS 圖譜的 No. 35-782 之 X 光繞射圖譜為鋰錳氧化物的 X 光繞射圖譜，以這些 X 光繞射圖譜與樣本的 X 光繞射圖譜進行比對，以鑑定樣本。

【0072】 （固體濃度的測定）

固體濃度在結晶反應中以下述方法進行測定。在結晶反應中，採集一部分之含有氧化錳的反應漿液。在測定此採集之反應漿液的重量後，過濾、清洗，之後，以 110°C 乾燥以獲得氧化錳乾燥粉。測定所獲得的乾燥粉的重量，以下式求得固體濃度。

$$\text{固體濃度 (重量\%)} = (\text{乾燥重量 (g)} / \text{反應漿液重量 (g)}) / 100$$

【0073】 實施例 1

(四氧化三錳的製造)

純水 80°C，使其氧化還原電位調整至 200mV，一邊吹入空氣，一邊攪拌。連續地加入 2mol/L 硫酸錳水溶液與 2.8mol/L 氫氧化鈉溶液以結晶出氧化錳，獲得固體濃度為 5.4 重量%的反應漿液。

氫氧化鈉水溶液的添加，較佳使反應漿液的 pH 值為 7。

【0074】 在添加硫酸錳水溶液與氫氧化鈉水溶液至反應漿液中的同時，一邊維持固體濃度，一邊選擇與其同量的反應漿液，進行結晶 4 小時。因此，以漿液中氧化錳物之平均滯留時間為 4 小時的條件進行結晶。之後，將反應漿液過濾、清洗、乾燥，獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳之錳的氧化程度為 $x=1.33$ ($\text{MnO}_{1.33}$)。由此結果可知，所得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0075】 (鋰錳氧化物的製造)

將所獲得之四氧化三錳與碳酸鋰，以 $2\text{Li}/\text{Mn} = 1.16$ 的比例，利用乳體進行乾式混合，獲得混合物。將所獲得之混合物以 850°C 燒成 6 小時，以獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.215Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0076】 實施例 2

(四氧化三錳的製造)

除了氧化還元電位為 0mV，反應漿液的 pH 為 8，氫氧化鈉水溶液的濃度為 0.25mol/L，反應漿液的固體濃度為 0.9 重量%，以及漿液中氧化錳的平均滯留時間為 2.25 小時之外，以與實施例 1 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石構造。此外，此氧化錳之錳的氧化程度為 $x=1.33$ ($MnO_{1.33}$)。由此結果可確認，所獲得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0077】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得之四氧化三錳之外，以與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.220 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0078】 實施例 3

(四氧化三錳的製造)

除了漿液中氧化錳的平均滯留時間為 8 小時之外，使用與實施例 1 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳之錳的氧化程度為 $x=1.33$ ($MnO_{1.33}$)。由此結果可確認，所獲得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。本實施例之四氧化三錳的敲密度為 1.4g/cm^3 。

【0079】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得之四氧化三錳之外，以與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.218 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0080】 實施例 4

（四氧化三錳的製造）

除了氧化還元電位為 100mV，氫氧化鈉水溶液的濃度為 0.25mol/L，漿液的固體濃度為 0.9 重量%，以及漿液中氧化錳的平均滯留時間為 2.25 小時之外，以與實施例 1 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳之錳的氧化程度為 $x=1.33$ ($MnO_{1.33}$)。由此結果可確認，所獲得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0081】 （鋰錳氧化物的製造）

除了使用所獲得之四氧化三錳之外，以與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.218 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0082】 實施例 5

（四氧化三錳的製造）

除了氧化還元電位為 -50mV ，反應漿液的 pH 為 8.5，氫氧化鈉水溶液的濃度為 0.25mol/L ，漿液的固體濃度為 0.9 重量%，以及漿液中氧化錳的平均滯留時間為 2.25 小時之外，以與實施例 1 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳之錳的氧化程度為 $x=1.33$ ($\text{MnO}_{1.33}$)。由此結果可確認，所獲得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0083】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得之四氧化三錳之外，以與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.217 \AA 。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0084】 實施例 6

(四氧化三錳的製造)

除了氧化還元電位為 140mV ，反應漿液的 pH 為 7.4，氫氧化鈉水溶液的濃度為 0.13mol/L ，漿液的固體濃度為 3.4 重量%，以及漿液中氧化錳的平均滯留時間為 4 小時之外，以與實施例 1 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳之錳的氧化程度為 $x=1.33$ ($\text{MnO}_{1.33}$)。由此結果可確認，所獲得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0085】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得之四氧化三錳之外，以與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.215 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0086】 實施例 7

（四氧化三錳的製造）

純水 90°C，使其氧化還原電位調整至 200mV，一邊吹入空氣，一邊攪拌。連續地加入 2mol/L 硫酸錳水溶液與 2.5mol/L 氫氧化鈉水溶液以結晶出氧化錳，獲得固體濃度為 2.2 重量%的反應漿液。

在固體濃度為 2.2 重量%時，停止添加硫酸錳水溶液與氫氧化鈉，以維持固體濃度。在此沉態下攪拌 6 小時，即反應漿液中氧化錳的平均滯留時間為 6 小時。之後，將反應漿液過濾、清洗、乾燥，獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的錳氧化程度 $x=1.33$ ($MnO_{1.33}$)。由此結果可確認，所獲得之氧化錳為單一相四氧化三錳。

【0087】 （鋰錳氧化物的製造）

除了使用所獲得的四氧化三錳之外，利用與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.216 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化

物的評估結果如表 2 所示。

【0088】 實施例 8

(四氧化三錳的製造)

除了純水為 80°C 與氧化還元電位為 150mV 之外，利用與實施例 7 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳的錳氧化程度為 $x=1.33$ ($\text{MnO}_{1.33}$)。由此結果可知，所得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0089】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得的四氧化三錳之外，利用與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.219 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0090】 實施例 9

(四氧化三錳的製造)

除了氧化還元電位為 200mV 之外，利用與實施例 7 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳的錳氧化程度為 $x=1.33$ ($\text{MnO}_{1.33}$)。由此結果可知，所得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。

【0091】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得的四氧化三錳之外，利用與實施例 1 相同

的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.216 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0092】 比較例 1

(四氧化三錳的製造)

除了氧化還原電位為 100mV 與漿液中錳氧化物的平均滯留時間為 18 小時之外，利用與實施例 1 相同的方法獲得鋰錳氧化物。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳的錳氧化程度為 $x=1.33$ ($MnO_{1.33}$)。由此結果可確認，所得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。此比較例之四氧化三錳的敲密度為 $1.77g/cm^3$ 。

【0093】 (鋰錳氧化物的製造)

除了使用所獲得的四氧化三錳之外，利用與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.216 Å。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

【0094】 比較例 2

(四氧化三錳的製造)

除了氧化還原電位為 180mV 與漿液中氧化錳的平均滯留

時間為 18 小時之外，利用與實施例 1 相同的方法獲得氧化錳。

所獲得之氧化錳的結晶相為尖晶石結構。此外，此氧化錳的錳氧化程度為 $x=1.33$ ($\text{MnO}_{1.33}$)。由此結果可確認，所得之氧化錳為單一相的四氧化三錳。此比較例之四氧化三錳的敲密度為 1.77g/cm^3 。

【0095】（鋰錳氧化物的製造）

除了使用所獲得的四氧化三錳之外，利用與實施例 1 相同的方法獲得錳酸鋰複合氧化物。

所獲得之錳酸鋰複合氧化物的結晶相為單一相之鋰錳氧化物，其晶格常數為 8.216 \AA 。

本實施例之四氧化三錳的評估結果如表 1 所示，鋰錳氧化物的評估結果如表 2 所示。

表 1

	孔隙體積 (mL/g)				全孔隙體積 (mL/g)	最常見 (最頻) 孔隙 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	平均粒徑 (μm)
	孔隙直徑 2 μm 以下的 孔隙	孔隙直徑 未滿 0.3 μm 的孔隙	孔隙直徑 0.3~2 μm 的 孔隙	孔隙直徑 0.5~1 μm 的 孔隙				
實施例 1	0.214	0.007	0.207	0.062	0.687	2.54	3.5	9.1
實施例 2	0.250	0.004	0.246	0.094	0.768	4.02	2.9	14.0
實施例 3	0.228	0.015	0.213	0.116	0.528	3.68	3.2	15.7
實施例 4	0.092	0.006	0.273	0.070	1.015	3.73	4.2	16.3
實施例 5	0.212	0.011	0.389	0.156	0.816	2.04	8.4	12.1
實施例 6	0.094	0.008	0.112	0.043	0.391	3.51	3.4	11.8
實施例 7	0.092	0.007	0.254	0.066	0.980	3.22	4.4	9.6
實施例 8	0.091	0.014	0.251	0.059	1.033	3.05	5.1	9.7
實施例 9	0.126	0.011	0.282	0.090	0.776	2.48	6.0	10.7
比較例 1	0.041	0.005	0.093	0.028	0.472	3.22	1.5	10.2
比較例 2	0.037	0.003	0.096	0.026	0.430	4.13	1.6	13.6

【0096】 由這些實施例可知，本發明四氧化三錳中 0.3~2 μm 孔隙直徑的孔隙體積為 0.1mL/g 以上，更為 0.2 mL/g 以上。再者，本發明四氧化三錳，即使是平均粒徑為 9 μm 以上、10 μm 以上、更為 15 μm 以上之任一種粒徑，其孔隙直徑的孔隙體積是大的。另一方面，與比較例的四氧化三錳相比，本發明四氧化三錳的敲密度為 1.4g/cm³ 以下，且充填性較低。

此外，在低濃度法中，漿液的氧化還原電位為 -50mV 以上，即使是以低氧化還原電位的條件進行結晶，也可獲得單一相的四氧化三錳

表 2

	平均粒徑 (μm)	敲密度 (g/cm ³)	按密度 (g/cm ³)
實施例 1	10.2	1.8	2.7
實施例 2	14.2	1.6	2.6
實施例 3	16.0	1.7	2.7
實施例 4	17.3	1.3	2.7
實施例 5	13.3	1.6	2.7
實施例 6	13.4	1.9	2.8
實施例 7	9.7	1.3	2.4
實施例 8	10.2	1.3	2.4
實施例 9	11.8	1.3	2.5
比較例 1	19.4	1.8	2.6
比較例 2	24.2	1.9	2.8

【0097】 以本發明四氧化三錳所獲得之鋰錳氧化物，其敲密度為 1.3g/cm³ 以上。然而，其按密度可高達 2.4g/cm³ 以上、2.8g/cm³ 以下，具有與充填性佳之比較例四氧化三錳相同的充填性。

實施例與比較例的粒徑比如表 3 所示。

表 3

	四氧化三錳的 平均粒徑 (μm)	鋰錳氧化物的 平均粒徑 (μm)	粒徑比
實施例 1	9.1	10.2	1.12
實施例 2	14.0	14.2	1.01
實施例 3	15.7	16.0	1.02
實施例 4	16.3	17.3	1.06
實施例 5	12.1	13.3	1.10
實施例 6	11.8	13.4	1.14
實施例 7	9.6	9.7	1.01
實施例 8	9.7	10.2	1.05
實施例 9	10.7	11.8	1.10
比較例 1	10.2	19.4	1.90
比較例 2	13.6	24.2	1.78

【0098】 由表 3 可知，本發明四氧化三錳的粒徑為 1.5 以下，更為 1.2 以下，燒成時不發生熔融。再者，充填性佳之比較例的四氧化三錳在燒成時會產生熔融，其粒徑比為 1.4 以上，更為 1.7 以上，鋰錳氧化物的粒徑趨近於四氧化三錳粒徑的 2 倍。

【產業利用性】

【0099】 本發明四氧化三錳可用製造低成本之錳酸鋰複合氧化物。

此外，2012 年 10 月 3 日申請之日本專利第 2012-221628 號專利說明書、申請專利範圍、圖示及摘要的全部內容皆可被引用作為本發明說明書的內容。

【符號說明】

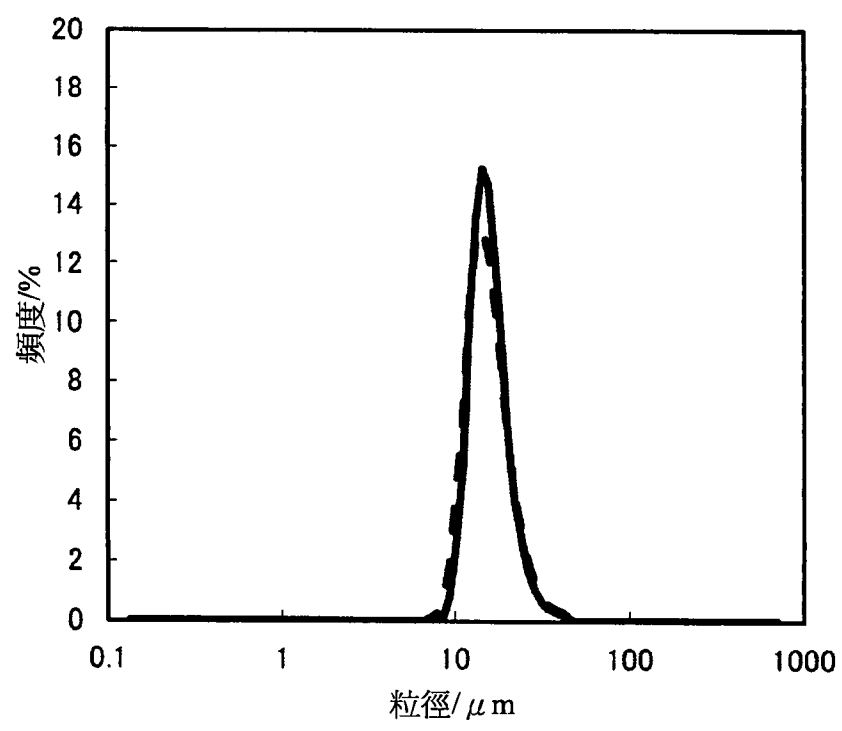
無。

申請專利範圍

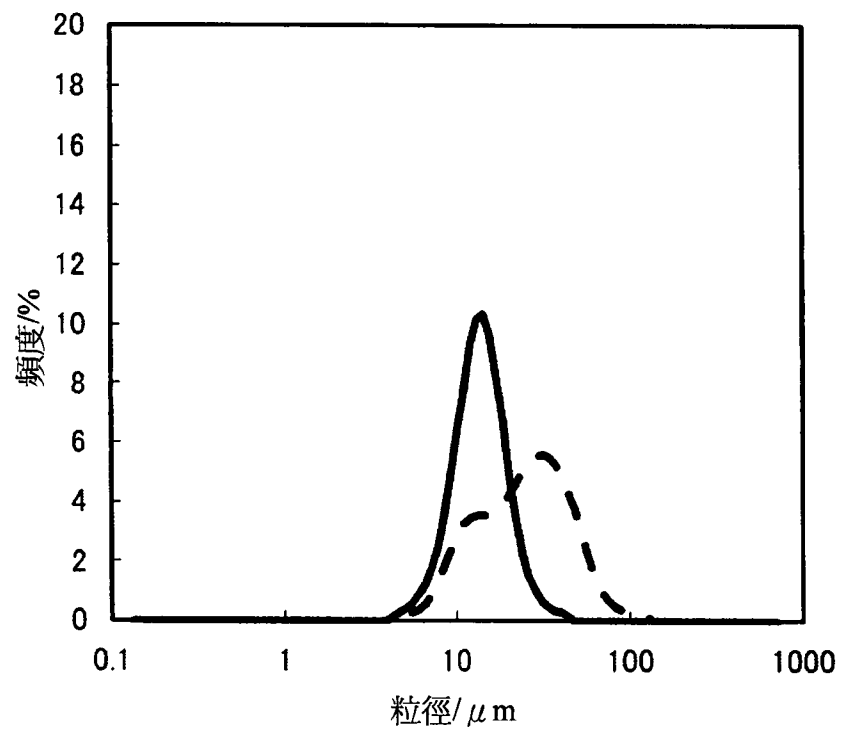
1. 一種四氧化三錳，孔隙直徑 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.1mL/g 以上，孔隙直徑 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 之孔隙的孔隙體積為 0.04mL/g 以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之四氧化三錳，其中最常見（最頻）的孔隙直徑為 $2 \sim 4.5\mu\text{m}$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之四氧化三錳，其中比表面積為 $2.5 \sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之四氧化三錳，其中平均粒徑為 $8 \sim 20\mu\text{m}$ 。
5. 一種四氧化三錳的製造方法，製造如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之四氧化三錳，包括由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶四氧化三錳的結晶步驟，其中該結晶步驟包括混合錳鹽水溶液與鹼性溶液以獲得結晶四氧化三錳的漿液，該漿液中的四氧化三錳固體濃度為超過 2 重量%、3.4 重量%以下，且該漿液中四氧化三錳的平均滯留時間為 10 小時以下。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之四氧化三錳的製造方法，其中該結晶步驟的氧化還原電位為 $100 \sim 300\text{mV}$ 。
7. 一種四氧化三錳的製造方法，製造如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之四氧化三錳，包括由錳鹽水溶液不經由氫氧化錳結晶四氧化三錳的結晶步驟，其中該結晶步驟包括混合錳鹽水溶液與鹼性溶液以獲得結晶四氧化三錳的漿液，該漿液中的四氧化三錳固體濃度小於 2 重量%。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之四氧化三錳的製造方法，其中該漿液中四氧化三錳的平均滯留時間為 10 小時以下。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項所述之四氧化三錳的製造方法，其中該結晶步驟的氧化還原電位為 $-100 \sim 200\text{mV}$ 。
10. 一種錳酸鋰複合氧化物的製造方法，包括混合申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之四氧化三錳與鋰及鋰化合物之至少一種的混合步驟，以及對其熱處理的加熱步驟。

圖式



第 1 圖



第 2 圖