

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7660216号  
(P7660216)

(45)発行日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(24)登録日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 1 G 35/00 (2006.01) C 0 1 G 35/00 D

請求項の数 16 (全25頁)

(21)出願番号	特願2023-555568(P2023-555568)	(73)特許権者	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(86)(22)出願日	令和4年10月25日(2022.10.25)	(74)代理人	100094536 弁理士 高橋 隆二
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/039739	(72)発明者	荒川 泰輝 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井 金属鉱業株式会社内
(87)国際公開番号	WO2023/171020	(72)発明者	関(佐藤) 理子 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井 金属鉱業株式会社内
(87)国際公開日	令和5年9月14日(2023.9.14)	(72)発明者	原 周平 福岡県大牟田市大字唐船2081 三井 金属鉱業株式会社内
審査請求日	令和5年9月11日(2023.9.11)		
審査番号	不服2024-17815(P2024-17815/J 1)	合議体	
審判請求日	令和6年11月7日(2024.11.7)		
(31)優先権主張番号	特願2022-37839(P2022-37839)		
(32)優先日	令和4年3月11日(2022.3.11)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審理対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 タンタル酸化合物分散液およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

タンタルをTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で0.1質量%以上30質量%未満含有するタンタル酸化合物分散液であって、

動的光散乱法による前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径(D50)が100nm以下であり、前記タンタル酸化合物分散液中に、脂肪族アミン、4級アンモニウム、又はリチウム元素を含有することを特徴とするタンタル酸化合物分散液。

【請求項2】

前記タンタル酸化合物分散液中に、有機酸を含まないことを特徴とする請求項1に記載のタンタル酸化合物分散液。

【請求項3】

前記タンタル酸化合物分散液が、水分散液であることを特徴とする請求項1に記載のタンタル酸化合物分散液。

【請求項4】

前記タンタル酸化合物分散液のpHが8以上であることを特徴とする請求項1に記載のタンタル酸化合物分散液

【請求項5】

タンタルをTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で0.1質量%以上30質量%未満含有するタンタル酸化合物分散液であって、

前記タンタル酸化合物分散液中に、有機酸を含まず、

pHが8以上の水分散液であり、

動的光散乱法による前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径(D50)が100nm以下であり、前記タンタル酸化合物分散液中に、脂肪族アミン、4級アンモニウム、又はリチウム元素を含有することを特徴とするタンタル酸化合物分散液。

【請求項6】

前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で0.1質量%以上1.5質量%以下であることを特徴する請求項1に記載のタンタル酸化合物分散液。

【請求項7】

前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸リチウムのリチウム(Li)とタンタル(Ta)とのモル比Li/Taが、0.8以上1.5以下であることを特徴する請求項6に記載のタンタル酸化合物分散液。

10

【請求項8】

前記タンタル酸化合物粒子径(D50)が30nm以下であることを特徴とする請求項1～7の何れか1つに記載のタンタル酸化合物分散液。

【請求項9】

請求項1～7の何れか1つに記載のタンタル酸化合物分散液を乾燥し、およびまたは、焼成することにより、得られたタンタル酸化合物粉末であることを特徴とするタンタル酸化合物粉末。

【請求項10】

請求項1～7の何れか1つに記載のタンタル酸化合物分散液を塗布し、焼成し、得られたタンタル酸化合物膜であることを特徴とするタンタル酸化合物膜。

20

【請求項11】

請求項1～7の何れか1つに記載のタンタル酸化合物分散液を含有することを特徴とするコーティング剤。

【請求項12】

請求項9に記載のタンタル酸化合物粉末を含有することを特徴とするコーティング剤。

【請求項13】

請求項1～7の何れか1つに記載の前記タンタル酸化合物分散液に含まれるタンタル酸化合物で、リチウムイオン二次電池用正極活物質の表面が被覆されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

30

【請求項14】

請求項13に記載された前記正極活物質が被覆した正極を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項15】

過酸化水素を、フッ化タンタル水溶液に、前記過酸化水素とタンタルとのモル比H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Taが0.6以上1.5以下となるように添加し、タンタル化合物水溶液を生成する反応工程と、

前記タンタル化合物水溶液を、アルカリ性水溶液に添加し、タンタル含有沈殿物を生成する逆中和工程と、

以下の工程Aと、又は工程Bと、

を有し、タンタル酸濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で0.1質量%以上10質量%以下であり、且つ有機酸を含まないことを特徴とするタンタル酸化合物分散液の製造方法。

40

工程A：前記タンタル含有沈殿物と、脂肪族アミン、およびまたは、4級アンモニウムとを混合する工程

工程B：前記タンタル含有沈殿物と、水酸化リチウムとを混合する工程

【請求項16】

過酸化水素を、フッ化タンタル水溶液に添加し、タンタル化合物水溶液を生成する反応工程と、

前記タンタル化合物水溶液を、アルカリ性水溶液に添加し、タンタル含有沈殿物を生成する逆中和工程と、

50

を有し、

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 つに記載のタンタル酸化合物分散液を生成することを特徴とするタンタル酸化合物分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タンタル酸化合物分散液およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

タンタル酸化合物は、オプトエレクトロニクス、触媒等の材料に利用されている。各種  
10  
部品の表面をコーティング剤として、均一な粒子で構成されており、長期間の保存が可能なタンタル酸化合物として、特許文献 1 には酸化タンタルゾルが開示されている。また、タンタル酸化合物、特にタンタル酸リチウムは、光学特性、非線形特性、電気光学特性に優れており、圧電素子などに利用されている。例えば、特許文献 2 には、全固体リチウムイオン電池に生じる電池抵抗を低下させることが可能な複合活物質粒子が開示されている。その複合活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆するリチウムイオン伝導性酸化物の一つとして、タンタル酸リチウムがニオブ酸リチウムと共に挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平 8 - 1 4 3 3 1 5 号公報

【文献】特開 2 0 1 8 - 1 2 5 2 1 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献 1 が開示された酸化タンタルゾルは、しゅう酸といった、揮発し  
30  
難い有機成分を含んでいることから、当該有機成分が均一な製膜の形成を妨げる要因となり、触媒の添加剤に使用する際には触媒作用を阻害する要因となり得る。また、タンタル酸リチウムは、ニオブ酸リチウムと比して、水への分散性や、溶解性が悪く、経時変化によって、沈殿物が生じやすく、特許文献 2 が開示されたニオブ酸リチウムの製造方法を用いて、製造したタンタル酸リチウムは、水への分散性が低く、水に対する溶解性が不良で、且つ保存安定性に優れたものではなかった。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みて、極性溶媒、とりわけ水への分散性が高く、水に対する溶  
解性が良好で、且つ保存安定性に優れたタンタル酸化合物分散液及びその製造方法を提供  
することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するためになされた本発明のタンタル酸化合物分散液は、タンタルを T  
a<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 換算で 0.1 質量% 以上 30 質量% 未満含有するタンタル酸化合物分散液であっ  
40  
て、動的光散乱法による前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径 (D<sub>50</sub>) が 100 nm 以下であることを特徴とする。

本発明のタンタル酸化合物分散液は、タンタルを T a<sub>2</sub> O<sub>5</sub> 換算で 0.1 質量% 以上 3  
0 質量% 未満含有すると、極性溶媒、とりわけ水への分散性及び溶解性が向上する点で好ましい。また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、0.5 質量% 以上であるとより好ましく、1 質量% 以上であるとさらに好ましい。一方、本発明のタンタル酸化合物分散液は、2.5 質量% 以下であるとより好ましく、20 質量% 以下であるとさらに好ましい。

【0007】

ここで、タンタル酸化合物分散液中のタンタル濃度は、当該分散液を必要に応じて希塩  
酸で適度に希釈し、I C P 発光分析 (アジレント・テクノロジー社製: A G - 5 1 1 0 )  
50

を用いて、JIS K 0116 : 2014に準拠し、酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ ) 換算のTa重量分率を測定して算出する。なお、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸は、必ずしも $Ta_2O_5$ の状態が存在するものではない。タンタル酸の含有量を、 $Ta_2O_5$ 換算で示しているのは、タンタル濃度を示す際の慣例に基づくものである。

**【0008】**

ここで、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物は、タンタル酸と、後述する有機窒素化合物や、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属とがイオン結合した状態のイオンとして当該分散液中に存在するものと推測する。本発明のタンタル酸化合物分散液には、陰イオンとして水酸化物イオンは存在する一方、フッ化物イオンおよび塩化物イオンなどのハロゲン化物イオンはほとんど存在せず、有機窒素化合物や、アルカリ金属は陽イオンとして存在すると考えられるため、タンタルは $TaO_3^-$ のような陰イオンか、複数のタンタル原子と酸素原子とが結合したポリオキシメタレート（ポリ酸）イオンとして存在していると考えられる。

10

**【0009】**

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、タンタル酸化合物の他に、イオン化したアルカリ性水溶液、例えばアンモニアも含まれる。後述する本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法で詳しく説明するが、当該製造工程において、酸性のタンタル錯体水溶液をアルカリ性水溶液、例えばアンモニア水に添加する逆中和法により、タンタルを含有する沈殿スラリーであるタンタル酸含有沈殿物、例えば含水タンタル酸アンモニウムケーキを生成した後、本発明のタンタル酸化合物分散液が生成されることから、アンモニアは、アンモニウムイオンを含み、陽イオンとして当該分散液中に存在すると考えられる。

20

**【0010】**

当該分散液中に存在するアンモニア濃度の測定方法は、当該分散液に水酸化ナトリウムを加えてアンモニアを蒸留分離し、イオンメータによりアンモニア濃度を定量する方法、ガス化した試料中の $N_2$ 分を熱伝導度計で定量する方法、ケルダール法、ガスクロマトグラフィー（GC）、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS）などが挙げられる。特に、イオンメータによりアンモニア濃度を定量する方法が好ましい。

**【0011】**

さらに、動的光散乱法による前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径（ $D_{50}$ ）が100nm以下であると、分散性が高く、経時変化が少なく安定し、他の物質との反応や複合化に際する反応性、成膜時における膜均一性の観点から好ましい。また、当該タンタル酸化合物粒子径（ $D_{50}$ ）は、より小粒径であると好ましく、50nm以下であるとより好ましく、30nm以下であるとさらに好ましく、20nm以下であると特に好ましく、10nm以下であるとまた特に好ましく、1nm以下であるとさらに特に好ましく、0.6nm以下であるとより特に好ましい。このように、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径（ $D_{50}$ ）が、動的光散乱法を用いて測定した結果、タンタル酸化合物粒子径（ $D_{50}$ ）が100nm以下である状態の液を、本発明の「タンタル酸化合物分散液」とする。

30

**【0012】**

ここで、動的光散乱法とは、懸濁溶液などの溶液にレーザー光などの光を照射することにより、ブラウン運動する粒子群からの光散乱強度を測定し、その強度の時間的変動から粒子径と分布を求める方法である。具体的には、粒度分布の評価方法は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製：ELS Z-2000）を用いて、JIS Z 8828 : 2019「粒子径解析 - 動的光散乱法」に準拠して実施する。なお、測定直前に測定対象である溶液中の埃等を除去するため、1 $\mu$ m孔径のフィルタで当該溶液を濾過し、超音波洗浄機（アズワン社製：VS-100III）にて、28kHz、3分間の超音波処理を実施する。なお、粒子径（ $D_{50}$ ）は、積算分布曲線の50%積算値を示す粒子径であるメジアン径（ $D_{50}$ ）をいう。

40

**【0013】**

50

なお、本発明における「分散液」とは、溶質が溶媒中に単分子の状態分散又は混合しているものに限られず、複数の分子が分子間の相互作用により引き合った集合体、例えば(1)多量体分子、(2)溶媒和分子、(3)分子クラスター、(4)コロイド粒子などが溶媒に分散しているものも含まれる。

【0014】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、有機窒素化合物を含有することを特徴とする。

本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸は、有機窒素化合物とイオン結合した状態のイオンとして当該分散液中に存在するものと推測する。

【0015】

ここで、有機窒素化合物としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、アミノアルコール、アミノ酸、ポリアミン、4級アンモニウム、グアニジン化合物、アゾール化合物が挙げられる。

【0016】

脂肪族アミンとしては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ*n*-プロピルアミン、トリ*n*-プロピルアミン、*iso*-プロピルアミン、ジ*iso*-プロピルアミン、トリ*iso*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ*n*-ブチルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、*iso*-ブチルアミン、ジ*iso*-ブチルアミン、トリ*iso*-ブチルアミンおよび*tert*-ブチルアミン、*n*-ペンタアミン、*n*-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ピペリジンなどが挙げられる。

【0017】

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエンなどが挙げられる。さらに、アミノアルコールとしては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、トリメタノールアミン、メチルメタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルプロパノールアミン、メチルブタノールアミン、エチルメタノールアミン、エチルエタノールアミン、エチルプロパノールアミン、ジメチルメタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、メチルジメタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエチルメタノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノトリス(ヒドロキシメチル)メタンおよびアミノフェノールなどが挙げられる。また、アミノ酸としては、例えば、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、EDTAなどが挙げられる。さらに、ポリアミンとしては、例えば、ポリアミン、ポリエーテルアミンなどが挙げられる。

【0018】

4級アンモニウムとしては、例えば、アルキルイミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、テトラアルキルアンモニウムなどが挙げられる。ここで、アルキルイミダゾリウムの具体例としては、1-メチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムなどが挙げられる。また、ピリジニウム、ピロリジニウムの具体例としては、*N*-ブチル-ピリジニウム、*N*-エチル-3-メチル-ピリジニウム、*N*-ブチル-3-メチル-ピリジニウム、*N*-ヘキシル-4-(ジメチルアミノ)-ピリジニウム、*N*-メチル-1-メチルピロリジニウム、*N*-ブチル-1-メチルピロリジニウムなどが挙げられる。さらに、テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、エチル-ジメチル-プロピルアンモニウムが挙げられる。なお、上述したカチオンと塩を形成するアニオンとしては、OH<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>

10

20

30

40

50

、 $I^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $HSO_4^-$ などが挙げられる。

【0019】

グアニジン化合物としては、グアニジン、ジフェニルグアニジン、ジトリルグアニジンなどが挙げられる。また、アゾール化合物としては、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物などが挙げられる。ここで、イミダゾール化合物の具体例としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。また、トリアゾール化合物の具体例としては、1,2,4-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール-3-カルボン酸メチル、1,2,3-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0020】

ここで、有機窒素化合物は、脂肪族アミンであると、揮発性が高く、低毒性でもあるから好ましい。具体的には、炭素数1以上4以下の脂肪族アミンであるとより好ましく、炭素数1以上2以下の脂肪族アミンであると特に好ましい。例えば、メチルアミン、ジメチルアミンなどが挙げられる。

10

【0021】

また、有機窒素化合物は、4級アンモニウムであると、溶解性が高いだけでなく、高い結晶化抑制や、高いゾル化抑制を有する点で好ましい。例えば、テトラアルキルアンモニウム塩が好ましく、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩がより好ましく、水酸化テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムが特に好ましく、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)がまた特に好ましい。

【0022】

さらに、有機窒素化合物は、脂肪族アミン、芳香族アミン、アミノアルコール、アミノ酸、ポリアミン、4級アンモニウム、グアニジン化合物、アゾール化合物から選択された1種ではなく、2種以上を混合したものであってもよい。例えば、脂肪族アミンと4級アンモニウムとの2種を混合したものであれば、毒性が上がらないように添加量を抑えつつ、溶解度をあげることができる点で好ましい。

20

【0023】

具体的には、メチルアミン及び水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、ジメチルアミン及び水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、メチルアミン及びジメチルアミンのように2種の有機窒素化合物を混合したものや、メチルアミン、ジメチルアミン及び水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)のように3種の有機窒素化合物を混合したものが挙げられる。

30

【0024】

なお、本発明のタンタル酸化合物分散液中に存在する有機窒素化合物濃度の測定方法は、ガスクロマトグラフィー(GC)、液体クロマトグラフィー(LC)、質量分析(MS)、ガスクロマトグラフィー・質量分析(GC-MS)、液体クロマトグラフィー・質量分析(LC-MS)などが挙げられる。揮発性の低い有機窒素化合物を含む場合、液体クロマトグラフィー(LC)、液体クロマトグラフィー・質量分析(LC-MS)による有機窒素化合物濃度の測定が好ましい。

【0025】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、アルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属元素からなる群から選択された1種以上の元素Mを含有することを特徴とする。さらに、前記元素Mが、Liであると好ましい。

40

本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸は、アルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属元素からなる群から選択された1種以上の元素Mのイオンとイオン結合した状態のイオンとして当該分散液中に存在するものと推測する。さらに、前記元素Mが、Liであると好ましい。また、元素Mは、Liの1種のアルカリ金属元素だけに限定されるものではなく、LiとNa、或いはKとの2種のアルカリ金属元素や、Li、Na、及びKの3種のアルカリ金属元素であると好適である。さらに、元素Mは、Na、或いはKの1種のアルカリ金属元素、又はNaとKとの2種のアルカリ金属元素であってもよい。

【0026】

50

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度が  $Ta_2O_5$  換算で 0.1 質量%以上 15 質量%以下であることを特徴する。

前記タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度が、 $Ta_2O_5$  換算で 0.1 質量%以上 15 質量%以下であると、タンタル酸リチウム分散液の実用性及び安定性を両立する点で好ましく、また  $Ta_2O_5$  換算で 1 質量%以上 15 質量%以下であるとより好ましく、 $Ta_2O_5$  換算で 3 質量%以上 10 質量%以下であるとさらに好ましく、 $Ta_2O_5$  換算で 5 質量%以上 10 質量%以下であると特に好ましい。

#### 【0027】

ここで、タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度は、当該分散液を必要に応じて希塩酸で適度に希釈し、ICP 発光分析（アジレント・テクノロジー社製：AG-5110）を用いて、JIS K0116：2014 に準拠し、 $Ta_2O_5$  換算の  $Ta$  重量分率を測定して算出する。本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度を  $Ta_2O_5$  換算で示すことにより、タンタルの複数の酸化物状態をまとめて求めることができる。また、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸が、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属とイオン結合したものの、例えば、リチウムイオンとイオン結合した、タンタル酸リチウム塩である場合、リチウム濃度を  $Li$  換算の  $Li$  重量分率を測定して算出してもよい。本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度とリチウム濃度を特定することにより、本発明のタンタル酸化合物分散液に含まれるタンタル酸リチウムのリチウム ( $Li$ ) とタンタル ( $Ta$ ) とのモル比  $Li/Ta$  を特定することができる。

#### 【0028】

さらに、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度を、 $Ta$  換算で示すこともできる。上述したタンタル酸濃度を  $Ta$  換算で示すと、以下の通りである。当該タンタル酸化合物分散液中のタンタル酸濃度が、 $Ta$  換算で 0.08 質量%以上 12.3 質量%以下であると、タンタル酸リチウム分散液の実用性及び安定性を両立する点で好ましく、また  $Ta$  換算で 0.8 質量%以上 12.3 質量%以下であるとより好ましく、 $Ta$  換算で 2.4 質量%以上 8.2 質量%以下であるとさらに好ましく、 $Ta$  換算で 4.1 質量%以上 8.2 質量%以下であると特に好ましい。

#### 【0029】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、前記タンタル酸化合物分散液に含まれるタンタル酸リチウムのリチウム ( $Li$ ) とタンタル ( $Ta$ ) のモル比  $Li/Ta$  が 0.8 以上 1.5 以下であると好ましい。

前記タンタル酸化合物分散液に含まれるタンタル酸リチウムのリチウム ( $Li$ ) とタンタル ( $Ta$ ) のモル比  $Li/Ta$  が 0.8 以上 1.5 以下であると、水への分散性及び溶解性が向上する点で好ましく、0.8 以上 1.3 以下であるとより好ましく、0.9 以上 1.2 以下であるとさらに好ましく、0.9 以上 1.1 以下であると特に好ましい。

#### 【0030】

さらに、タンタル酸リチウムを含む本発明のタンタル酸化合物分散液中のアンモニア濃度は、任意の濃度であればよい。例えば、当該アンモニア濃度は、0 質量%超 10 質量%以下であればよく、0.001 質量%以上 10 質量%以下であればよく、0.003 質量%以上 5 質量%以下であればよい。

#### 【0031】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、有機酸が含まれないと好ましい。

本発明のタンタル酸化合物分散液は、有機酸を含まないことにより、当該タンタル酸化合物分散液に含まれるポリ酸イオンが安定する。

#### 【0032】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液が、水分散液であることを特徴とする。

本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物は、水への分散性が高く、水に対する溶解性が良好であるため、溶媒として純水を用いることができる。溶媒としては、有機溶媒を用いてもよい。有機溶媒としては、アルコール溶媒、ケトン溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素類溶媒等が挙げられ、これら有

10

20

30

40

50

機溶媒と純水とを混合した溶媒であってもよい。また、アルコール溶媒としては、炭素数5以下のアルコール（メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン）や、アセトンなどが挙げられる。

#### 【0033】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、前記タンタル酸化合物分散液のpHが7超であることを特徴とする。

本発明のタンタル酸化合物分散液のpHが7超であると、当該分散液中に含まれるポリ酸イオンが安定する点で好ましい。また、本発明のタンタル酸化合物分散液のpHが8以上であるとより好ましく、9以上であるとさらに好ましく、10以上であると特に好ましく、11以上であるとまた特に好ましく、12以上であってもよい。なお、本発明のタンタル酸化合物分散液中に有機酸が含まれるとpHを低下させる点においても、有機酸が含まれないことが好ましい。

#### 【0034】

本発明のタンタル酸化合物分散液の内、有機窒素化合物を含有するタンタル酸化合物分散液のpHは、10.0～14.1であると好適である。一方、本発明のタンタル酸化合物分散液の内、アルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属元素からなる群から選択された1種以上の元素Mを含有するタンタル酸化合物分散液のpHは、11～13であると好適である。

#### 【0035】

ここで、本発明のタンタル酸化合物分散液のpHの測定は、本発明のタンタル酸化合物分散液にpHメータ（HORIABA製：ガラス電極式水素イオン濃度指示器 D-51）の電極（HORIABA製：スタンダード Tou pH 電極 9615S-10D）を浸漬し、液温が25 に安定したことを確認した後、実施する。

#### 【0036】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、本発明のタンタル酸化合物分散液に含まれるタンタル酸化合物を構成しない元素、又はその化合物を添加物として含有してもよい。当該添加物として、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、Ba、La、Wなどの元素、又は化合物が挙げられる。ここで、化合物とは、例えば酸化物、金属酸アルカリ金属塩、金属酸アルカリ土類金属塩、塩化物、金属酸アルコキシド、ポリオキシメタレート等が挙げられる。また、本発明のタンタル酸化合物分散液における添加物の含有量は、添加物である各元素の総含有mol数をXとしたとき、タンタル（Ta）に対する添加物である各元素の総含有mol数（X）のモル比X/Taは、0.001～75であってもよく、0.002～50であってもよく、0.01～40であってもよく、0.2～30であってもよく、0.5～25であってもよく、0.8～1.5であってもよく、0.8～1.3であってもよく、0.9～1.2であってもよく、0.9～1.1であってもよい。さらに、本発明のタンタル酸化合物分散液は、均一な分散液であることから、これらの化合物が懸濁状態であっても、均一性の向上、反応性（反応率）の向上が見込まれるからである。また、これらの化合物が本発明のタンタル酸化合物分散液に溶解し、均一な分散液となれば、複合化元素が最も反応性が良好な状態にすることができる。

#### 【0037】

さらに、本発明のタンタル酸化合物分散液は、その作用効果を阻害しない範囲で、タンタル乃至タンタル酸に由来する成分、アンモニア、有機窒素化合物、及び元素Mに由来する成分以外の成分（「他成分」という。）を含有してもよい。他成分としては、例えばLi、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、Ba、La、Wなどが挙げられる。但し、これらに限定するものではない。本発明のタンタル酸化合物分散液を100質量%としたとき、他成分の含有量は、5質量%以下であるのが好ましく、4質量%以下であるのがより好ましく、3質量%以下であるとさらに好ましい。なお、本発明のタンタル酸化合物分散液は、

意図したものではなく、不可避不純物を含むことが想定される。不可避不純物の含有量は 0.01 質量%以下であるのが好ましい。

【0038】

本発明のタンタル酸化合物粉末は、上述した本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物を含有することを特徴とする。

本発明のタンタル酸化合物粉末は、本発明のタンタル酸化合物分散液を乾燥、例えば真空乾燥などによって得られる乾燥粉末と、得られた乾燥粉末を焼成することにより得られる焼成粉末とを包含する。また、本発明のタンタル酸化合物粉末は、本発明のタンタル酸化合物分散液を真空乾燥や、焼成することによって生じる、結晶構造等の物性の異なるタンタル酸化合物粉末も包含し、アモルファス構造であってもよく、単結晶構造であってもよく、多結晶構造であってもよい。なお、本発明のタンタル酸化合物粉末の製造方法は、後述する。

10

【0039】

本発明のタンタル酸化合物膜は、上述した本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物を含有することを特徴とする。

本発明のタンタル酸化合物膜は、本発明のタンタル酸化合物分散液を基材の表面に塗布した後、乾燥、例えば真空乾燥などによって得られる乾燥膜と、得られた乾燥膜を焼成することにより得られる焼成膜とを包含する。また、本発明のタンタル酸化合物膜は、本発明のタンタル酸化合物分散液を真空乾燥や、焼成することによって生じる、結晶構造等の物性の異なるタンタル酸化合物膜も包含し、アモルファス構造であってもよく、単結晶構造であってもよく、多結晶構造であってもよい。本発明のタンタル酸化合物膜の原料であるタンタル化合物は耐薬品性が高いため、本発明のタンタル酸化合物膜により基材の表面が被覆されることにより、基材の高温特性（例えば基材の熱による劣化からの保護等）・耐薬品性を向上させることができる。なお、本発明のタンタル酸化合物膜の製造方法は、後述する。

20

【0040】

本発明のコーティング剤は、上述した本発明のタンタル酸化合物分散液、又は上述した本発明のタンタル酸化合物粉末の少なくとも1種を含有することを特徴とする。

本発明のコーティング剤は、水への分散性が高く、水に対する溶解性が良好で、且つ保存安定性に優れた本発明のタンタル酸化合物分散液、又は本発明のタンタル酸化合物粉末の少なくとも1種を含有しており、例えば、リチウムイオン二次電池用正極活物質の表面に塗布することにより、均一な塗膜を形成することが可能である。

30

【0041】

上述した本発明のタンタル酸化合物分散液は、リチウムイオン二次電池用正極材、或いは正極の被覆用とすることができる。また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、全固体リチウムイオン電池用正極材、或いは正極の被覆用とすることができる。

本発明のタンタル酸化合物分散液は、室温（25）に設定した恒温器内で1カ月静置した後の当該分散液の状態を目視観察する経時安定性試験、及び動的光散乱法により当該分散液中のタンタル酸化合物粒子の経時粒子径（D50）を測定した結果に加えて、リチウムイオン二次電池用正極の集電板の代替品としたガラス基板上に塗布し、その塗膜の状態を光学顕微鏡にて観察する成膜性試験の結果より、本発明のタンタル酸化合物分散液は、リチウムイオン二次電池用正極材、或いは正極の被覆用として好適である。

40

【0042】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の表面を被覆するものとして好適である。本発明のタンタル酸化合物が被覆したリチウムイオン二次電池用正極活物質を正極の表面に被覆させることにより、リチウム二次電池としての性能向上を図ることができる。

【0043】

上述した本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法について、以下説明する。

【0044】

50

本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法は、過酸化水素を、フッ化タンタル水溶液に添加し、タンタル化合物水溶液を生成する反応工程と、前記タンタル化合物水溶液を、アルカリ性水溶液に添加し、タンタル含有沈殿物を生成する逆中和工程と、を有することを特徴とする。

**【0045】**

まず、フッ化タンタル水溶液は、タンタル、タンタル酸化物又は水酸化タンタルを、フッ化水素酸水溶液などのフッ酸(HF)と反応させてフッ化タンタル(H<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>)とし、これを水に溶解して作製することができる。

**【0046】**

ここで、フッ化物イオンを含有する酸性タンタル溶液、例えばフッ化タンタル水溶液は、水(例えば純水)を加えてタンタルをTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で1~100g/L含有するように調整すると好ましい。この際、タンタル濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で1g/L以上であると、水に溶けやすいタンタル酸化合物水和物となることから好ましく、生産性を考えた場合、10g/L以上がより好ましく、20g/L以上であるとさらに好ましい。他方、タンタル濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で100g/L以下であれば、水に溶けやすいタンタル酸化合物水和物になることから好ましく、より確実に水に溶けやすいタンタル酸化合物水和物を合成するには、90g/L以下であるとより好ましく、80g/L以下であるとさらに好ましく、70g/L以下であると特に好ましい。なお、フッ化タンタル水溶液のpHは、タンタル乃至タンタル酸化物を完全溶解させる観点から、2以下であると好ましく、1以下であるとより好ましい。

**【0047】**

次に、過酸化水素を、フッ化タンタル水溶液に添加し、タンタル化合物水溶液を生成する反応工程では、過酸化水素水をフッ化タンタル水溶液に添加して、混合することにより、タンタル化合物水溶液が得られる。なお、得られたタンタル化合物水溶液の少なくとも一部は、ペルオキシ錯体を形成していると推測する。

**【0048】**

ここで、フッ化タンタル水溶液に添加される過酸化水素水の過酸化水素濃度は、0.5質量%~35質量%であると好ましい。また、過酸化水素は、過酸化水素とタンタルとのモル比H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Taが0.6以上1.5以下となるように添加すると好ましく、過酸化水素が混合中に分解する可能性があることから、0.7以上1.2以下であるとより好ましい。

**【0049】**

得られたタンタル化合物水溶液を、アルカリ性水溶液に添加し、タンタル酸含有沈殿物を生成する逆中和工程では、タンタル化合物水溶液を、アルカリ性水溶液、例えばアンモニア水に添加、すなわち逆中和法により、タンタルを含有する沈殿スラリーが得られる。そして、得られたタンタルを含有する沈殿スラリーからフッ化物イオンを除去することにより、フッ化物イオンが除去されたタンタル含有沈殿物が得られる。

**【0050】**

逆中和に用いるアンモニア水のアンモニア濃度は10質量%~30質量%であると好ましい。当該アンモニア濃度が10質量%であると、タンタルが溶け残りにくくなり、タンタル乃至タンタル酸を水に完全に溶解させることができる。他方、当該アンモニア濃度が30質量%以下であると、アンモニアの飽和水溶液付近であるから好ましい。

**【0051】**

かかる観点から、アンモニア水のアンモニア濃度は10質量%以上であると好ましく、15質量%以上であるとより好ましく、20質量%以上であるとさらに好ましく、25質量%以上であると特に好ましい。他方、当該アンモニア濃度は30質量%以下であると好ましく、29質量%以下であるとより好ましく、28質量%以下であるとさらに好ましい。

**【0052】**

逆中和工程の際、アンモニア水に添加するフッ化タンタル水溶液の添加量は、NH<sub>3</sub>/Taのモル比が95以上500以下とするのが好ましく、100以上450以下とするの

10

20

30

40

50

がより好ましく、110以上400以下とするのがさらに好ましい。また、アンモニア水に添加するフッ化タンタル水溶液の添加量は、アミンや薄いアンモニア水に溶けるタンタル酸化合物が生成する観点から、 $\text{NH}_3/\text{HF}$ のモル比が3.0以上とするのが好ましく、4.0以上とするとより好ましく、5.0以上とするとさらに好ましい。他方、コスト低減の観点から、 $\text{NH}_3/\text{HF}$ のモル比が100以下とするのが好ましく、50以下とするとより好ましく、40以下とするとさらに好ましい。

【0053】

逆中和工程において、フッ化タンタル水溶液のアンモニア水への添加に係る時間は、10分以内であると好ましく、8分以内であるとより好ましく、5分以内であるとさらに好ましい。すなわち、時間をかけて徐々にフッ化タンタル水溶液を添加するのではなく、例えば一気に投入するなど、出来るだけ短い時間でアンモニア水へ投入し、中和反応させると好適である。また、逆中和工程では、アルカリ性のアンモニア水へ、酸性のフッ化タンタル水溶液を添加することから、高いpHを保持したまま中和反応させることができる。なお、フッ化タンタル水溶液及びアンモニア水は、常温のまま用いることができる。

10

【0054】

そして、逆中和工程では、逆中和法により得られたタンタルを含有する沈殿スラリーからフッ化物イオンを除去することにより、フッ化物イオンが除去されたタンタル含有沈殿物を得ることができる。逆中和法により得られたタンタルを含有する沈殿スラリーには、不純物として、フッ化アンモニウムなどのフッ素化合物が存在するため、これらを除去することが好ましい。

20

【0055】

フッ素化合物の除去方法は任意であるが、例えばアンモニア水や純水を用いた逆浸透ろ過、限外ろ過、精密ろ過などの膜を用いたろ過による方法や、遠心分離、その他の公知の方法を採用することができる。なお、タンタルを含有する沈殿スラリーからフッ化物イオンを除去する際、温度調節は特に必要なく、常温で実施することが可能である。

【0056】

具体的には、逆中和法により得られたタンタルを含有する沈殿スラリーを、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が100mg/L以下になるまで洗浄を繰り返すことにより、フッ化物イオンが除去されたタンタル含有沈殿物が得られる。なお、当該洗浄を繰り返すことにより、反応工程で、添加された過酸化水素も除去される。

30

【0057】

フッ化物イオンの除去に用いられる洗浄液はアンモニア水であると好適である。具体的には、1質量%以上35質量%以下のアンモニア水が好ましい。このようなアンモニア水であると、アンモニアがフッ化物イオンに対して適切であり不要なコストの増加を回避することができる。

【0058】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法は、上述した反応工程、及び逆中和工程を経て、生成されたタンタル含有沈殿物と、有機窒素化合物と混合する工程を有する。

【0059】

上述した反応工程、及び逆中和工程を経て、生成されたフッ化物イオンが除去されたタンタル含有沈殿物を純水などで希釈することにより、フッ化物イオンが除去された、タンタル含有沈殿スラリーが得られる。なお、タンタル含有沈殿スラリーのタンタル濃度は、タンタル含有沈殿スラリーの一部を採取し、110で24時間乾燥させた後、1,000で4時間焼成し、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を生成する。このように生成した $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の重量を測定し、その重量からタンタル含有沈殿スラリーのタンタル濃度を算出することができる。

40

【0060】

そして、フッ化物イオンが除去された、タンタル含有沈殿スラリーと、有機窒素化合物と、純水とを混合した混合物を攪拌しながら5~90、0.1時間~48時間保持することにより、本発明のタンタル酸化合物分散液が得られる。

50

## 【 0 0 6 1 】

タンタル含有沈殿スラリーと混合する有機窒素化合物は、上述したように脂肪族アミン、芳香族アミン、アミノアルコール、アミノ酸、ポリアミン、4級アンモニウム、グアニジン化合物、アゾール化合物であれば好ましく、特に脂肪族アミン、およびまたは、4級アンモニウム化合物であるとより好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

脂肪族アミンは、溶解性の観点から、タンタル含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が40質量%以下になるように混合するのが好ましく、20質量%以下であるとより好ましい。また、同様な観点から、タンタル含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が0.1質量%以上になるように混合するのが好ましく、1質量%以上になるように混合するのがより好ましく、また5質量%以上であってもよく、10質量%以上であってもよい。なお、脂肪族アミンは、メチルアミン、又はジメチルアミンであるとより好ましい。

10

## 【 0 0 6 3 】

また、4級アンモニウム化合物は、溶解性の観点から、タンタル含有沈殿スラリー中の4級アンモニウム化合物濃度が40質量%以下になるように混合するのが好ましく、20質量%以下であるとより好ましい。また、同様な観点から、タンタル含有沈殿スラリー中の4級アンモニウム化合物濃度が0.1質量%以上になるように混合するのが好ましく、1質量%以上になるように混合するのがより好ましく、また5質量%以上であってもよく、10質量%以上であってもよい。なお、4級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)や水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)であるとより好ましい。

20

## 【 0 0 6 4 】

また、本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法は、上述した反応工程、及び逆中和工程を経て、生成されたタンタル酸含有沈殿物と、アルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属元素からなる群から選択された1種以上の元素Mを含有する元素Mの水酸化物とを混合する工程を有する。ここで、元素Mの水酸化物は、水酸化リチウムであると好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

上述した反応工程、及び逆中和工程を経て、生成されたフッ化物イオンが除去されたタンタル含有沈殿物を純水などで希釈することにより、フッ化物イオンが除去された、タンタル含有沈殿スラリーが得られる。そして、フッ化物イオンが除去された、タンタル含有沈殿スラリーと、元素Mの水酸化物、例えば水酸化リチウム一水和物と、純水とを混合した混合物を攪拌しながら5 ~ 100、0.1時間 ~ 72時間保持することにより、本発明のタンタル酸化合物分散液が得られる。さらに、得られた本発明のタンタル酸化合物分散液に含まれるアンモニア成分を除去するために、以下の濃度調節工程を行ってもよい。濃度調節工程では、例えば60 ~ 90 で1時間 ~ 100時間加熱攪拌した後、室温まで冷却する。その後、蒸発した溶媒(純水等)を補給するため、溶媒(純水等)を添加する。当該溶媒の添加量は、アンモニア成分を除去した後のタンタル酸化合物分散液のタンタル酸濃度が、アンモニア成分を除去する前のタンタル酸化合物分散液のタンタル酸濃度と一致するように調節する。

30

## 【 0 0 6 6 】

具体的には、最終的な混合物のタンタル酸濃度がタンタルをTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で0.1質量%以上1.5質量%以下、且つリチウムとタンタルのモル比Li/Taが0.8以上1.5以下となるように、得られたタンタル含有沈殿スラリーと、水酸化リチウム一水和物と、純水と混合し、攪拌することにより、本発明のタンタル酸化合物分散液、すなわちタンタル酸リチウム分散液が得られる。また、本発明のタンタル酸化合物分散液に含まれる元素Mがリチウム以外の他のアルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属元素から選択された1種の元素Mの場合も、元素Mとタンタルとのモル比M/Taは、0.8以上1.5以下であると好ましく、0.8以上1.3以下であるとより好ましく、0.9以上1.2以下であるとさらに好ましく、0.9以上1.1以下であると特に好ましい。さらに、本発明のタンタル酸化合物分散液に含まれる元素Mが複数元素の場合であっても、元素Mとタン

40

50

タルとのモル比  $M/Ta$  は、0.8以上1.5以下であると好ましく、0.8以上1.3以下であるとより好ましく、0.9以上1.2以下であるとさらに好ましく、0.9以上1.1以下であると特に好ましい。具体的には、元素Mが、リチウムと他のアルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属元素との複数元素である場合や、リチウム以外のアルカリ金属元素、又はアルカリ土類金属から選択された複数元素である場合を含む。

【0067】

次に、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物を含有するタンタル酸化合物粉末の製造方法について、以下説明する。

【0068】

タンタル酸化合物粉末の内、タンタル酸化合物の乾燥粉末の製造方法は、上述した本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法により得られたタンタル酸化合物分散液を静置炉内に載置し、加熱温度約60～200で1時間～72時間に亘って、乾燥、例えば真空乾燥などを行うことにより、本発明のタンタル酸化合物分散液の水分が蒸発し、本発明のタンタル酸化合物分散液に含まれるタンタル酸化合物の結晶粒子を含有するタンタル酸化合物の乾燥粉末が得られる。

10

【0069】

一方、タンタル酸化合物の焼成粉末の製造方法は、上述したように本発明のタンタル酸化合物分散液を真空乾燥し、得られたタンタル酸化合物の乾燥粉末を静置炉内に載置し、大気下で、焼成温度が300以上1,200以下で、焼成時間が1時間以上72時間以下で焼成することにより、タンタル酸化合物の焼成粉末が得られる。

20

【0070】

なお、上述したタンタル酸化合物の乾燥粉末、及び焼成粉末を粉碎したものをタンタル酸化合物粉末として用いてもよい。また、粉碎されるか否かに拘らず、上述したタンタル酸化合物の乾燥粉末、及び焼成粉末を篩などによって分級して得られた篩下（微粒側）をタンタル酸化合物粉末として用いてもよい。篩上（粗粒側）は再度粉碎し、分級して用いてもよい。なお、ナイロン、またはフッ素樹脂によりコーティングした鉄球等が粉碎メディアとして投入された振動篩を使用して粉碎と分級とを兼ねることも可能である。このように分級と粉碎とを兼ねることにより、大き過ぎるタンタル酸化合物粉末が存在しても除去が可能である。具体的には、篩を用いて分級する場合、目開きが150 $\mu$ m～1,000 $\mu$ mのものを用いると好ましい。150 $\mu$ m～1,000 $\mu$ mであると、篩上の割合が多くなりすぎることがなく再粉碎を繰り返すことがなく、また篩下に再粉碎が必要なタンタル酸化合物粉末が分級されることがない。

30

【0071】

このようにして得られたタンタル酸化合物粉末を、分散媒として水や、有機溶媒と混合し、ビーズ等のメディアを用いて湿式粉碎することにより、タンタル酸化合物粉末分散液を得ることができる。ここで、分散媒として用いられる有機溶媒は、例えばアルコール類、エステル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、エーテル類、及びそれらの混合溶媒が挙げられる。さらに、タンタル酸化合物粉末分散液を用いた、タンタル酸化合物膜の成膜性を向上させるために、樹脂成分等のバインダーを添加してもよい。バインダーとして用いられる樹脂成分は、例えばアクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、グリコール系樹脂、セルロース系樹脂、及びそれらの混合樹脂、共重合樹脂が挙げられる。

40

【0072】

さらに、本発明のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物を含有するタンタル酸化合物膜の製造方法について、以下説明する。

【0073】

タンタル酸化合物膜の内、タンタル酸化合物乾燥膜の製造方法は、タンタル酸化合物分散液を、基材の表面に塗布する塗布工程と、前記基材の表面に塗布された前記タンタル酸化合物分散液を乾燥し、乾燥膜を得る膜乾燥工程とを有する。

【0074】

50

具体的には、上述した本発明のタンタル酸化合物分散液の製造方法により得られたタンタル酸化合物分散液を、必要に応じて、例えば1 μm孔径のフィルタで濾過しながらシリンジを用いて基材の表面上に滴下し、スピコート(1,500rpm、30秒)により、塗布する。次に、110で30分間乾燥させることにより、基材の表面上にタンタル酸化合物乾燥膜を形成させる。

【0075】

タンタル酸化合物膜の内、タンタル酸化合物焼成膜の製造方法は、タンタル酸化合物分散液を、基材の表面に塗布する塗布工程と、前記基材の表面に塗布された前記タンタル酸化合物分散液を大気下、又は真空下で乾燥し、乾燥膜を得る膜乾燥工程と、当該乾燥膜を大気下で、焼成温度が300以上1,200以下で、焼成時間が1時間以上12時間

10

【0076】

具体的には、上述したようにタンタル酸化合物分散液を、基材の表面に塗布し、乾燥させることにより得られたタンタル酸化合物乾燥膜が形成された基材を、静置炉内に載置し、大気下、焼成温度が300以上1,200以下で、焼成時間が1時間以上12時間以下で焼成することにより、基材の表面上にタンタル酸化合物焼成膜を形成させる。

【0077】

さらに、上述した本発明のタンタル酸化合物分散液が被覆したリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法について、以下説明する。

【0078】

本発明のタンタル酸化合物分散液が被覆したリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、本発明のタンタル酸化合物分散液と、正極活物質と、必要に応じて水酸化リチウム水溶液とを混合して、タンタル酸化合物を含有する電池用正極活物質スラリーを生成する工程と、前記タンタル酸化合物を含有する電池用正極活物質スラリーを乾燥する工程と、を有することを特徴とする。

20

【0079】

まず、本発明のタンタル酸化合物分散液である、タンタル酸リチウム分散液を純水で希釈したタンタル酸リチウム分散液中に、電池用正極活物質、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (メルク社製：スピネル型、粒径 $<0.5\mu\text{m}$ )を添加することにより、タンタル酸リチウムを含有するスラリーが得られる。そして、タンタル酸リチウムを含有するスラリーを攪拌しながら、水酸化リチウム水溶液を滴下し、10分間90に保持することにより、タンタル酸リチウムを含有する電池用正極活物質スラリーが生成される。

30

【0080】

電池用正極活物質として、上述した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の他、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、モリブデン酸リチウム、 $\text{LiMnO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等を用いることができる。

【0081】

次に、タンタル酸リチウムを含有する電池用正極活物質スラリーを、炉内温度を110で保持し、15時間に亘って大気乾燥炉内で乾燥させることにより、タンタル酸リチウムにより被覆されたリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造することができる。なお、本発明のタンタル酸化合物分散液が被覆したリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法としては、上述した製造方法の他に、浸漬法、スプレー噴霧法、流動層法、循環流動層法、転動流動層法、共沈法などを用いてもよい。

40

【0082】

上述したタンタル酸リチウム分散液が被覆したリチウムイオン二次電池用正極活物質では、本発明のタンタル酸リチウム分散液を用いたが、本発明のタンタル酸リチウム分散液を乾燥させた乾燥粉末や、本発明のタンタル酸リチウム分散液を乾燥し、焼成した焼成粉末を分散媒に分散させたものを用いてもよい。

50

## 【0083】

なお、上述したリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法では、電池用正極活物質を添加したが、適宜用途に合わせて変更してもよい。例えば、分散剤、pH調整剤、着色剤、増粘剤、湿潤剤、バインダー樹脂等を添加してもよい。

## 【0084】

上述したリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法では、本発明のタンタル酸リチウム分散液を用いているが、有機窒素化合物を含有する本発明のタンタル酸化合物分散液に置き換えてもよく、同様な工程を経て、タンタル酸により被覆されたリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造することができる。

## 【0085】

このように本発明のタンタル酸化合物分散液がリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子表面を被覆していることにより、二次電池の正極活物質粒子のリチウムイオン二次電池の正極と電解質との間で生じる界面抵抗を低減させることができる。

## 【0086】

さらに、二次電池の正極活物質粒子のリチウムイオン二次電池の正極と電解質との間で生じる界面抵抗を低減させる目的として、本発明のタンタル酸化合物分散液と、ニオブ酸化合物、例えばニオブ酸リチウムやニオブ酸とを混合したタンタル酸化合物分散液により、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子表面を被覆してもよい。なお、本発明のタンタル酸化合物分散液とニオブ酸化合物とを混合したタンタル酸化合物分散液中の動的光散乱法によるタンタル酸化合物粒子径(D50)や、ニオブ酸化合物粒子径(D50)が100nm以下であるとよい。

## 【0087】

なお、本明細書において「X~Y」(X, Yは任意の数字)と表現する場合、特に断らない限り、「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」旨の意も包含する。また、「X以上」(Xは任意の数字)或いは「Y以下」(Yは任意の数字)と表現する場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

## 【発明の効果】

## 【0088】

本発明のタンタル酸化合物分散液は、極性溶媒、とりわけ水への分散性が高く、水に対する溶解性も良好で、且つ保存安定性に優れている。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0089】

以下、本発明に係る実施形態のタンタル酸化合物分散液について、以下の実施例によりさらに説明する。但し、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

## 【0090】

(実施例1)

三井金属鉱業社製水酸化タンタル137.9g(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度66質量%)を55質量%フッ化水素酸水溶液120gに溶解させ、イオン交換水を849mL添加することによって、フッ化タンタル水溶液(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度8.2質量%)を得た。

## 【0091】

このフッ化タンタル水溶液1,000gに、過酸化水素水27.5g(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度35質量%)を添加し(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Taモル比=0.76)、5分間攪拌することにより、タンタル化合物水溶液を得た。

## 【0092】

このタンタル化合物水溶液1,000gを、アンモニア水(NH<sub>3</sub>濃度25質量%)6.82Lに、10分間未満の時間で添加して(NH<sub>3</sub>/Taモル比=245、NH<sub>3</sub>/HFモル比=30.7)、反応液(pH11)を得た。この反応液はタンタル酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタンタル含有沈殿物のスラリーであった。

## 【0093】

10

20

30

40

50

次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が100mg/L以下になるまで洗浄して、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

【0094】

さらに、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を純水で希釈しタンタル含有沈殿スラリーを得た。このタンタル含有沈殿スラリーの一部を110で24時間乾燥後、1,000で4時間焼成することで $Ta_2O_5$ を生成し、その重量からタンタル含有沈殿スラリーに含まれる $Ta_2O_5$ 濃度を算出した。

【0095】

そして、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと、有機窒素化合物として5質量%のジメチルアミンと、純水とを、最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で5質量%、且つ $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が1.0となるように混合することにより、実施例1に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例1に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.0であった。

10

【0096】

(実施例2)

実施例2では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が20質量%のメチルアミンであること、及び $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が4.0であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例2に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例2に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.9であった。

20

【0097】

(実施例3)

実施例3では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が5質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例3に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例3に係るタンタル酸化合物分散液のpHは13.3であった。

【0098】

(実施例4)

実施例4では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が1質量%のジメチルアミンであること、及び最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で1質量%であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例4に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例4に係るタンタル酸化合物分散液のpHは11.4であった。

30

【0099】

(実施例5)

実施例5では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が10質量%のジメチルアミンであること、及び最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で10質量%であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例5に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例5に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.2であった。

40

【0100】

(実施例6)

実施例6では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が10質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)であること、及び最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で10質量%であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例6に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例6に係るタンタル酸化合物分散液のpHは13.9であった。

【0101】

(実施例7)

実施例7では、過酸化水素水( $H_2O_2$ 濃度35質量%)が、フッ化タンタル水溶液に

50

対して、 $H_2O_2 / Ta$ モル比 = 0.9となるように添加されること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例7に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例7に係るタンタル酸化合物分散液のpHは11.9であった。

【0102】

(実施例8)

実施例8では、過酸化水素水( $H_2O_2$ 濃度35質量%)が、フッ化タンタル水溶液に対して、 $H_2O_2 / Ta$ モル比 = 0.70となるように添加されること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例8に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例8に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.0であった。

【0103】

(実施例9)

実施例9では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が20質量%のジメチルアミンであること、最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で12質量%であること、及び $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が1.7であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例9に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例9に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.5であった。

【0104】

(実施例10)

実施例10では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が12質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)であること、最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で20質量%であること、及び最終的な混合物の $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が0.6であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例10に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例10に係るタンタル酸化合物分散液のpHは14.1であった。

【0105】

(実施例11)

実施例11では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が4質量%のジメチルアミンであること、及び最終的な混合物の $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が0.8であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例11に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例11に係るタンタル酸化合物分散液のpHは11.8であった。

【0106】

(実施例12)

実施例12では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が40質量%のジメチルアミンであること、最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で1質量%であること、及び $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が40.0であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例12に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例12に係るタンタル酸化合物分散液のpHは13.4であった。

【0107】

(実施例13)

実施例13では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が35質量%のジメチルアミンであること、及び最終的な混合物の $Ta_2O_5$ /有機窒素化合物の重量比が7.0であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例13に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例13に係るタンタル酸化合物分散液のpHは13.0であった。

【0108】

(実施例14)

実施例14では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が4質量%のジメチルアミン、0.5質量%のメチルアミン、及び0.5質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)の3種の有機窒素化合物を混合したものである

10

20

30

40

50

こと、及び最終的な混合物の  $Ta_2O_5$  / 有機窒素化合物の重量比がそれぞれ 0.8、0.1、0.1 であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 14 に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例 14 に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 12.1 であった。

【0109】

(比較例 1)

比較例 1 では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が 30 質量% のジメチルアミンであること、及び最終的な混合物のタンタル濃度が  $Ta_2O_5$  換算で 30 質量% であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 1 に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例 1 に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 12.7 であった。

10

【0110】

(比較例 2)

比較例 2 では、フッ化タンタル水溶液に過酸化水素水を添加しないこと、及び最終的な混合物の  $Ta_2O_5$  / 有機窒素化合物の重量比が 1.0 であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 2 に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例 2 に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 12.0 であった。

【0111】

(比較例 3)

比較例 3 では、フッ化タンタル水溶液に過酸化水素水を添加しないこと、及び純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 3 に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例 3 に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 10.7 であった。

20

【0112】

(比較例 4)

比較例 4 に係るタンタル酸化合物分散液は、以下のように生成した。

【0113】

三井金属鉱業社製水酸化タンタル 137.9 g ( $Ta_2O_5$  濃度 66 質量%) を 55 質量% フッ化水素酸水溶液 120 g に溶解させ、イオン交換水を 849 mL 添加することによって、フッ化タンタル水溶液 ( $Ta_2O_5$  濃度 8.2 質量%) を得た。

30

【0114】

このフッ化タンタル水溶液 100 g を、50 質量% ジメチルアミン 100 mL に、10 分未満の時間で添加した。その後、15 分間攪拌し、一次反応液 (pH 11) を得た。この一次反応液を、アンモニア水 ( $NH_3$  濃度 25 質量%) 2 L に、10 分未満の時間で添加し、二次反応液 (pH 11) を得た。この二次反応液はタンタル酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタンタル含有沈殿物のスラリーであった。

【0115】

次に、この二次反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が 100 mg/L 以下になるまで洗浄して、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

40

【0116】

さらに、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を純水で希釈しタンタル含有沈殿スラリーを得た。このタンタル含有沈殿スラリーの一部を 110 で 24 時間乾燥後、1,000 で 4 時間焼成することで  $Ta_2O_5$  を生成し、その重量からタンタル含有沈殿スラリーに含まれる  $Ta_2O_5$  濃度を算出した。

【0117】

そして、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと、有機窒素化合物として 5 質量% のジメチルアミンと、純水とを、最終的な混合物のタンタル濃度が  $Ta_2O_5$  換算で 5 質量%、且つ  $Ta_2O_5$  / 有機窒素化合物の重量比が 1.0 となるように混合することにより、比較例 4 に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例 4 に係るタンタル酸化合物分

50

散液の pH は 12.0 であった。

【0118】

(比較例5)

比較例5では、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと混合される有機窒素化合物が10質量%のジメチルアミンであること、最終的な混合物のタンタル濃度が  $Ta_2O_5$  換算で10質量%であること及び以外は、比較例4と同様な製造方法を実施し、比較例5に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例5に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 12.1 であった。

【0119】

(実施例15)

実施例15に係るタンタル酸化合物分散液は、以下のように生成した。

【0120】

三井金属鉱業社製水酸化タンタル137.9g ( $Ta_2O_5$ 濃度66質量%)を55質量%フッ化水素酸水溶液120gに溶解させ、イオン交換水を849mL添加することによって、フッ化タンタル水溶液 ( $Ta_2O_5$ 濃度8.2質量%)を得た。

【0121】

このフッ化タンタル水溶液1,000gに、過酸化水素水36.1g ( $H_2O_2$ 濃度35質量%)を添加し ( $H_2O_2 / Ta$ モル比 = 1.0)、5分間攪拌することにより、タンタル化合物水溶液を得た。

【0122】

このタンタル化合物水溶液1,000gを、アンモニア水 ( $NH_3$ 濃度25質量%) 6.82Lに、1分間未満の時間で添加して ( $NH_3 / Ta$ モル比 = 245、 $NH_3 / HF$ モル比 = 30.7)、反応液 (pH 11)を得た。この反応液はタンタル酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタンタル含有沈殿物のスラリーであった。

【0123】

次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が100mg/L以下になるまで洗浄して、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

【0124】

さらに、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を純水で希釈しタンタル含有沈殿スラリーを得た。このタンタル含有沈殿スラリーの一部を110で24時間乾燥後、1,000で4時間焼成することで  $Ta_2O_5$  を生成し、その重量からタンタル含有沈殿スラリーに含まれる  $Ta_2O_5$  濃度を算出した。

【0125】

そして、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと、0.54質量%の水酸化リチウムと、純水とを、最終的な混合物のタンタル濃度が  $Ta_2O_5$  換算で5質量%、且つ  $Li / Ta$  のモル比が1.0となるように混合することにより、実施例15に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例15に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 12.2 であり、アンモニア濃度は0.7質量%であった。

【0126】

(実施例16)

実施例16では、最終的な混合物のタンタル濃度が  $Ta_2O_5$  換算で1質量%であること以外、実施例15と同様な製造方法を実施し、実施例16に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例16に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 11.9 であり、アンモニア濃度は0.2質量%であった。

【0127】

(実施例17)

実施例17では、最終的な混合物のタンタル濃度が  $Ta_2O_5$  換算で10質量%であること以外、実施例15と同様な製造方法を実施し、実施例17に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例17に係るタンタル酸化合物分散液の pH は 12.3 であり、アンモ

10

20

30

40

50

ニア濃度は 1.5 質量%であった。

【0128】

(実施例18)

実施例18では、最終的な混合物のLi/Taのモル比が0.8であること以外、実施例15と同様な製造方法を実施し、実施例18に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例18に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.0であり、アンモニア濃度は0.7質量%であった。

【0129】

(実施例19)

実施例19では、最終的な混合物のLi/Taのモル比が1.5であること以外、実施例15と同様な製造方法を実施し、実施例19に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例19に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.4であり、アンモニア濃度は0.7質量%であった。

10

【0130】

(実施例20)

実施例20では、実施例15で得られたタンタル酸化合物分散液をウォーターバスで70に加熱し、攪拌しながら10時間保持した後、室温まで冷却した。この加熱によって、蒸発した水分を補給するため、純水を添加し、タンタル濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で5質量%となるように濃度調節を行い、実施例20に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例20に係るタンタル酸化合物分散液のpHは11.8であり、アンモニア濃度は0.02質量%であった。

20

【0131】

(実施例21)

実施例21では、実施例15で得られたタンタル酸化合物分散液をウォーターバスで80に加熱し、攪拌しながら10時間保持した後、室温まで冷却した。この加熱によって、蒸発した水分を補給するため、純水を添加し、タンタル濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で5質量%となるように濃度調節を行い、実施例20に係るタンタル酸化合物分散液を得た。実施例21に係るタンタル酸化合物分散液のpHは11.7であり、アンモニア濃度は0.006質量%であった。

【0132】

(比較例6)

比較例6では、最終的な混合物のタンタル濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で15質量%であること以外、実施例15と同様な製造方法を実施し、比較例6に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例6に係るタンタル酸化合物分散液のpHは測定不能であった。

30

【0133】

(比較例7)

比較例7に係るタンタル酸化合物分散液は、以下のように生成した。

【0134】

三井金属鉱業社製水酸化タンタル137.9g(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度66質量%)に、純水1,824g及び過酸化水素水1,285g(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度35質量%)を添加し(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Taモル比=32.1)、0.5時間攪拌することにより、タンタル含有分散液を得た。

40

【0135】

次に、このタンタル含有分散液3,246.9gを、アンモニア水(NH<sub>3</sub>濃度25質量%)168.4mLに、10分間未満の時間で添加して(NH<sub>3</sub>/Taモル比=6.0)、反応液(pH11)を得た。

【0136】

そして、この反応液と、0.289質量%の水酸化リチウムとを、最終的な混合物のタンタル濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で2.7質量%、且つLi/Taのモル比が1.0となるように混合することにより、比較例7に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例7に係

50

るタンタル酸化合物分散液のpHは12.1であった。

【0137】

(比較例8)

比較例8では、過酸化水素水が、 $H_2O_2 / Ta$ モル比 = 1.0となるように水酸化タンタルへ添加されたこと以外、比較例7と同様な製造方法を実施し、比較例8に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例8に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.1であった。

【0138】

(比較例9)

比較例9では、過酸化水素水が、フッ化タンタル水溶液へ添加されていないこと以外、実施例15と同様な製造方法を実施し、比較例9に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例9に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.2であった。

10

【0139】

(比較例10)

比較例10に係るタンタル酸化合物分散液は、以下のように生成した。

【0140】

三井金属鉱業社製水酸化タンタル137.9g ( $Ta_2O_5$ 濃度66質量%)を55質量%フッ化水素酸水溶液120gに溶解させ、イオン交換水を849mL添加することによって、フッ化タンタル水溶液 ( $Ta_2O_5$ 濃度8.2質量%)を得た。

【0141】

このフッ化タンタル水溶液100gを、50質量%ジメチルアミン100mLに、10分未満の時間で添加した。その後、15分間攪拌し、一次反応液 (pH11)を得た。この一次反応液を、アンモニア水 ( $NH_3$ 濃度25質量%)2Lに、10分未満の時間で添加し、二次反応液 (pH11)を得た。この二次反応液はタンタル酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタンタル含有沈殿物のスラリーであった。

20

【0142】

次に、この二次反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が100mg/L以下になるまで洗浄して、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

【0143】

さらに、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を純水で希釈しタンタル含有沈殿スラリーを得た。このタンタル含有沈殿スラリーの一部を110℃で24時間乾燥後、1,000℃で4時間焼成することで $Ta_2O_5$ を生成し、その重量からタンタル含有沈殿スラリーに含まれる $Ta_2O_5$ 濃度を算出した。

30

【0144】

そして、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと、0.54質量%の水酸化リチウムと、純水とを、最終的な混合物のタンタル濃度が $Ta_2O_5$ 換算で5質量%、且つLi/Taのモル比が1.0となるように混合することにより、比較例10に係るタンタル酸化合物分散液を得た。比較例10に係るタンタル酸化合物分散液のpHは12.2であった。

40

【0145】

そして、実施例1~21、及び比較例1~10のタンタル酸化合物分散液について、次のような物性を測定した。以下、測定した物性値、及びその物性値の測定方法を示すとともに、実施例1~10、及び比較例1~5のタンタル酸化合物分散液の測定結果を表1に示し、実施例15~21、及び比較例6~10のタンタル酸化合物分散液の測定結果を表2に示す。

【0146】

元素分析

必要に応じて試料を希塩酸で適度に希釈し、ICP発光分析 (アジレント・テクノロジー社製: AG-5110) を用いて、JIS K0116:2014に準拠し、実施例1

50

～ 14、及び比較例 1～5 に係るタンタル酸化合物分散液については、 $Ta_2O_5$  換算の  $Ta$  重量分率を測定し、実施例 15～21、及び比較例 6～10 に係るタンタル酸化合物分散液については、 $Ta_2O_5$  換算の  $Ta$  重量分率、又は  $Li$  換算の  $Li$  重量分率を測定した。

#### 【0147】

##### アンモニア定量分析

水酸化ナトリウム溶液 (30g/100ml) 25ml を、試料溶液 1～5ml に加え、この混合液を沸騰させて蒸留し、その蒸留液 (約 200ml) を純水 20ml と硫酸 0.5ml とを入れた容器に流出させることによりアンモニアを分離した。次に、分離したアンモニアを 250ml のメスフラスコに転移し純水で 250ml に定容した。さらに、250ml に定容した溶液を 100ml のメスフラスコに 10ml 分取し、分取した溶液に、水酸化ナトリウム溶液 (30g/100ml) 1ml を加え、純水で 100ml に定容した。このようにして得られた溶液をイオンメータ (本体: HORIBA F-53、電極: HORIBA 500 2A) を用いて定量分析することにより、実施例 15～21 に係るタンタル酸化合物分散液中に含まれるアンモニア濃度 (質量%) を測定した。

10

#### 【0148】

##### pH測定

実施例 1～21、及び比較例 1～10 に係るタンタル酸化合物分散液に pHメータ (HORIBA 製: ガラス電極式水素イオン濃度指示器 D-51) の電極 (HORIBA 製: スタンダード ToupH 電極 9615S-10D)、液温が 25 に安定したことを確認した後、pHを測定した。

20

#### 【0149】

##### 動的光散乱法

粒度分布の評価は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム (大塚電子株式会社製: ELSZ-2000) を用いて、JIS Z 8828: 2019 に準じた動的光散乱法により行った。また、測定直前に測定対象である実施例 1～21、及び比較例 1～10 に係るタンタル酸化合物分散液中の埃等を除去するため、1 $\mu$ m 孔径のフィルタで当該分散液を濾過して、フィルタリングを行った。そして、超音波洗浄機 (アズワン社製: VS-100III) にて、28kHz、3分間の超音波処理を実施し、超音波を用いた分散処理を行った。さらに、D50 は体積分率にして 50% に至る粒子径を示す。表 1 の「初期粒子径 D50 (nm)」とは、生成された直後のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径 (D50) をいう。また、表 1 の「経時粒子径 D50 (nm)」とは、室温 25 に設定した恒温器内で 1 カ月静置した後のタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物粒子径 (D50) をいう。そして、測定した「初期粒子径 D50 (nm)」及び「経時粒子径 D50 (nm)」を、評価基準「A」、「B」、「C」、又は「D」により評価した。評価基準「A」は、「D50 10nm」を満たすものを示す。評価基準「B」は、「10nm < D50 50nm」を満たすものを示す。評価基準「C」は、「50nm < D50 100nm」を満たすものを示す。評価基準「D」は、「100nm < D50」を満たすものを示す。なお、上述したフィルタリングは、「初期粒子径 D50 (nm)」の測定時に行ったが、「経時粒子径 D50 (nm)」の測定時は行わず、超音波処理のみを実施した。

30

40

#### 【0150】

##### 経時安定性試験

実施例 1～21、及び比較例 1～10 に係るタンタル酸化合物分散液を室温 25 に設定した恒温器内で 1 カ月間静置した後、白色沈殿やゲル化の有無を目視観察することにより行った。白色沈殿やゲル化が一つも観察されなかったものは経時安定性を有するとして「○」と評価し、白色沈殿やゲル化が一つでも観察されたものは経時安定性を有しないとして「×」と評価した。ここで、ゲル化の判定は、各タンタル酸化合物分散液をプラスチック容器に入れ、当該容器を逆さまにした際、速やかに落下しない分散液をゲル化していると判定した。また、1 カ月静置後の実施例 1～21、及び比較例 1～10 のタンタル酸

50

化合物分散液中のタンタル酸化合物の経時粒子径 ( D 5 0 ) を、上述した動的光散乱法を用いて測定した。

【 0 1 5 1 】

成膜性試験

集電板の代替品であるガラス基板の表面に形成した塗膜の外観評価を光学顕微鏡で観察することによって行った。実施例 1 ~ 2 1、及び比較例 1 ~ 1 0 に係るタンタル酸化合物分散液を 2 μ m 孔径のフィルタで濾過しながらシリンジを用いて、アセトンにより脱脂洗浄した後、乾燥を行った 5 0 m m × 5 0 m m のガラス基板に滴下し、スピコート ( 1 , 5 0 0 r p m、1 5 秒 ) により、塗布した。そして、塗布した箇所を、自然乾燥することにより、ガラス基板上に塗膜を形成した。形成した塗膜の中央 1 5 m m × 1 5 m m の範囲において、光学顕微鏡 ( 倍率 : 4 0 倍 ) で当該ガラス基板を観察し、気泡、塗工ムラ、ひび割れが、一つも観察されなかったものは成膜性に優れているとして「 ○ 」と評価し、一つでも観察されたものを成膜性に優れていないとして「 × 」と評価した。

【 0 1 5 2 】

【表 1】

	物質の特定					液・塗膜評価					
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (質量%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ta モル比	有機窒素化合物:質量%	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /有機窒素化合物 重量比	分散液pH	初期粒子径 D50(nm)	経時粒子径 D50(nm)	経時 安定性	成膜性		
実施例1	5	0.76	ジメチルアミン:5質量%	1.0	12.0	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例2	5	0.76	メチルアミン:20質量%	4.0	12.9	<50nm	B	<50nm	B	○	○
実施例3	5	0.76	TMAH:5質量%	1.0	13.3	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例4	1	0.76	ジメチルアミン:1質量%	1.0	11.4	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例5	10	0.76	ジメチルアミン:10質量%	1.0	12.2	<50nm	B	<50nm	B	○	○
実施例6	10	0.76	TMAH:10質量%	1.0	13.9	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例7	5	0.90	ジメチルアミン:5質量%	1.0	11.9	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例8	5	0.70	ジメチルアミン:5質量%	1.0	12.0	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例9	12	0.76	ジメチルアミン:20質量%	1.7	12.5	<50nm	B	<50nm	B	○	○
実施例10	20	0.76	TMAH:12質量%	0.6	14.1	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例11	5	0.76	ジメチルアミン:4質量%	0.8	11.8	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例12	1	0.76	ジメチルアミン:40質量%	40.0	13.4	<100nm	C	<100nm	C	○	○
実施例13	5	0.76	ジメチルアミン:35質量%	7.0	13.0	<50nm	B	<50nm	B	○	○
実施例14	5	0.76	ジメチルアミン:4質量% メチルアミン:0.5質量% TMAH:0.5質量%	0.8 0.1 0.1	12.1	<10nm	A	<10nm	A	○	○
比較例1	30	0.76	ジメチルアミン:30質量%	1.0	12.7	沈殿	D	沈殿	D	×	×
比較例2	5	0.00	ジメチルアミン:5質量%	1.0	12.0	沈殿	D	沈殿	D	×	×
比較例3	5	0.00	-	-	10.7	沈殿	D	沈殿	D	×	×
比較例4	5	0.00	ジメチルアミン:5質量%	1.0	12.0	>100nm	D	>100nm	D	×	×
比較例5	10	0.00	ジメチルアミン:10質量%	1.0	12.1	>100nm	D	>100nm	D	×	×

【 0 1 5 3 】

【表 2】

	物質の特定						液・塗膜評価					
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (質量%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ta モル比	化合物	Li/Ta モル比	分散液pH	NH <sub>3</sub> 濃度 (質量%)	初期粒子径 D50(nm)	経時粒子径 D50(nm)	経時 安定性	成膜性		
実施例15	5.0	1.0	水酸化リチウム	1.0	12.2	0.7	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例16	1.0	1.0	水酸化リチウム	1.0	11.9	0.2	<100nm	C	<100nm	C	○	○
実施例17	10.0	1.0	水酸化リチウム	1.0	12.3	1.5	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例18	5.0	1.0	水酸化リチウム	0.8	12.0	0.7	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例19	5.0	1.0	水酸化リチウム	1.5	12.4	0.7	<50nm	B	<50nm	B	○	○
実施例20	5.0	1.0	水酸化リチウム	1.0	11.8	0.02	<10nm	A	<10nm	A	○	○
実施例21	5.0	1.0	水酸化リチウム	1.0	11.7	0.006	<10nm	A	<10nm	A	○	○
比較例6	15.0	1.0	水酸化リチウム	1.0	測定不能	-	ゲル化	D	ゲル化	D	×	×
比較例7	2.7	32.1	水酸化リチウム	1.0	12.1	-	>100nm	D	>100nm	D	×	×
比較例8	2.7	1.0	水酸化リチウム	1.0	12.2	-	>100nm	D	>100nm	D	×	×
比較例9	5.0	0.0	水酸化リチウム	1.0	12.2	-	>100nm	D	>100nm	D	×	×
比較例10	5.0	0.0	水酸化リチウム	1.0	12.2	-	>100nm	D	>100nm	D	×	×

【 0 1 5 4 】

表 1 に示す通り、実施例 1 ~ 1 4 に係るタンタル酸化合物分散液は、タンタルを T a <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 換算で 0 . 1 質量 % 以上 3 0 質量 % 未満含有し、当該分散液中の動的光散乱法によるタンタル酸化合物の粒子径 ( D 5 0 ) が 1 0 0 n m 以下であると、分散媒への分散性が高く、溶解性も優れるものであった。また、実施例 1 5 ~ 2 1 に係るタンタル酸化合物分散

液は、 $Ta_2O_5$ 換算で0.1質量%以上30質量%未満含有し、当該分散液中の動的光散乱法によるタンタル酸化合物の粒子径(D50)が100nm以下であると、分散媒への分散性が高く、溶解性も優れるものであった。

【0155】

実施例1～21に係るタンタル酸化合物分散液は、1カ月経過した後であってもタンタル酸化合物の経時粒子径(D50)は初期粒子径(D50)と比して大きな差は見られず、経時安定性に優れるものであった。なお、比較例1～3、7～10に係るタンタル酸化合物分散液は、沈殿物が見られた。また、比較例4、5に係るタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物の初期粒子径(D50)及び経時粒子径(D50)は100nm以上となり、経時安定性の面でも劣っていた。さらに、比較例6に係るタンタル酸化合物分散液中のタンタル酸化合物の初期粒子径(D50)及び経時粒子径(D50)は、ゲル化のため測定が不可能であった。

10

【0156】

実施例15～21に係るタンタル酸化合物分散液は、リチウムとタンタルのモル比Li/Taが0.8以上2.0以下であり、当該分散液中のタンタル酸濃度がタンタルを $Ta_2O_5$ 換算で0.1質量%以上15質量%以下であると、長期保管時の安定性が向上した。

【0157】

実施例1～21に係るタンタル酸化合物分散液は、当該分散液のpHが7超であると、経時安定性に優れていた。なお、比較例6に係るタンタル酸化合物分散液は、ゲル化しており、pHを測定することができなかった。

20

【0158】

実施例1～21に係るタンタル酸化合物分散液から形成したタンタル酸化合物膜は、各タンタル酸化合物分散液から形成した塗膜を光学顕微鏡で観察した結果、当該塗膜中に粗粒子が存在せず、且つ気泡、塗工ムラ、ひび割れが一つも観察されず、成膜性に優れるものであった。

【0159】

本明細書開示の発明は、各発明や実施形態の構成の他に、適用可能な範囲で、これらの部分的な構成を本明細書開示の他の構成に変更して特定したもの、或いはこれらの構成に本明細書開示の他の構成を付加して特定したもの、或いはこれらの部分的な構成を部分的な作用効果が得られる限度で削除して特定した上位概念化したものを含む。

30

【産業上の利用可能性】

【0160】

本発明に係るタンタル酸化合物分散液は、極性溶媒、とりわけ水への分散性が高く、水に対する溶解性も良好で、且つ保存安定性も優れていることから、リチウムイオン二次電池の正極活物質を被覆するものとして好適である。また、本発明に係るタンタル酸化合物分散液が保存安定性に優れており、経時変化によって、沈殿物が生じることによる不良品の発生率を抑えられることから、廃棄物を減らすことができ、廃棄物の処分におけるエネルギーコストも削減することが可能となる。さらに、本発明に係るタンタル酸化合物分散液は、成膜の形成も良好であるため、被覆されたリチウムイオン二次電池の正極活物質においても同様に廃棄物を減らすことができ、また不良品の発生率を抑えることができる。これらの点により、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利点、並びに脱炭素(カーボンニュートラル)化を達成することにつながる。

40

## フロントページの続き

審判長 井上 猛  
審判官 土屋 知久  
審判官 佐藤 陽一

- (56)参考文献 特開平08-143315号公報(JP, A)  
特開昭57-3717(JP, A)  
特開2006-117460号公報(JP, A)  
特開2008-44833(JP, A)  
特開2011-157553号公報(JP, A)  
特開2018-195419号公報(JP, A)  
特開2019-46717(JP, A)  
特開2021-169387号公報(JP, A)  
SOICHI T e t . , The hydrothermal and solvothermal synthesis of LiTaO<sub>3</sub> photocatalyst:suppressing the deterioration of, international journal of hydrogen energy, 2015年, 発行日, vol.40, p.5638-5643, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.121
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C 0 1 G 3 5 / 0 0