



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201223874 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100136011

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 05 日

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

H01M4/505 (2010.01)

(30)優先權：2010/10/06 日本

2010-226885

2010/12/20 日本

2010-283790

2011/02/25 日本

2011-040518

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

日本

(72)發明人：岩田英一 IWATA, EIICHI (JP)；鈴木直人 SUZUKI, NAOTO (JP)；山下三貴 YAMASHITA, MIKI (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：76 共 137 頁

(54)名稱

錳氧化物與其製造方法以及使用此之鋰錳系複合氧化物的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種利用水銀壓入法測定之直徑 10 μ m 以上之細孔之細孔體積率為 20%以下且敲緊密度為 1.6g/cm³ 以上的錳氧化物、與其製造方法。又，本發明提供使用上述錳氧化物之鋰錳系複合氧化物之製造方法。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201223874 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100136011

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 05 日

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

H01M4/505 (2010.01)

(30)優先權：2010/10/06 日本

2010-226885

2010/12/20 日本

2010-283790

2011/02/25 日本

2011-040518

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

日本

(72)發明人：岩田英一 IWATA, EIICHI (JP)；鈴木直人 SUZUKI, NAOTO (JP)；山下三貴 YAMASHITA, MIKI (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：76 共 137 頁

(54)名稱

錳氧化物與其製造方法以及使用此之鋰錳系複合氧化物的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種利用水銀壓入法測定之直徑 10 μ m 以上之細孔之細孔體積率為 20%以下且敲緊密度為 1.6g/cm³ 以上的錳氧化物、與其製造方法。又，本發明提供使用上述錳氧化物之鋰錳系複合氧化物之製造方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於錳氧化物與其製造方法，以及使用此之鋰錳系複合氧化物之製造方法。該鋰錳系複合氧化物可使用在鋰二次電池之正極材料等。

【先前技術】

對於成為用於獲得適於鋰二次電池之正極材料的鋰錳系複合氧化物之原料的錳化合物有需求。如此的錳化合物有利用電解法獲得之二氧化錳(電解二氧化錳， MnO_2)、利用化學合成法獲得之三氧化二錳(Mn_2O_3)、四氧化三錳(Mn_3O_4)、氫氧化錳(MnOOH)等錳氧化物。

此等錳氧化物之中，又以四氧化三錳或三氧化二錳由結晶構造計算得到的真密度為高。所以，四氧化三錳或三氧化二錳，當做充填性高、獲得電池特性優異之鋰錳系複合氧化物用的錳原料受到重視。

就四氧化三錳而言，有人報告於含氮的鹼性氣體氛圍下從錳溶液中生成氫氧化錳後，再於溶液中氧化，藉此而獲得四氧化三錳之方法(例如參考專利文獻 1)。就其他方法而言，有人報告將錳離子、氮及過氧化氮於鹼性水溶液中混合並獲得四氧化三錳之方法(例如參考專利文獻 2)。

另一方面，鋰錳系複合氧化物之原料，在工業上最常使用將電解二氧化錳於高溫加熱獲得之三氧化二錳(參考專利文獻 3~6)。又，有人報告藉由將碳酸錳於煅燒中一

面調整氧濃度一面於高溫加熱而獲得之三氧化二錳(專利文獻 7~8)，或將 BET 比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 之四氧化三錳煅燒而獲得之三氧化二錳(專利文獻 9)，當做鋰錳系複合氧化物之原料使用。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本特開 2001-114521 號公報

【專利文獻 2】日本專利第 3505132 號公報

【專利文獻 3】日本特開平 10-275613 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2003-119029 號公報

【專利文獻 5】日本特開 2003-081638 號公報

【專利文獻 6】日本特開 2008-156162 號公報

【專利文獻 7】日本特開 2000-281351 號公報

【專利文獻 8】日本特開 2008-066028 號公報

【專利文獻 9】日本特開 2001-002422 號公報

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

以往的錳氧化物，係與鋰化合物之反應性不夠者，或充填密度低者。所以，以其為原料而得到的鋰錳系複合氧化物之電池特性，尤其輸出特性及循環特性不完美。所以，需要有能獲得電池特性優異之鋰錳系複合氧化物用的錳原料。

本發明的目的之一在於提供能賦予當做鋰二次電池用

正極材料之優異鋰錳系複合氧化物的錳氧化物，其係具高充填性且同時與鋰化合物之反應性優異之具細孔構造之錳氧化物。又，目的在於提供如此的錳氧化物之製造方法，及使用錳氧化物之鋰錳系複合氧化物之製造方法。

【解決課題之手段】

本案發明人等，針對可用於鋰二次電池之正極材料用的鋰錳系複合氧化物之原料的錳氧化物努力探討。結果發現不僅具充填密度且細孔構造受控制的錳氧化物，亦即兼具高充填密度及特定細孔分布的錳氧化物，尤適於鋰錳系複合氧化物之原料。

再者，發現從錳鹽水溶液不經由錳氫氧化物結晶，或是於充分抑制錳氫氧化物之結晶成長的條件下直接氧化而獲得之錳氧化物，敲緊密度高而且具有極均勻的細孔分布。

亦即，本發明的一態樣提供一種錳氧化物，其藉由水銀壓入法測定之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 20%以下、敲緊密度為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。如此的錳氧化物，由於大的細孔的比例比以往者為小，所以與鋰化合物反應時，反應的進展不會不齊一，故可獲得具均勻組成與微細構造的反應產物。又，由於充填性良好，所以能形成高密度的正極。因此，可獲得電池特性優異的鋰錳系複合氧化物。

本發明之錳氧化物，宜為以水銀壓入法測定之直徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔的細孔面積率為 15%以下。藉此，細孔之尺寸的不齊一減少，能獲得微細構造之均勻性優異的反

應產物。若使用如此的反應產物，可更為提高電池特性。

本發明之錳氧化物之眾數(mode)粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以上較佳。又，Na 含量為 300 重量 ppm 以下較佳。再者，BET 比表面積為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下較佳。

本發明之錳氧化物，較佳為含有四氧化三錳及三氧化二錳至少其中之一。藉此，可獲得具有格外優異之電池特性的鋰錳系複合氧化物。

本發明另一態樣提供一種錳氧化物之製造方法，其係由錳鹽水溶液獲得上述錳氧化物之製造方法，具有不使錳氫氧化物結晶化為六角板狀而是從錳鹽水溶液使四氧化三錳晶析而獲得錳氧化物之晶析步驟。

依照該製造方法，大的細孔的比例比起以往者為小，可輕易製造充填性優異的錳氧化物。該錳氧化物，由於與鋰化合物反應時，反應進展不會不齊一，故可獲得具有均勻組成與微細構造之反應產物。因此，可生成具有優異電池特性之鋰錳系複合氧化物。

本發明之錳氧化物之製造方法，於晶析步驟，較佳為於滿足 pH 為 6~9 及氧化還原電位為 0~300mV 至少其中之一的條件使四氧化三錳從錳鹽水溶液晶析。又，更佳為維持 pH 及氧化還原電位至少其中之一為固定而使四氧化三錳晶析。

在此，「維持 pH 為固定」，係指維持 pH 為中心值 ± 0.5 的範圍。維持 pH 為中心值 ± 0.3 之範圍更佳，維持中心值 ± 0.1 之範圍又更佳。又，「維持氧化還原電位為固定」，

係指維持氧化還原電位為中心值 $\pm 50\text{mV}$ 之範圍。維持氧化還原電位為中心值 $\pm 30\text{mV}$ 之範圍較佳，維持中心值 $\pm 20\text{mV}$ 之範圍更佳。

晶析步驟中，較佳為使錳鹽水溶液之溫度為 40°C 以上而使四氧化三錳晶析。又，晶析步驟中，較佳為對於錳鹽水溶液吹入含氧氣體。

本發明之錳氧化物之製造方法，於晶析步驟之後，也可具有將四氧化三錳煅燒之煅燒步驟。煅燒步驟宜於 $530\sim 940^{\circ}\text{C}$ 將四氧化三錳進行煅燒較佳。藉此，能使充填性更為優異，同時可獲得具有充分均勻組成與微細構造之三氧化二錳。

本發明又另一態樣提供一種鋰錳系複合氧化物之製造方法，其具有：混合步驟，其係將上述錳氧化物與鋰化合物混合；與加熱步驟，其係進行熱處理。

依照該鋰錳系複合氧化物之製造方法，由於使用具有上述特徵之錳氧化物，因此當做為鋰二次電池之正極材料使用時，可輕易獲得具有優異電池特性之鋰錳系複合氧化物。

上述混合步驟中，較佳為將錳氧化物及鋰化合物與以具有和錳及鋰為不同之金屬元素當成構成元素的異種金屬化合物同時混合。

【發明效果】

本發明之錳氧化物，具高充填密度(敲緊密度)，且同時與鋰化合物之反應性優異。所以，本發明之錳氧化物適

於當做製造鋰二次電池之特性，尤其循環特性或輸出特性優異之鋰錳系複合氧化物用的原料（前驅體）。

【實施方式】

以下說明本發明之較佳實施形態。

[錳氧化物]

本實施形態之錳氧化物，利用水銀壓入法測定之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為20%以下、敲緊密度為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。錳氧化物之敲緊密度，較佳為 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，更佳為 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，又更佳為 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。敲緊密度小於 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 時，錳氧化物之充填性會減低。因此，從如此的錳氧化物獲得的鋰錳系複合氧化物之充填性會減低。

錳氧化物，敲緊密度愈高則充填性有愈高的傾向。但是，錳氧化物之敲緊密度較佳為 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，更佳為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，又更佳為 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，再更佳為小於 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，尤佳為 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。若在如此的範圍，可維持與鋰之高反應性而成為高充填密度。

本明細書中，「敲緊密度」，係於一定條件輕敲容器而獲得之粉體之容積密度。所以，與將粉體充填於容器並以一定壓力加壓成型之狀態之粉體之密度，所謂壓縮（press）密度不同。敲緊密度例如可依後述實施例之方法測定。

本實施形態之錳氧化物，利用水銀壓入法測定之直徑

10 μm 以上之細孔之細孔體積率為 20% 以下。利用水銀壓入法測定之直徑 10 μm 以上之細孔之細孔體積率超過 20% 者，與鋰化合物之反應性會變得不均勻。所以，使用具有如此高的細孔體積率的錳氧化物當做原料的鋰錳系複合氧化物，其二次電池特性，尤其循環特性及輸出特性會低落。

利用水銀壓入法測定之直徑 10 μm 以上之細孔之細孔體積率，較佳為 15%，更佳為 10% 以下。直徑 10 μm 以上之細孔之細孔體積率愈低，則與鋰化合物之反應性愈容易均勻。所以，以如此的錳氧化物為原料而獲得之鋰錳系複合氧化物，於組成、構造及尺寸的觀點具有高均勻性。另一方面，直徑 10 μm 以上之細孔之細孔體積率之下限不特別限定。

本說明書中，「細孔體積率」，係指相對於錳氧化物之所有細孔之合計體積，具有既定範圍之直徑的細孔（例如直徑 10 μm 以上之細孔等）的合計體積的比率。又，細孔之直徑分布及體積，可以用採用水銀壓入法之市售孔率計（Porosimeter）測定。

本實施形態之錳氧化物，利用水銀壓入法測定之直徑 0.1 μm 以下之細孔之細孔面積率為 15% 以下較佳。若存在多量直徑 0.1 μm 以下之微細細孔，則錳氧化物與鋰化合物之反應性有變得不均勻的傾向。利用水銀壓入法測定之直徑 0.1 μm 以下之細孔之細孔面積率為 15% 以下較佳，10% 以下更佳，5% 以下又更佳。

又，以通常條件獲得之電解二氧化錳，以水銀壓入法

測定的直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率有高的傾向。例如，電解二氧化錳，以水銀壓入法測定的直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率，有時會超過 80%。

本實施形態之錳氧化物，以水銀壓入法測定之直徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 5% 以下較佳。與直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上之細孔同樣，若存在多量直徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下之微細細孔，則與鋰化合物之反應性容易變得不均勻。以水銀壓入法測定之直徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 5% 以下較佳，1% 以下更佳。

本說明書中，「細孔面積率」係指相對於錳氧化物之所有細孔之合計面積，具有既定範圍之直徑的細孔（例如直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細孔等）的合計面積的比率。又，細孔之直徑分布及體積，如上述，可利用採用水銀壓入法之市售的孔率計測定。

本實施形態之錳氧化物，從與鋰化合物之反應性更為均勻的觀點，宜為粒度分布鮮明較佳。

本實施形態之錳氧化物之平均粒徑無特別限制。例如，平均粒徑為 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 較佳、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 更佳。

本實施形態之錳氧化物之眾數粒徑(mode diameter)以超過 $5\ \mu\text{m}$ 較佳，超過 $10\ \mu\text{m}$ 更佳，為 $13\ \mu\text{m}$ 以上更佳， $15\ \mu\text{m}$ 以上尤佳， $20\ \mu\text{m}$ 以上特別較佳。藉由使眾數粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ ，當以其為原料而獲得鋰錳系複合氧化物時，獲得之鋰錳系複合氧化物之充填性，尤其敲緊密度會有增高的傾向。

錳氧化物之眾數粒徑之上限無特別限制。例如，其上限為 $30\ \mu\text{m}$ 以下較佳， $25\ \mu\text{m}$ 以下更佳。眾數粒徑若為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，則將該錳氧化物當做鋰錳系複合氧化物之原料使用時，鋰錳系複合氧化物之電池特性，尤其充放電循環特性及輸出特性會有更為提高的傾向。

又，眾數粒徑係指存在之體積分率最高之粒子之粒徑，可當成平均粒徑之指標。

本實施形態之錳氧化物，除了具上述範圍之眾數粒徑，還以具有在其粒度之眾數粒徑以下之領域具均勻直徑之細孔(分布小之細孔)較佳。例如，眾數粒徑為 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 時，主要細孔的直徑分布於 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的範圍，且其係均勻較佳。再者，細孔之直徑分布為均勻較佳。

本實施形態之錳氧化物之 BET 比表面積，為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下較佳， $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下更佳， $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下又更佳， $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下尤佳， $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下尤其更佳。藉由使 BET 比表面積為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，與鋰化合物之反應會變得更均勻。BET 比表面積愈小，與鋰化合物之反應容易變得均勻。BET 比表面積較佳為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上，又更佳為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。BET 比表面積若為上述範圍，則錳氧化物與鋰化合物之反應會有更為均勻的傾向。

本實施形態之錳氧化物，金屬雜質少較佳，尤其 Na 等鹼金屬、Ca、Mg 等鹼土類金屬、及 Fe 等過渡金屬少較佳。

本實施形態之錳氧化物之 Na 含量，以 300 重量 ppm 以下較佳，250 重量 ppm 以下更佳，200 重量 ppm 以下又更佳，

150 重量 ppm 以下尤佳，100 重量 ppm 尤其更佳。錳氧化物之 Na 含量若為 300 重量 ppm 以下，則以其為原料獲得之鋰錳系複合氧化物中之 Na 含量也會減少。因此，使用其為正極活物質之鋰二次電池之電池特性，尤其充放電循環特性會有提升的傾向。從如此的觀點，Na 含量愈少愈好。惟，即使錳氧化物含有 20 重量 ppm 以上之 Na，當成鋰錳系複合氧化物用原料時也幾乎沒有影響。

從提高充放電循環特性之觀點，實施形態之錳氧化物，以 Ca 含量為 300 重量 ppm 以下較佳，100 重量 ppm 以下更佳，60 重量 ppm 以下又更佳，30 重量 ppm 以下尤佳。Ca 含量愈少愈好。惟，即使錳氧化物含有 5 重量 ppm 以上之 Ca，當做鋰錳系複合氧化物用原料時也幾乎沒有影響。

從提高充放電循環特性之觀點，本實施形態之錳氧化物，Mg 含量為 200 重量 ppm 以下較佳，100 重量 ppm 以下更佳，50 重量 ppm 以下又更佳，30 重量 ppm 以下尤佳。又，Mg 含量愈少愈好。惟，即使錳氧化物含有 1 重量 ppm 以上之 Mg，當做鋰錳系複合氧化物用原料時也幾乎沒有影響。

從提高充放電循環特性之觀點，本實施形態之錳氧化物之金屬雜質之含量，尤其鐵(Fe)之含量少為較佳。所以，本實施形態之錳氧化物，鐵含量為 15 重量 ppm 以下較佳，10 重量 ppm 以下更佳，5 重量 ppm 以下又更佳。

本實施形態之錳氧化物，從提高充放電循環特性之觀點，當做雜質之金屬鹽之含量，尤其硫酸根(SO_4^{2-})之含量少較佳。錳氧化物中，硫酸根之含量為 1 重量%以下較佳，

0.7 重量%以下更佳，0.5 重量%以下又更佳。

本實施形態之錳氧化物，具有當做鋰錳系複合氧化物之原料之優異性能的理由，如上述，例如：不僅是具高充填性，而且直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之大的細孔少，故與鋰化合物之反應性之均勻性提高。再者，若錳氧化物之直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之微細細孔少，則錳氧化物與鋰化合物之反應性會有更為均勻的傾向。

本實施形態之錳氧化物，含有四氧化三錳及三氧化二錳至少其中之一較佳。四氧化三錳或三氧化二錳的真密度高。所以，藉由使錳氧化物含有此等至少其中之一，即使是粉末也會有具高充填密度的傾向。

四氧化三錳之結晶構造為尖晶石構造。該結晶構造與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等的 X 射線繞射圖案。

四氧化三錳之化學式係以 Mn_3O_4 表示。所以，四氧化三錳以 MnO_x 表示時，其錳元素與氧元素之比 x ，會成為 $1.33\sim 1.34$ 。但是，本實施形態之錳氧化物為四氧化三錳時，四氧化三錳之錳與氧之比 x ，不限於 $1.33\sim 1.34$ 。本實施形態中，四氧化三錳具有上述結晶構造，以 MnO_x 表示記載時，也可會以 $x=1.20\sim 1.40$ 之範圍表示之錳氧化物。 x 為 $1.25\sim 1.40$ 較佳。， $1.30\sim 1.40$ 更佳。

另一方面，三氧化二錳之結晶構造為正方晶較佳。該結晶構造與 JCPDS 圖案之 No.41-1442 之 X 射線繞射圖案 (α 型三氧化二錳)顯示同等 X 射線繞射圖案。

一般而言，三氧化二錳以化學式係表示為 Mn_2O_3 。所以，當三氧化二錳以 MnO_x 表示記載時，其錳與氧之比 x 會成為 1.5。但是，本實施形態之錳氧化物為三氧化二錳時，三氧化二錳之錳與氧之比 x 不限於 1.5。本實施形態中，三氧化二錳具有上述結晶構造，以 MnO_x 表示記載時，也可為以 $x=1.45\sim1.55$ 之範圍表示之錳氧化物。 x 以 1.48~1.53 較佳。

[錳氧化物之製造方法]

以下針對本實施形態之錳氧化物之製造方法說明。以往的錳氧化物，充填性及細孔構造未能充分受控制。亦即，以往的錳氧化物，並不是如本實施形態之錳氧化物具有高充填性，且細孔分布也未受控制。如此的細孔構造的控制，藉由控制錳氧化物之結晶生成而首次可達成。

本實施形態之錳氧化物之製造方法，具有從錳鹽水溶液不經由錳氫氧化物而使四氧化三錳晶析之晶析步驟。於該晶析步驟，可製造四氧化三錳。

上述步驟，亦即從錳鹽水溶液不經由錳氫氧化物而使四氧化三錳晶析之步驟，可於鹼性區不使錳氫氧化物結晶析出而從錳鹽水溶液製造錳氧化物。亦即，本實施形態之錳氧化物之製造方法，不具有從錳鹽水溶液於鹼性區使錳氫氧化物結晶並將該錳氫氧化物以氧化劑氧化之步驟。亦即，本實施形態之製造方法，能不經由如此的步驟而製造錳氧化物。

本實施形態之錳氧化物之製造方法，於晶析步驟，係

將錳鹽水溶液之 pH 調整成難生成錳氫氧化物的 pH。藉此，能直接將水溶液中之錳離子氧化而將四氧化三錳晶析。

又，本實施形態之錳氧化物之製造方法，於晶析步驟，包含完全不生成錳氫氧化物之結晶相之態樣，及將錳氫氧化物之微結晶於短時間析出後使其於生成為六角板狀結晶之前轉化為四氧化三錳之態樣。亦即，本實施形態之錳氧化物之製造方法，其特徵為：於晶析步驟不產生六角板狀之錳氫氧化物之結晶。如此，是否生成六角板狀之錳氫氧化物之結晶可利用觀察獲得之錳氧化物之粒子形狀而判斷。

以往的四氧化三錳之製造方法，係從錳鹽水溶液生成氫氧化錳後，將該氫氧化錳進行氧化處理而使四氧化三錳生成。該製造方法，無法獲得兼具高充填性及如本發明之細孔分布的四氧化三錳。其原因在於：來自於氫氧化錳之層狀錳氧化物之真密度小。

錳化合物之真密度，各別為：氫氧化錳 ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) 為 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、將氫氧化錳氧化而得之層狀構造之氫氧化氧錳 ($\beta\text{-MnOOH}$) 為 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，及將氫氧化氧錳氧化成的層狀構造之錳化合物水鈉錳礦 (Birnessite) ($\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 為 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

如上，該等錳化合物之真密度比起四氧化三錳之真密度 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 為小。所以可認為，經由該等錳化合物而獲得之四氧化三錳，受到其前驅體層狀錳化合物之真密度的影響，其密度會減低。

本發明之製造方法中，使四氧化三錳晶析時之錳鹽水溶液或漿體之 pH，較佳為定為難生成錳氫氧化物的 pH。因此，錳鹽水溶液更佳為定為弱酸性至弱鹼性的 pH。

具體而言，為 pH6~pH9 較佳，pH6.5~pH8.5 更佳。又，pH 之中心值更佳為該範圍。藉由使錳鹽水溶液或漿體之 pH 為該範圍，不易生成氫氧化錳。

錳鹽水溶液或漿體之 pH，於晶析步驟中較佳為在上述範圍。晶析步驟中之錳鹽水溶液或漿體之 pH 之不齊一係以減小較佳。具體而言，pH 較佳為維持中心值 ± 0.5 之範圍，更佳為中心值 ± 0.35 1 範圍，又更較佳為中心值 ± 0.1 之範圍。

本實施形態之製造方法中，於晶析步驟，較佳為設定錳鹽水溶液之氧化還原電位為 0~300mV，更佳為 30~150mV 之範圍。藉由使錳鹽水溶液之氧化還原電位為該範圍，不易生成氫氧化錳。尤其，藉由使錳鹽水溶液之氧化還原電位為 300mV 以下，不易副生具針狀粒子形態之 γ -MnOOH(真密度：4.3g/cm³)，獲得之四氧化三錳之充填性容易增高。

晶析步驟中，錳鹽水溶液或漿體之氧化還原電位為，在晶析步驟中於上述範圍較佳。晶析步驟中之錳鹽水溶液或漿體之氧化還原電位的不齊一以減小較佳。具體而言，氧化還原電位較佳為維持中心值 ± 50 mV，更佳為中心值 ± 30 mV，又更佳為中心值 ± 20 mV 之範圍。

晶析步驟中，藉由使 pH、氧化還原電位、或此等兩者維持在上述範圍，且 pH、氧化還原電位、或此等兩者的變

動幅度減小，可獲得粒度及細孔分布十分均勻的四氧化三錳。如此而獲得之四氧化三錳，粒子之充填性高而且與鋰化合物反應性十分均勻。

本實施形態之製造方法使用之錳鹽水溶液，例如硫酸錳、氯化錳、硝酸錳、及乙酸錳等水溶液。又，將金屬錳、錳氧化物等溶於硫酸、鹽酸、硝酸、及乙酸等各種酸水溶液者亦可理想地使用。

錳鹽水溶液之濃度不限定，但以 1 莫耳/L 以上較佳。藉由使錳鹽水溶液之濃度定為 1 莫耳/L 以上，能以良好效率獲得四氧化三錳。

調整錳鹽水溶液之 pH 時，使用鹼性水溶液(以下稱為鹼水溶液)較佳。鹼水溶液之種類不限制，但例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀等水溶液。

鹼水溶液之濃度不限定。但是從反應效率之觀點，鹼水溶液之鹼金屬或鹼土類金屬之濃度為 1 莫耳/L 以上較佳。

本實施形態之製造方法中，於晶析步驟，錳鹽水溶液之溫度為 40℃ 以上較佳，60~95℃ 更佳，70~80℃ 更佳。藉由使進行晶析時之錳鹽水溶液之溫度為該範圍，可促進四氧化三錳之晶析，且四氧化三錳之粒度容易變得均勻。

本實施形態之製造方法於晶析步驟中，使用氧化劑進行晶析較佳。氧化劑之種類不特別限定，例如含氧氣體(包含空氣)、及過氧化氫等。氧化劑使用含氧氣體較佳。將含氧氣體吹入錳鹽水溶液而進行晶析更佳。藉此，四氧化三

錳之晶析容易均勻發生。

本實施形態之製造方法於晶析步驟中，較佳為混合錳鹽水溶液與鹼水溶液。藉此，能連續進行從錳鹽水溶液直接晶析四氧化三錳。習知的製造方法，起初係於氮氣氛圍下使氫氧化錳生成，之後於氧氣或空氣等氧化氣體氛圍下生成四氧化三錳。如此的製造方法，為了獲得四氧化三錳必需改變反應氣體氛圍。所以，難以連續製造四氧化三錳。相對於此，本實施形態之製造方法由於採用從錳鹽水溶液直接晶析四氧化三錳的方法，所以不需要在步驟的中途改變反應氣體氛圍。因此，可以將錳鹽水溶液與鹼水溶液混合而連續製造四氧化三錳。

錳鹽水溶液與鹼性水溶液之混合方法，只要能將兩者均勻混合即不特別限定。混合方法例如：於錳鹽水溶液添加鹼水溶液並混合之方法、及將錳鹽水溶液與鹼水溶液添加到純水中並混合之方法等。從使錳鹽水溶液與鹼水溶液充分且均勻反應的觀點，混合方法較佳為將錳鹽水溶液與鹼水溶液添加到純水中並混合之方法。如此的混合方法，藉由控制添加錳鹽水溶液與鹼水溶液的流量，可輕易控制四氧化三錳晶析的速度。又，晶析速度愈慢，則生成的四氧化三錳之粒徑會變得愈大，敲緊密度容易變高。

本實施形態之製造方法中，已晶析之四氧化三錳之粒子於晶析反應後之漿體（以下稱為「反應漿體」）中滯留的平均時間（以下稱為「平均滯留時間」）較佳為 1 小時以上，更佳為 3 小時以上。平均滯留時間若為 1 小時以上，則四

氧化三錳之粒子成長會進行，獲得之四氧化三錳之敲緊密度有增高之傾向。若平均滯留時間增長，四氧化三錳粒子之粒子成長容易進展。考慮粒子成長之效率與製造效率，平均滯留時間較佳為 30 小時以下，更佳為 20 小時以下。

本實施形態之製造方法於晶析步驟，較佳為不使錯化劑共存而晶析。本說明書中，錯化劑，係指氨、銨鹽、聯胺、及 EDTA，除此以外也指與此等具有同樣錯化能力者。

此等錯化劑會影響四氧化三錳之晶析行為。所以，於錯化劑存在下獲得之四氧化三錳，即使與不使用錯化劑獲得之四氧化三錳具同樣的充填性(敲緊密度)，細孔分布也會有彼此相異的傾向。於錯化劑存在下獲得之四氧化三錳，容易成為與本發明之四氧化三錳不同的細孔分布。或，即使細孔分布與本發明之四氧化三錳相同，但充填性容易減低。

本實施形態之錳氧化物之製造方法，也可具有將如上述細孔徑受控制的四氧化三錳進行煅燒，而獲得三氧化二錳之煅燒步驟。亦即，藉由將利用水銀壓入法測定之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 20%以下、敲緊密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上之四氧化三錳進行煅燒，可獲得三氧化二錳。

本實施形態之錳氧化物所含之四氧化三錳之敲緊密度，為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上較佳， $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上更佳。敲緊密度愈高愈好，但較佳為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，更佳為 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，又更佳為小於 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，尤佳為 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。如此的四氧化三錳具有高充填性。

四氧化三錳，利用水銀壓入法測定之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 20%以下，較佳為 15%以下，更佳為 10%以下。

四氧化三錳，利用水銀壓入法測定之直徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率較佳為 15%以下，更佳為 10%以下，又更佳為 5%以下，尤佳為 3%以下。

本實施形態之四氧化三錳，具有上述平均粒徑且同時四氧化三錳之粒度之眾數粒徑以下之尺寸的均勻(分布小)的細孔較佳。例如，眾數粒徑為 $10\sim 50\mu\text{m}$ 時，主要細孔的直徑分布於 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之範圍較佳。又，其細孔之直徑以均勻較佳。

四氧化三錳之結晶構造為尖晶石構造較佳。此為顯示與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案為同等的 X 射線繞射圖案的構造。

本實施形態中，四氧化三錳若具有上述結晶構造，則於以 MnO_x 表示記載時，也可為 $x=1.20\sim 1.40$ 之錳氧化物。四氧化三錳為 $x=1.25\sim 1.40$ 之範圍較佳， $x=1.30\sim 1.40$ 之範圍更佳。

四氧化三錳之 BET 比表面積為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下較佳， $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下更佳。BET 比表面積之下限為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上較佳， $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上更佳， $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上又更佳。

如此的四氧化三錳之製造方法，例如從錳鹽水溶液不經由錳氫氧化物而使四氧化三錳晶析之方法。亦即，例如從錳鹽水溶液不經由錳氫氧化物而使四氧化三錳生成之製

造方法。

該製造方法，係從錳鹽水溶液實質上不經由錳氫氧化物而使四氧化三錳生成。亦即，該製造方法，實質上不經由從錳鹽水溶液使錳氫氧化物結晶析出並將該錳氫氧化物以氧化劑氧化的步驟，而生成四氧化三錳。該製造方法中，係將錳鹽水溶液中之 pH 設定為難生成錳氫氧化物的 pH，並直接將水溶液中之錳離子氧化而將四氧化三錳利用晶析等而生成。

該製造方法中，係實質上不經由錳氫氧化物而生成四氧化三錳。其包含：完全不生成錳氫氧化物之結晶相的態樣、於短時間析出錳氫氧化物之微結晶後將其於成長為六角板狀結晶之前轉化為四氧化三錳之態樣。

本實施形態之錳氧化物，也可含三氧化二錳。該三氧化二錳，可藉由將具上述物性之四氧化三錳進行煅燒而獲得。

四氧化三錳之煅燒溫度為 530~940℃ 較佳，600~900℃ 更佳，600~800℃ 又更佳。煅燒溫度若為 530℃ 以上，則容易獲得三氧化二錳之單相。另一方面，若煅燒溫度為 940℃ 以下，則可抑制粒子彼此凝結，獲得之三氧化二錳之充填性，尤其敲緊密度容易提高。

煅燒時間視煅燒溫度而異，例如，1~10 小時，較佳為 3~8 小時。煅燒氣體氛圍可適用大氣中、氧氣中等，於大氣中進行由於簡便故為較佳。

本實施形態之錳氧化物適用於當做鋰錳系複合氧化物

之原料使用。該錳氧化物藉由與鋰化合物混合並進行熱處理，可獲得充填性高、組成及微細構造之均勻性優異的鋰錳系複合氧化物。

(鋰錳系複合氧化物之製造方法)

本實施形態之鋰錳系複合氧化物之製造方法，具有將上述錳氧化物與鋰及鋰化合物至少其中之一混合之混合步驟，及進行熱處理之加熱步驟。

混合步驟中，將錳氧化物與鋰化合物混合時，為了改善鋰錳系複合氧化物之鋰二次電正極材料之特性，也可添加異種金屬化合物。異種金屬化合物，就構成元素而言具有與錳及鋰不同的金屬元素。例如，為就構成元素而言含有選自於由 Al、Mg、Ni、Co、Cr、Ti 及 Zr 之群組中至少 1 種以上金屬元素之化合物。添加如此的異種金屬化合物仍可獲得同樣效果。

鋰錳系複合氧化物之結晶構造為尖晶石型較佳。鋰錳系複合氧化物以下列化學式(1)表示。



上述式(1)中，M 代表選自於 Li、Mn、O 以外之元素中至少 1 種以上之金屬元素，x、y 各滿足下列式(2)、(3)。

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

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

鋰化合物可使用任意者。鋰化合物例：氫氧化鋰、氧化鋰、碳酸鋰、碘化鋰、硝酸鋰、草酸鋰、及烷基鋰等。較佳之鋰化合物例：氫氧化鋰、氧化鋰、及碳酸鋰等。

以上已說明本發明之較佳實施形態，但本發明不限於上述實施形態。

【實施例】

其次以具體實施例說明本發明，但本發明不限於此等實施例。各實施例及比較例之評價如下。

[錳氧化物之評價方法]

(細孔分布測定)

試樣之細孔分布係利用水銀壓入法求取。細孔分布測定，係使用 Micromeritics 公司製 Pore Sizer 9510(商品名)，於大氣壓至 414MPa 的壓力範圍進行測定。於該壓力範圍測定之細孔之直徑範圍為 $0.003\sim 400\mu\text{m}$ 。

求取細孔分布測定獲得之直徑 $10\mu\text{m}$ 以下之細孔之體積相對於細孔體積之累積的比例。將該比例當做直徑 $10\mu\text{m}$ 以下之細孔體積率。直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之細孔體積率也以同樣方式求取。求取細孔分布測定獲得之直徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔之面積相對於細孔面積之累積的比例。以該比例當做 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔面積率。針對直徑 $0.05\mu\text{m}$ 以下之細孔面積率也以同樣方式求取。又，將試樣於 100°C 靜置乾燥當做細孔分布測定之前處理。

(敲緊密度)

將試樣 5g 充填於 10mL 量筒，輕敲 200 次後之密度當做敲緊密度。

(平均粒徑)

測定眾數粒徑當做試樣之平均粒徑。眾數粒徑之測定，使用 MICROTRAC HRA 9320-X100(商品名，日機裝(股)公司)。又，測定前將試樣分散於純水當做測定溶液，於其中添加氨水，使成為 pH8.5。之後，將測定溶液進行 3 分鐘超音波分散後，測定眾數粒徑。

(BET 比表面積)

試樣之 BET 比表面積，係利用 BET1 點法之氮吸附測定。又，BET 比表面積之測定使用之試樣，在 BET 比表面積測定之前，於 150℃ 進行 40 分鐘加熱並進行脫氣處理。

(X 射線繞射測定)

試樣之結晶相係以 X 射線繞射測定。測定使用一般的 X 射線繞射裝置測定。射線源使用 CuK α 線($\lambda = 1.5405$ 埃)。測定模式為步進掃描、掃描條件為每秒 0.04°、計測時間為 3 秒，測定範圍於 2θ 為 5°至 80°的範圍測定。

(化學組成分析)

將試樣以鹽酸與過氧化氫之混合水溶液溶解，並以 ICP 法求取 Na、Mg、Ca、Li、SO₄²⁻及 Mn 之含量。

[錳氧化物之製造]

(實施例 1-1)

於內容積 1L 的反應槽中裝入純水 500mL。將該純水於攪拌及回流狀態加溫至 80℃。加溫到 80℃ 的純水的氧化還原電位為 150mV。一面對於該純水吹入氧氣使氧化還原電位成為 100±20mV，一面混合後述原料液。藉此，使四氧化三錳晶析，而獲得四氧化三錳分散於溶劑中的反應漿體。

原料液使用錳鹽水溶液及用於調整 pH 的鹼水溶液。錳鹽水溶液使用 2 莫耳/L 的硫酸錳水溶液，鹼水溶液使用 2 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液。

將硫酸錳水溶液對於反應槽之純水以固定流量連續添加。另一方面，將氫氧化鈉水溶液適當對於純水添加，使反應漿體之 pH 固定於 6.5。

於反應漿體之量成為 1L 之時點，從反應槽開始抽出反應漿液。反應漿液之抽取，係連續進行使得反應漿液之抽取量與原料液之添加量為同量。藉此，反應槽內之反應漿體中之四氧化三錳之平均滯留時間成為 20 小時。從開始對原料液之反應槽供給起到供給停止為止的時間為 120 小時。

將從原料液開始混合起 100~120 小時的期間抽取的反應漿體回收、過濾、洗滌，而獲得產物。將獲得之產物於 100℃ 乾燥，成為實施例 1-1 之錳氧化物。其評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，為與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案同等的圖案，結晶相為尖晶石構造。

又，該錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.33。藉此，可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 1 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 2 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 3 所示。錳氧化物之直徑 $2\mu m$ 以下之細孔體積率為 23.9%。

獲得之錳氧化物之敲緊密度為 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。又，針對獲得的錳氧化物，利用依照 JIS R1628 之測定方法測定密度（以下稱為「JIS 密度」）。其結果，實施例 1-1 之錳氧化物之 JIS 密度為 $1.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。如此，實施例 1-1 之錳氧化物之 JIS 密度為敲緊密度之 1.1 倍。

（實施例 1-2）

於內容積 1L 之反應槽裝入純水 500mL。將該純水於攪拌及回流狀態加溫至 90°C 。加溫到 90°C 之純水之氧化還原電位為 150mV。

對於該純水，與實施例 1-1 同樣地，供給當做原料液的 2 莫耳/L 的硫酸錳水溶液與 2 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液，使四氧化三錳粒子晶析，而獲得四氧化三錳分散於溶劑中的反應漿體。此時，調整氫氧化鈉水溶液之添加量，使得反應漿體的 pH 在 7.0 ± 0.5 的範圍變化，除此以外，與實施例 1-1 同樣進行原料液的添加。又，添加原料液時，不對於反應漿體吹入氧氣。

由於伴隨原料液的添加，反應漿體的氧化還原電位降低，故於反應漿體之氧化還原電位成為 80mV 的時點，停止原料液的供給。

停止原料液供給後，為了調整反應漿體的氧化還原電位，對於反應漿體吹入氧氣。於反應漿體之氧化還原電位成為 120mV 的時點，停止吹入氧氣，之後再開始對於反應漿體供給原料液。

交替反覆進行對於上述反應漿體供給原料液、及對於

反應漿體吹入氧氣，於反應漿體之全量成為 1000mL 的時點，中斷原料液的供給及氧氣的吹入。

從開始對反應槽供給原料液起到反應漿體之量成為 1000mL 的時點所需時間為 30 小時。於反應漿體之量成為 1000mL 的時點，抽取反應槽內的反應漿液 500ml。

抽取液體後，交替反覆進行上述原料液之供給及氧氣之吹入。並且於反應漿體之量一成為 1000mL，便抽取反應槽內之反應漿液 500ml。反覆 5 次原料液供給、氧氣吹入、及反應漿液抽取的一連串操作。

於第 5 次的液體抽取結束後，交替反覆進行上述原料液之添加、及氧氣之吹入。並且，於反應漿體之量成為 1000mL 後，不進行液體抽取而維持反應漿體之溫度為 90℃。

維持反應漿體的溫度為 90℃，攪拌 1 小時，使反應漿體熟成。反應漿體之熟成結束後，將反應槽內之反應漿體過濾、洗滌，而獲得產物。將獲得之產物於 100℃ 乾燥，成為實施例 1-2 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。圖 7 為實施例 1-2 獲得之錳氧化物之掃描型電子顯微鏡照片（倍率：2,000 倍）。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案為同等之圖案。錳氧化物之結晶構造為尖晶石構造。錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.34。藉此，可知得到的四氧化三錳為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 4 所

示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 5 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 6 所示。該錳氧化物之直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之細孔體積率為 21.3%。又，該錳氧化物之 JIS 密度為 $2.09\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(實施例 1-3)

原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 8.0、及反應溫度為 70°C ，除此以外，與實施例 1-1 進行同樣操作，獲得實施例 1-3 之錳氧化物。評價結果如表 1。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案，且該錳氧化物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.34。從該等結果，可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 8 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 9 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 10 所示。該錳氧化物之直徑 $2\mu\text{m}$ 以下之細孔體積率為 27.6%。又，該錳氧化物之敲緊密度為 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、JIS 密度為 $2.42\text{g}/\text{cm}^3$ 。如此，實施例 1-3 之錳氧化物之 JIS 密度為敲緊密度之 1.1 倍。

(實施例 1-4)

原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 7，除此以外與實施例 1-1 進行同樣操作，獲得實施例 1-4 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。該錳氧化物

之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.34。由此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 11 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 12 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 13 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 3 重量 ppm，Ca 含量為 25 重量 ppm，Na 含量為 41 重量 ppm，Fe 含量為 3 重量 ppm，及 SO_4^{2-} 含量為 0.54 重量%。由此等結果可知，實施例 4 之四氧化三錳雜質含量少。

(實施例 1-5)

維持反應漿體之 pH 為 7.5，除此以外與實施例 1-1 進行同樣的操作，獲得實施例 5 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.33。藉此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 14 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 15 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 16 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 25 重量 ppm，Ca 含量為 76 重量 ppm，Na 含量為 110 重量 ppm，及 Fe 含量為 1 重量 ppm。從該等結果可知，實施例 1-5 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-6)

原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 8，除此以外與實施例 1-1 進行同樣的操作，獲得實施例 1-6 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.34。由此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。又，實施例 1-6 之錳氧化物之敲緊密度為 $2.4g/cm^3$ 、JIS 密度為 $2.62g/cm^3$ 。如此，實施例 1-6 之錳氧化物之 JIS 密度為敲緊密度之 1.1 倍。該四氧化三錳之粒度分布如圖 17 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 18 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 19 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 184 重量 ppm，Ca 含量為 274 重量 ppm，Na 含量為 188 重量 ppm，Fe 含量為 1 重量 ppm、及 SO_4^{2-} 含量為 0.16 重量%。由此等結果可知實施例 1-6 之四氧化三錳雜質含量少。

(實施例 1-7)

原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 7，及並於吹入氧氣使氧化還原電位維持為 50mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 進行同樣的操作。藉此獲得實施例 1-7 之錳氧化物。評價結果如表 1。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。該錳氧化物

之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.33。藉此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 20 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 21 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 22 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 12 重量 ppm，Ca 含量為 10 重量 ppm，Na 含量為 274 重量 ppm，及 Fe 含量為 2 重量 ppm。由此等結果可知實施例 7 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-8)

原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 7，且於吹入氧氣使氧化還原電位維持於 150mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1 進行同樣的操作。由此獲得實施例 1-8 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案為同等之圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。由此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 23 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 24 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 25 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 12 重量 ppm，Ca 含量為 10 重量 ppm，Na 含量為 274 重量 ppm，Fe 含量為 2 重量 ppm。由此等值可知，實施例 1-8 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-9)

將反應漿體之 pH 設定為 7，並於吹入氧氣以維持及氧化還原電位為 180mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 進行同樣操作。由此等結果獲得實施例 1-9 之錳氧化物。評價結果如表 1。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案同等的圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.35。由此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。又，錳氧化物之直徑 $2\mu m$ 以下之細孔體積率為 26.9%。該四氧化三錳之粒度分布如圖 26 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 27 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 28 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 12 重量 ppm，Ca 含量為 81 重量 ppm，Na 含量為 146 重量 ppm，Fe 含量為 2 重量 ppm。由該等結果可知實施例 1-9 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-10)

反應槽中反應溫度定為 $50^{\circ}C$ ，反應漿體之 pH 定為 9，並於吹入氧氣以使氧化還原電位為 60mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 進行同樣的操作，獲得實施例 1-10 之錳氧化物。評價結果如表 1。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案為同等圖案。該錳氧化

物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.35。由此可知錳氧化物之四氧化三錳單相。又，獲得之四氧化三錳之 JIS 密度為 1.75g/cm^3 。該四氧化三錳之粒度分布如圖 29 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 30 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 31 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 500 重量 ppm，Ca 含量為 450 重量 ppm，Na 含量為 205 重量 ppm，Fe 含量為 7 重量 ppm。由該等值可知實施例 1-10 之四氧化三錳的雜質含量少。

(比較例 1-1)

將市售的電解二氧化錳(東曹日向(股)公司製)粉碎及分級，獲得眾數粒徑 $11\mu\text{m}$ 之電解二氧化錳粒子。評價結果如表 1 所示。獲得之電解二氧化錳粒子之敲緊密度為 1.9g/cm^3 。BET 比表面積為 $40\text{m}^2/\text{g}$ ，顯示高的值。

電解二氧化錳粒子中，直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 22.8%。又，直徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 81.3%。又，直徑 $0.05\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 77.6%。該電解二氧化錳粒子之粒度分布如圖 32 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 33 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 34 所示。

(比較例 1-2)

將比較例 1-1 之電解二氧化錳粒子於 1050°C 煅燒，獲得比較例 1-2 之錳氧化物。結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與為四氧化三錳

之 JCPDS 圖案之 No. 24-734 為同樣圖案，且雖是些許，但顯示與為三氧化二錳之 No. 41-1442 同樣的圖案。如此，獲得之錳氧化物為四氧化三錳與三氧化二錳之混合物。該錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， $x=1.35$ 。

該錳氧化物之 BET 比表面積為 $0.3m^2/g$ 。又，敲緊密度為 $1.4g/cm^3$ ，為低的值。錳氧化物之眾數粒徑為 $13\mu m$ ，直徑 $10\mu m$ 以上之大的細孔的細孔體積率為 66.1%。直徑 $0.1\mu m$ 以下之細孔之細孔面積率為 0%。又，直徑 $0.05\mu m$ 以下之細孔之細孔面積率為 0%。如此，將電解二氧化錳煅燒而獲得之四氧化三錳，直徑 $10\mu m$ 以上之細孔多。該電解二氧化錳粒子之粒度分布如圖 35 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 36 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 37 所示。

(比較例 1-3)

於內容積 1L 之反應槽裝入純水 500mL。對於該純^粹以 1L/分的流量吹入氮氣 1 小時。吹入氮氣時，純水的溫度定為 $25^\circ C$ 。吹入氮氣後，純水的氧化還原電位為 $-15mV$ 。

其次，將當做原料液的 2 莫耳/L 的硫酸錳水溶液與 2 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液，以酸與鹼為當量的方式，以相同流量供給予純水並混合，獲得反應漿體。又，原料液的混合係一面吹入氮氣一面進行。

於反應漿體之量成為 1000mL 的時點，停止原料液的混合。從開始供給原料液到結束為止的時間為 30 小時。其間的反應漿體的 pH 為 4~12，氧化還原電位為 $-40\sim-20mV$ 。

再者，將反應漿體於溫度 25℃ 於攪拌狀態，花費 2 小時添加 6 重量%過氧化氫水溶液 200ml，而將反應漿體氧化。過氧化氫水溶液的添加結束後，再攪拌 1 小時，將反應漿體熟成。熟成後過濾反應槽內的反應漿體並洗滌，獲得產物。將獲得之產物於 100℃ 乾燥，獲得比較例 1-3 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案為同等圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。又，錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.33。從該等結果可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。但是，該錳氧化物之敲緊密度為 1.0g/cm^3 ，為低值。又，BET 比表面積為 $18.9\text{m}^2/\text{g}$ 。

該錳氧化物之眾數粒徑為 $6.5\mu\text{m}$ 。又，於 $1\mu\text{m}$ 附近及 $50\mu\text{m}$ 附近也觀測到峰部，具有廣粒徑分布。 $1\mu\text{m}$ 附近的峰部，據認為係起因於從氫氧化錳構造變化到四氧化三錳時的未成長粒子。另一方面 $50\mu\text{m}$ 附近的峰部，據認為係起因於氧化前之氫氧化錳粒子的損失物質及其氧化成的錳氧化物。

直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 23.6%、直徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 21.6%。又，直徑 $0.05\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 5.2%。

再者，原料液之供給結束後且過氧化氫水溶液添加前，回收一部分反應漿體，快速過濾並洗滌，於 80℃ 乾燥獲得產物。測定該產物之 XRD 圖案，確認為層狀錳氧化物

β -MnOOH 與四氧化三錳之峰部。該產物為 β -MnOOH 與四氧化三錳之混合物。該等係氫氧化錳不均勻氧化而生成者。

圖 41 係將過氧化氫添加前之反應漿體乾燥獲得之產物之掃描型電子顯微鏡照片(倍率：10,000 倍)。圖 42 係比較例 1-3 獲得之錳氧化物之掃描型電子顯微鏡照片(倍率：10,000 倍)。如圖 42，以 SEM 觀察時，於錳氧化物觀測到來自於氫氧化錳結晶之六角板狀粒子。從該結果可確認氫氧化錳析出。

因此可知比較例 1-3 之錳氧化物，為析出之層狀氫氧化錳氧化而獲得之四氧化三錳。如此，從氫氧化錳獲得之四氧化三錳，敲緊密度顯著低，且細孔分布廣。該錳氧化物之粒度分布如圖 38 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 39 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 40 所示。

(比較例 1-4)

將以過氧化氫水溶液氧化反應漿體時的溫度定為 80℃，除此以外與比較例 1-3 以同樣方法獲得錳氧化物。評價結果如表 1 所示。獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.34。從該等結果可知該錳氧化物為四氧化三錳單相。

該錳氧化物之敲緊密度為 0.9g/cm^3 之低值，BET 比表面積為 $37.0\text{m}^2/\text{g}$ 。該錳氧化物眾數粒徑為 $0.4\mu\text{m}$ 。又，於 $3\mu\text{m}$ 附近及 $30\mu\text{m}$ 附近亦觀測到峰部，該錳氧化物具有廣粒徑分布。

直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 30.5%，直徑 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 19.4%。又，直徑 $0.05\mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 5.5%。

該錳氧化物，係與比較例 1-3 同樣將氫氧化錳氧化而獲得之四氧化三錳。所以，充填密度低且具有廣的細孔分布。該錳氧化物之粒度分布如圖 43 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 44 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 45 所示。

(比較例 1-5)

於原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 7，且於吹入氧氣以維持氧化還原電位為 50mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 同樣進行，獲得錳氧化物。

獲得之錳氧化物密度低，且其結晶相為 Mn_3O_4 與水鈉錳礦的混相。水鈉錳礦為氫氧化錳氧化成的錳氧化物。所以可知比較例 1-5 之錳氧化物係經由氫氧化錳而獲得者。比較例 1-5 之錳氧化物之粒度分布如圖 46 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 47 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 48 所示。

(比較例 1-6)

原料液供給中，維持反應漿體之溫度為 50°C ，並維持 pH 為 8，及使用氨水當做鹼水溶液，除此以外，與實施例 1-1 同樣進行，獲得錳氧化物。獲得之錳氧化物為 Mn_3O_4 之單相。但是由於有氨共存，並未從硫酸錳直接晶析 Mn_3O_4 ，而是經由氫氧化錳。所以獲得之錳氧化物之充填密度低。

比較例 1-6 之錳氧化物之粒度分布如圖 49 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 50 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 51 所示。

【表 1】

試樣	MnO ₂ 中之 x	結晶相	BET 比表 面積 (m ² /g)	敲緊密度 (g/cm ³)	眾數粒徑 (μm)	10 μm 以 上的細 孔的體 積率(%)	1.0 μm 以下的 細孔的 面積率 (%)	0.05 μm 以下的 細孔的 面積率 (%)
實施例 1-1	1.33	Mn ₂ O ₄	1.5	1.8	8	0.6	1.2	0
實施例 1-2	1.34	Mn ₂ O ₄	1.4	1.9	10	8.6	1.7	0
實施例 1-3	1.34	Mn ₂ O ₄	1.0	2.2	20	9.1	5.1	0
實施例 1-4	1.34	Mn ₂ O ₄	1.1	1.7	9	7.7	0	0
實施例 1-5	1.33	Mn ₂ O ₄	0.4	2.3	20	13.8	0	0
實施例 1-6	1.34	Mn ₂ O ₄	0.3	2.4	22	15.3	0	0
實施例 1-7	1.33	Mn ₂ O ₄	0.6	1.8	12	7.5	0	0
實施例 1-8	1.38	Mn ₂ O ₄	1.3	1.7	14	10.0	0	0
實施例 1-9	1.35	Mn ₂ O ₄	2.0	2.4	14	10.0	0	0
實施例 1-10	1.35	Mn ₂ O ₄	1.0	1.6	19	18.1	0	0
比較例 1-1	1.98	EMD	40.0	1.9	11	22.8	81.3	77.6
比較例 1-2	1.35	Mn ₂ O ₄ + Mn ₂ O ₃	0.3	1.1	13	66.1	0	0
比較例 1-3	1.33	Mn ₂ O ₄	18.9	1.0	6.5	23.6	21.6	5.2
比較例 1-4	1.33	Mn ₂ O ₄	37.0	0.9	0.4	30.5	19.4	5.5
比較例 1-5	-	Mn ₂ O ₄ + 水鈉錳礦	1.8	1.4	26	42.2	14	2.9
比較例 1-6	1.35	Mn ₂ O ₄	1.7	1.5	31	0.3	0	0

[鋰錳系氧化物之合成]

(實施例 1-11)

將實施例 1-1 獲得之四氧化三錳與碳酸鋰以研鉢混合，於空氣流中於 800℃ 煅燒 12 小時，獲得具有 Li 及 Mn 當做構成元素的複合氧化物。獲得之鋰錳系複合氧化物為

尖晶石構造之單相，組成為 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 。表 2 顯示獲得之鋰錳系複合氧化物之評價結果。

(比較例 1-7)

使用比較例 1-1 獲得之四氧化三錳，除此以外與實施例 1-11 以同樣方法，獲得具有 Li 及 Mn 當做構成元素之複合氧化物。獲得之鋰錳系複合氧化物為尖晶石構造之單相，組成為 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 。表 2 顯示獲得之鋰錳系複合氧化物之評價結果。

【表 2】

試樣	結晶相	組成	晶格常數 (埃)	BET 比表面積 (m^2/g)	眾數粒徑 (μm)	敲緊密度 (g/cm^3)
實施例 1-11	LiMn 尖晶石單相	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	8.21	0.4	11	1.73
比較例 1-7	LiMn 尖晶石單相	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	8.21	1.5	10	1.70

[鋰二次電池之製作]

將實施例 1-11 及比較例 1-7 獲得之鋰錳系複合氧化物、為導電劑之乙炔黑、為結著劑之聚偏二氟乙烯、與溶劑 N 甲基吡咯烷酮混合。混合比率如下。

鋰錳系複合氧化物：乙炔黑：聚偏二氟乙烯 = 66 重量%：17 重量%：17 重量%

將獲得之合劑漿體塗佈在鋁箔上後，於溫度 150°C 於真空乾燥 16 小時，製作正極合劑片。乾燥的正極合劑片不含鋁箔的厚度為約 $40\mu\text{m}$ 。

將該正極合劑片打孔為直徑 16mm 之圓形，製作電池用正極。使用獲得之電池用正極與由金屬鋰箔(厚度 0.2mm)

構成的負極、及電解液，構成圖 52 所示之鋰二次電池之模型電池。電解液，係以 1mol/dm^3 的濃度將六氟化磷酸鋰溶於碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的混合溶劑而製備。

圖 52 所示之鋰二次電池，具有分離件 6，及在分離件 6 的一面從分離件 6 側起依序疊層負極 5 與負極集電體 4，且於分離件 6 之另一面，從分離件 6 側起依序疊層正極 7 與正極集電體 8 的疊層構造。又，該鋰電池，具有設於分離件 6 之一面上且覆蓋負極 5 及負極集電體 4 的封口板 1，及覆蓋分離件 6、正極 7、及正極集電體 8 各端面與封口板 1 的一部分的墊片 2。

[鋰二次電池特性之評價]

使用該模型電池，以如下條件評價電池特性。使正極活性物質之鋰錳系複合氧化物每 1g 的放電電流設定為固定的 0.1A/g ，並以電壓 $4.5\sim3.0\text{V}$ 進行定電流放電，測定放電容量 $C_{0.1}(\text{mAh/g})$ 。另一方面，以放電電流 5A/g 、電壓 $4.5\sim1.0\text{V}$ 進行定電流放電，以對應於 0.1A/g 定電流放電時之放電曲線的放電容量為 C_5 。求取獲得之放電容量之比例(%)，當做利用率。又，設定電壓 $3.0\sim4.5\text{V}$ 、充放電電流 0.1A/g ，反複充放電，求取第 1000 次放電時放電容量相對於第 10 次放電時之放電容量的比例，當做循環特性(%)。

又，測定利用率時，係於 C_5 測定後再以 0.1A/g 測定，確認任一鋰錳系複合氧化物的放電容量均無變化，並於利用率測定時確認鋰錳系複合氧化物未劣化。評價結果如表

3。

【表 3】

試樣	起始容量 (mAh/g)	循環特性 (%, 1000th/10 th)	輸出特性 (%, C ₅ [5A/g]/C _{0.1} [0.1A/g])
實施例 1-11	100	84	15
比較例 1-7	102	72	13

使用實施例 1-11 之鋰錳系複合氧化物當做正極活物質的鋰二次電池顯示良好的電池特性。尤其循環特性及輸出特性優異。

[錳氧化物之製造]

(實施例 2-1)

<四氧化三錳之製造>

於純水 300ml 添加 2 莫耳/L 之硫酸錳水溶液與 2 莫耳/L 之氫氧化鈉水溶液，一面吹入氧氣一面使反應。反應係維持溫度為 80℃，pH 維持 pH=6.5±0.5 並進行。

反應中適當取樣反應液，以電子顯微鏡及 X 射線繞射觀察反應產物。反應產物不含來自於 Mn(OH)₂ 之六角板狀粒子及來自於 γ-MnOOH 之針狀粒子。由該結果確認實施例 2-1 之反應產物係未經由錳氫氧化物而生成。

100 小時反應後，將反應液回收、過濾、洗滌而獲得產物。將獲得之產物於 100℃ 乾燥，獲得四氧化三錳。獲得之四氧化三錳之結晶相，與 JCPDS 圖案之 No.24-734 同等，為 Mn₃O₄ 之單相。該四氧化三錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.33。獲得之四氧化三錳之物性如表 4。

< 三氧化二錳之製造 >

將獲得之四氧化三錳於大氣中於 600°C 煅燒 6 小時，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。實施例 2-1 之三氧化二錳，為 α 型三氧化二錳之單相。該三氧化二錳之粒度分布如圖 53 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 54 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 55 所示。

(實施例 2-2)

反應中之 pH 設定為 $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$ 、反應溫度設定為 70°C，除此以外，與實施例 2-1 進行同樣操作，獲得錳氧化物。反應中，適當取樣反應液，並以電子顯微鏡及 X 射線繞射觀察反應產物。反應產物不含來自於 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 之六角板狀粒子及來自於 $\gamma\text{-MnOOH}$ 之針狀粒子。從該結果確認實施例 2-1 之反應產物係未經由錳氫氧化物而生成者。

獲得之錳氧化物之結晶相與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 同等，為 Mn_3O_4 之單相。該四氧化三錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.34。獲得之四氧化三錳之評價結果如表 4。

將獲得之四氧化三錳與實施例 2-1 以同樣條件進行煅燒，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。實施例 2-2 之三氧化二錳為 α 型三氧化二錳之單相。該三氧化二錳之粒度分布如圖 56 所

示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 57 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 58 所示。

(實施例 2-3)

將與實施例 2-1 以同樣方法獲得之四氧化三錳，於大氣中、800℃進行 6 小時煅燒，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。實施例 2-3 之三氧化二錳，為 α 型三氧化二錳之單相。該三氧化二錳之粒度分布如圖 59 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 60 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 61 所示。

(實施例 2-4)

反應中之 pH 設定為 $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$ 、反應溫度設定為 50℃，而合成四氧化三錳，除此以外與實施例 2-1 以同樣方法獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。

(實施例 2-5)

反應中之 pH 設定為 $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$ 、反應溫度設定為 60℃而合成四氧化三錳，除此以外與實施例 2-1 以同樣方法獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。

(比較例 2-1)

將市售電解二氧化錳(東曹日向(股)公司製)粉碎，獲得眾數粒徑 10 μm 之電解二氧化錳粒子。將獲得之電解二氧化錳於大氣中、600℃進行 6 小時煅燒，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。

獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。比較例 2-1 之三氧化二錳，為 α 型三氧化二錳之單相。該三氧化二錳，係直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之體積容積率高且敲緊密度低者。該三氧化二錳之粒度分布如圖 62 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 63 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 64 所示。

(比較例 2-2)

將市售電解二氧化錳(東曹日向(股)公司製)粉碎，獲得眾數粒徑 $20\ \mu\text{m}$ 之電解二氧化錳粒子。再者，將電解二氧化錳於大氣中、 600°C 進行 6 小時煅燒，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。

獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。比較例 2-2 之三氧化二錳為 α 型三氧化二錳之單相。

該三氧化二錳，直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 27%。又，直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 71%。又，直徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 4%。如此，獲得之三氧化二錳之敲緊密度高，但是 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率及 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率亦高。該三氧化二錳之粒度分布如圖 65 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 66 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 67 所示。

(比較例 2-3)

於 80℃ 之純水添加 2 莫耳/L 之硫酸錳水溶液與 2 莫耳/L 之氫氧化鈉水溶液，一面吹入氮氣一面維持 pH 為 4~12，而獲得含氫氧化錳之反應漿體。之後於該反應漿體添加 6 重量%過氧化氫水溶液 200ml，將反應漿體中之氫氧化錳氧化。

將氧化後之反應漿體過濾及洗滌，於 100℃ 乾燥，獲得氫氧化錳已氧化的四氧化三錳。評價結果如表 4。獲得之四氧化三錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No.24-734 之 X 射線繞射圖案為同等圖案。比較例 2-3 之四氧化三錳為尖晶石構造之單相。又，錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.33。

將該四氧化三錳於大氣中、600℃ 進行 6 小時煅燒，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No.41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。其係 α 型三氧化二錳之單相。

以 10 μm 以上之細孔之細孔體積率超過 15% 之四氧化三錳為原料而獲得之三氧化二錳，不僅 10 μm 以上之細孔之體積率高，敲緊密度亦低。該三氧化二錳之粒度分布如圖 68 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 69 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 70 所示。

(比較例 2-4)

將眾數粒徑 2 μm 及敲緊密度 1.1g/cm³ 之碳酸錳於氮氣中(氧氣濃度為 1 體積%以下)、650℃ 進行 1 小時煅燒。之後於大氣中(氧氣濃度為 21%)、650℃ 進行 2 小時煅燒，

獲得三氧化二錳。該三氧化二錳之粒度分布如圖 71 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 72 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 73 所示。

獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。其係 α 型三氧化二錳之單相。

三氧化二錳之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 35%。如此，於氧氣濃度經調整的氣體氛圍將碳酸錳煅燒而獲得之三氧化二錳，直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔體積率為 30% 以上之高值。

(比較例 2-5)

將化學合成二氧化錳(國際共通試樣 No. 12)粉碎及分級，獲得眾數粒徑 $26\mu\text{m}$ 之化學合成二氧化錳粒子。將該化學合成二氧化錳於大氣中、 600°C 進行 6 小時煅燒，獲得三氧化二錳。評價結果如表 5。

獲得之三氧化二錳之 X 射線繞射圖案，與 JCPDS 圖案之 No. 41-1442 之 X 射線繞射圖案顯示同等圖案。其係 α 型三氧化二錳之單相。

三氧化二錳之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 8%。將化學合成二氧化錳煅燒而獲得之三氧化二錳，直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率低，但敲緊密度低。再者，幾乎大部分的細孔直徑均為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，甚至是直徑 $0.05\mu\text{m}$ 以下之微細者。該三氧化二錳之粒度分布如圖 74

所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 75 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 76 所示。

【表 4】

實施例/ 比較例	結晶相	Na 含量 (ppm)	BET 比 表面積 (m ² /g)	敲緊 密度 (g/cm ³)	眾數 粒徑 (μm)	直徑 10 μm 以上的細孔 的體積率 (%)	直徑 1.0 μm 以下的細孔 的面積率 (%)	直徑 0.05 μm 以下的細孔 的面積率(%)
實施例 2-1 實施例 2-3	Mn ₃ O ₄	60	1.3	1.81	11	9	1	0
實施例 2-2	Mn ₃ O ₄	110	0.4	2.38	22	7	0	0
實施例 2-4	Mn ₃ O ₄	310	1.9	1.81	11	8	0	0
實施例 2-5	Mn ₃ O ₄	130	1.3	2.00	13	7	0	0
比較例 2-3	Mn ₃ O ₄	190	21.3	1.23	11	21	12	2

【表 5】

實施例/ 比較例	結晶相	Na 含量 (ppm)	BET 比 表面積 (m ² /g)	敲緊 密度 (g/cm ³)	眾數 粒徑 (μm)	10 μm 以 上的細孔 的體積率 (%)	1.0 μm 以 下的細孔 的面積率 (%)	0.05 μm 以下的細 孔的面積 率(%)
實施例 2-1	α-Mn ₂ O ₃ 單相	70	1.0	1.83	11	14	5	0
實施例 2-2	α-Mn ₂ O ₃ 單相	100	0.2	2.48	22	15	0	0
實施例 2-3	α-Mn ₂ O ₃ 單相	70	0.6	1.84	11	15	0	0
實施例 2-4	α-Mn ₂ O ₃ 單相	340	0.8	1.84	11	12	0	0
實施例 2-5	α-Mn ₂ O ₃ 單相	140	0.5	2.03	13	15	0	0
比較例 2-1	α-Mn ₂ O ₃ 單相	230	4.1	1.51	10	31	68	7
比較例 2-2	α-Mn ₂ O ₃ 單相	220	4.4	1.81	20	27	71	4
比較例 2-3	α-Mn ₂ O ₃ 單相	180	9.9	1.23	11	23	18	4
比較例 2-4	α-Mn ₂ O ₃ 單相	20	18.3	1.22	3	35	69	57
比較例 2-5	α-Mn ₂ O ₃ 單相	380	24.4	1.44	26	8	99	74

[鋰錳系氧化物之合成]

(實施例 2-6)

將實施例 2-1 獲得之三氧化二錳與碳酸鋰以研鉢混合，於空氣流中於 800℃ 進行 12 小時煅燒，獲得具有 Li

及 Mn 當做構成元素之鋰錳系複合氧化物。獲得之鋰錳系複合氧化物為尖晶石構造之單相。其組成為 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 。表 6 顯示獲得之鋰錳系複合氧化物之評價結果。

(比較例 2-6)

取代實施例 2-1 獲得之三氧化二錳而使用比較例 2-1 獲得之三氧化二錳，除此以外，與實施例 2-6 以同樣方法，獲得具有 Li 及 Mn 當做構成元素之鋰錳系複合氧化物。表 6 顯示獲得之鋰錳系複合氧化物之評價結果。

(比較例 2-7)

取代實施例 2-1 獲得之三氧化二錳而使用比較例 2-2 獲得之三氧化二錳，除此以外與實施例 2-6 以同樣方法，獲得具有 Li 及 Mn 當做構成元素之鋰錳系複合氧化物。表 6 顯示獲得之鋰錳系複合氧化物之評價結果。

(比較例 2-8)

取代實施例 2-1 獲得之三氧化二錳而使用比較例 2-5 獲得之三氧化二錳，除此以外與實施例 2-6 以同樣方法，獲得具有 Li 及 Mn 當做構成元素之鋰錳系複合氧化物。表 6 顯示獲得之鋰錳系複合氧化物之評價結果。

【表 6】

實施例/ 比較例	結晶相	組成	Na 含量 (ppm)	晶格常 數(埃)	BET 比表面 積(m^2/g)	眾數粒徑 (μm)	敲緊密度 (g/cm^3)
實施例 2-6	LiMn 尖晶石單相	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	51	8.209	0.4	10	1.83
比較例 2-6	LiMn 尖晶石單相	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	210	8.208	0.6	10	1.54
比較例 2-7	LiMn 尖晶石單相	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	220	8.210	0.6	20	1.76
比較例 2-8	LiMn 尖晶石單相	$\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	130	8.212	2.4	26	1.49

[鋰二次電池之製作]

將實施例 2-6 及比較例 2-6~2-8 獲得之鋰錳系複合氧化物、與為導電劑之聚四氟乙烯及乙炔黑之混合物(商品名：TAB-2)，以重量比 2：1 的比例混合。將該混合粉體以 1ton/cm^2 (98.0665MPa) 的壓力成形為丸粒狀。將其放置於網格(SUS316 製)上於 150°C 減壓乾燥，製作電池用正極。使用獲得之電池用正極、由金屬鋰箔(厚度 0.2mm)構成的負極、及於碳酸乙烯酯與碳酸二甲酯之混合溶劑(體積比 1：2)中以 1mol/dm^3 之濃度溶有六氟化磷酸鋰之電解液，構成 CR2032 型錢幣電池。

使用該電池以 0.4mA/cm^2 (相當於 0.3 小時放電率)的定電流，於電池電壓為 4.3V 至 3.0V 之間充放電 1 次，當做起始充放電容量。其次，於 4.3V 至 3.0V 之間以 0.3 小時充放電率進行 500 次充放電。以第 500 次放電容量相對於第 10 次放電容量的比率，當做放電容量維持率。溫度定為 60°C 。評價結果如表 7。

【表 7】

實施例/比較例	起始容量 (mAh/g)	循環特性 (%, 500th/1000 th)
實施例 2-6	100	85
比較例 2-6	100	75
比較例 2-7	99	60
比較例 2-8	96	56

由該等結果，使用實施例 2-6 之鋰錳系複合氧化物當做正極活物質之鋰二次電池，比起比較例，顯示良好電池特性，尤其於高溫仍有良好放電容量維持率(循環特性)。

可知：即使充填性高，使用直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率高的三氧化二錳為原料獲得之鋰錳系複合氧化物，其循環特性尤其於高溫之循環特性仍顯著降低。

可知：即使直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率低於 10%，使用充填性低的三氧化二錳為原料獲得之鋰錳系複合氧化物，其循環特性尤其於高溫之循環特性仍顯著降低。

從該等實施例及比較例可知，藉由使用具有高充填性且直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率低之三氧化二錳當做錳原料，可提高鋰錳系複合氧化物之循環特性。

【產業利用性】

依照本發明，可提供能當做鋰二次電池之正極活物質使用之鋰錳系複合氧化物，尤其可當做放電容量維持率優異的鋰錳系複合氧化物之原料使用的錳氧化物。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示實施例 1-1 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 2 顯示實施例 1-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 3 顯示實施例 1-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 4 顯示實施例 1-2 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 5 顯示實施例 1-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 6 顯示實施例 1-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔

面積之分布。

圖 7 顯示實施例 1-2 獲得之錳氧化物之掃描型電子顯微鏡照片(倍率：2,000 倍)。

圖 8 顯示實施例 1-3 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 9 顯示實施例 1-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 10 顯示實施例 1-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 11 顯示實施例 1-4 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 12 顯示實施例 1-4 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 13 顯示實施例 1-4 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 14 顯示實施例 1-5 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 15 顯示實施例 1-5 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 16 顯示實施例 1-5 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 17 顯示實施例 1-6 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 18 顯示實施例 1-6 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 19 顯示實施例 1-6 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 20 顯示實施例 1-7 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 21 顯示實施例 1-7 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 22 顯示實施例 1-7 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 23 顯示實施例 1-8 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 24 顯示實施例 1-8 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 25 顯示實施例 1-8 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 26 顯示實施例 1-9 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 27 顯示實施例 1-9 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 28 顯示實施例 1-9 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 29 顯示實施例 1-10 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 30 顯示實施例 1-10 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 31 顯示實施例 1-10 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 32 顯示比較例 1-1 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 33 顯示比較例 1-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 34 顯示比較例 1-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 35 顯示比較例 1-2 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 36 顯示比較例 1-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 37 顯示比較例 1-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 38 顯示比較例 1-3 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 39 顯示比較例 1-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 40 顯示比較例 1-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 41 顯示比較例 1-3 中將過氧化氫添加前之反應漿體乾燥而獲得之產物之掃描型電子顯微鏡照片(倍率：10,000 倍)。

圖 42 顯示比較例 1-3 獲得之錳氧化物之掃描型電子顯微鏡照片(倍率：10,000 倍)。

圖 43 顯示比較例 1-4 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 44 顯示比較例 1-4 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 45 顯示比較例 1-4 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 46 顯示比較例 1-5 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 47 顯示比較例 1-5 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 48 顯示比較例 1-5 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔

面積之分布。

圖 49 顯示比較例 1-6 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 50 顯示比較例 1-6 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 51 顯示比較例 1-6 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 52 顯示實施例製作之鋰二次電池之剖面構造之示意圖。

圖 53 顯示實施例 2-1 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 54 顯示實施例 2-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 55 顯示實施例 2-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 56 顯示實施例 2-2 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 57 顯示實施例 2-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 58 顯示實施例 2-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 59 顯示實施例 2-3 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 60 顯示實施例 2-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 61 顯示實施例 2-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 62 顯示比較例 2-1 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 63 顯示比較例 2-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 64 顯示比較例 2-1 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 65 顯示比較例 2-2 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 66 顯示比較例 2-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 67 顯示比較例 2-2 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 68 顯示比較例 2-3 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 69 顯示比較例 2-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 70 顯示比較例 2-3 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 71 顯示比較例 2-4 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 72 顯示比較例 2-4 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 73 顯示比較例 2-4 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

圖 74 顯示比較例 2-5 獲得之錳氧化物之粒度分布。

圖 75 顯示比較例 2-5 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔體積之分布。

圖 76 顯示比較例 2-5 獲得之錳氧化物之細孔徑與細孔面積之分布。

【主要元件符號說明】

1… 封口板

2… 墊片

3… 殼體

4… 負極集電體

5… 負極

6… 分離件

7… 正極

8… 正極集電體

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：(00136011)

※申請日：(00.10.5)

※IPC 分類：

C01G 45/22 (2006.01)
H01M 4/55 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

錳氧化物與其製造方法以及使用此之鋰錳系複合氧化物的製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種利用水銀壓入法測定之直徑 $10\mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 20% 以下且敲緊密度為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的錳氧化物、與其製造方法。又，本發明提供使用上述錳氧化物之鋰錳系複合氧化物之製造方法。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種錳氧化物，以水銀壓入法測定之直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上之細孔之細孔體積率為 20% 以下、敲緊密度為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之錳氧化物，其中，以水銀壓入法測定之直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細孔之細孔面積率為 15% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之錳氧化物，其中，眾數粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之錳氧化物，其中，Na 含量為 300 重量 ppm 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之錳氧化物，其中，BET 比表面積為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之錳氧化物，其中，錳氧化物包含四氧化三錳及三氧化二錳至少其中之一。

7. 一種錳氧化物之製造方法，從錳鹽水溶液獲得如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之錳氧化物，包含：

晶析步驟，其係從該錳鹽水溶液不經由錳氫氧化物或不使錳氫氧化物結晶化為六角板狀而使四氧化三錳晶析而獲得錳氧化物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之錳氧化物之製造方法，其中，於該晶析步驟，係於滿足 pH 為 6~9 及氧化還原電位為 0~300mV 至少其中之一的條件從該錳鹽水溶液使四氧化三

錳晶析。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之錳氧化物之製造方法，其中，於該晶析步驟，係維持該錳鹽水溶液之 pH、或氧化還原電位、或此等兩者為固定，而使該四氧化三錳晶析。

10. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之錳氧化物之製造方法，其中，於該晶析步驟，係設定該錳鹽水溶液之溫度為 40℃ 以上而使該四氧化三錳晶析。

11. 如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之錳氧化物之製造方法，其中，於該晶析步驟，係對於該錳鹽水溶液吹入含氧氣體。

12. 一種錳氧化物之製造方法，製造如申請專利範圍第 1 至 6 項之錳氧化物，於該晶析步驟後，具有將該四氧化三錳煅燒之煅燒步驟。

13. 如申請專利範圍第 12 項之錳氧化物之製造方法，其中，於該煅燒步驟，將該四氧化三錳於 530~940℃ 煅燒。

14. 一種鋰錳系複合氧化物之製造方法，包含：混合步驟，其係將如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之錳氧化物與鋰化合物混合；及進行熱處理之加熱步驟。

15. 如申請專利範圍第 14 項之鋰錳系複合氧化物之製造方法，其中，於該混合步驟，將該錳氧化物及該鋰化合物，與具有與錳及鋰不同之金屬元素當做構成元素的異種金屬化合物同時混合。

201223874

八、圖式：如後所示。

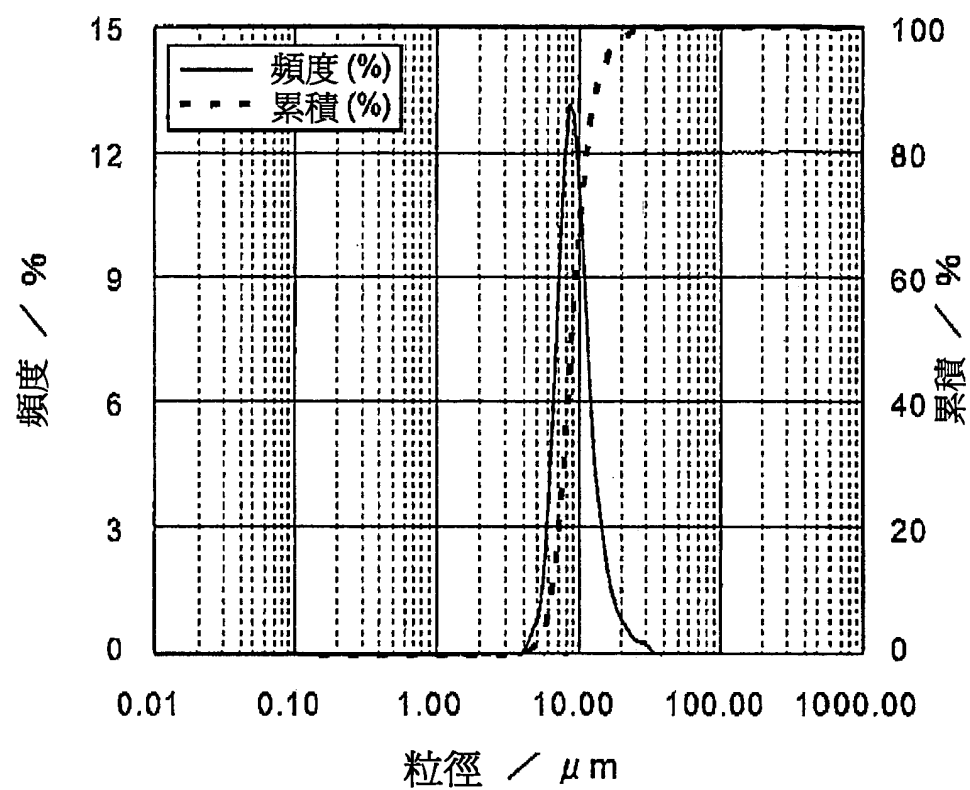


圖 1

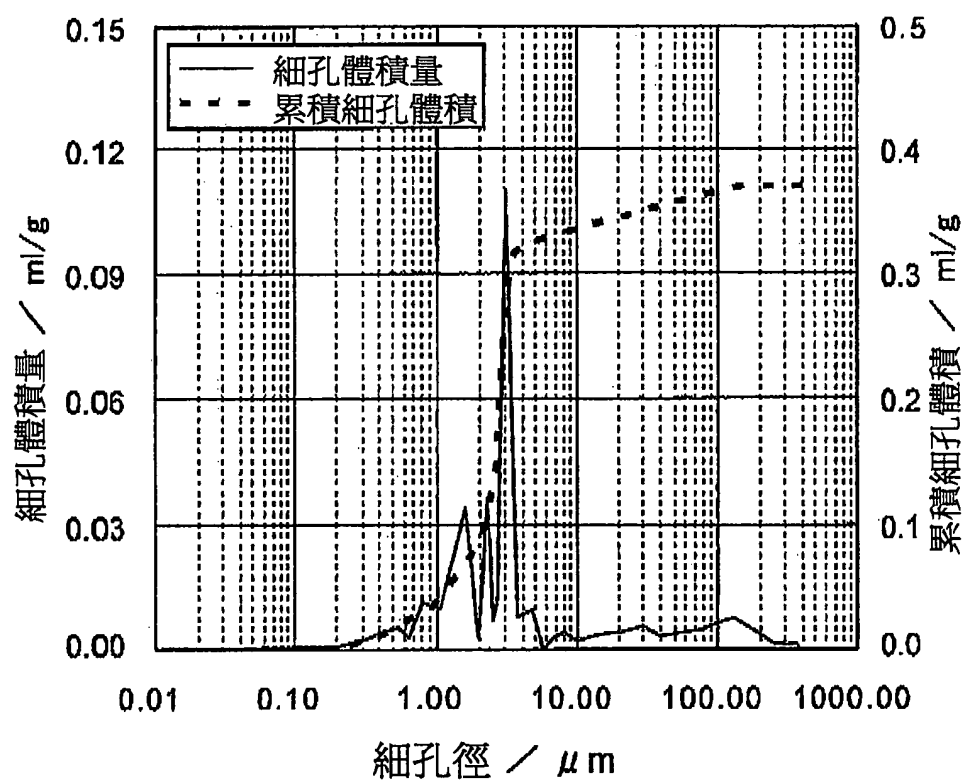


圖2

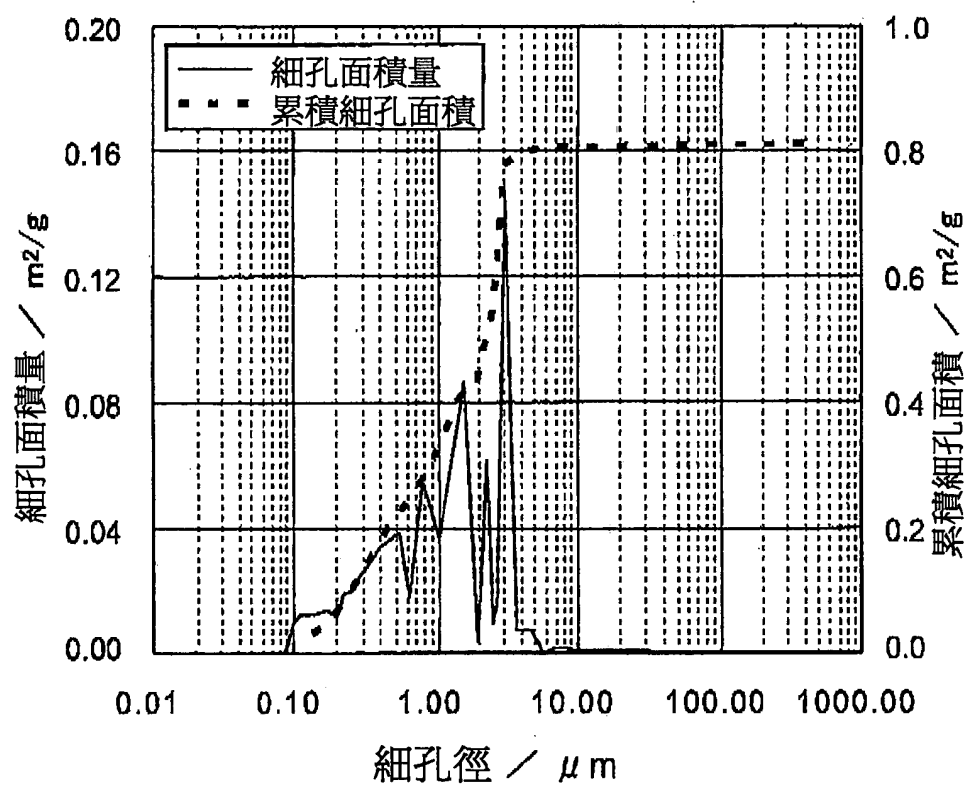


圖3

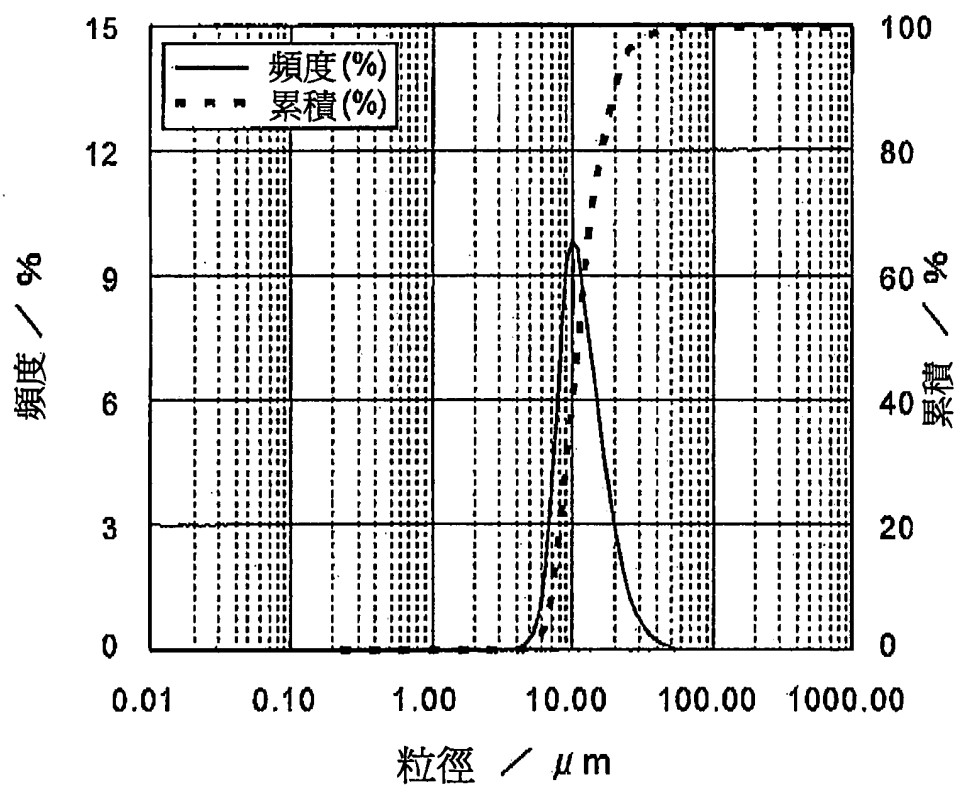
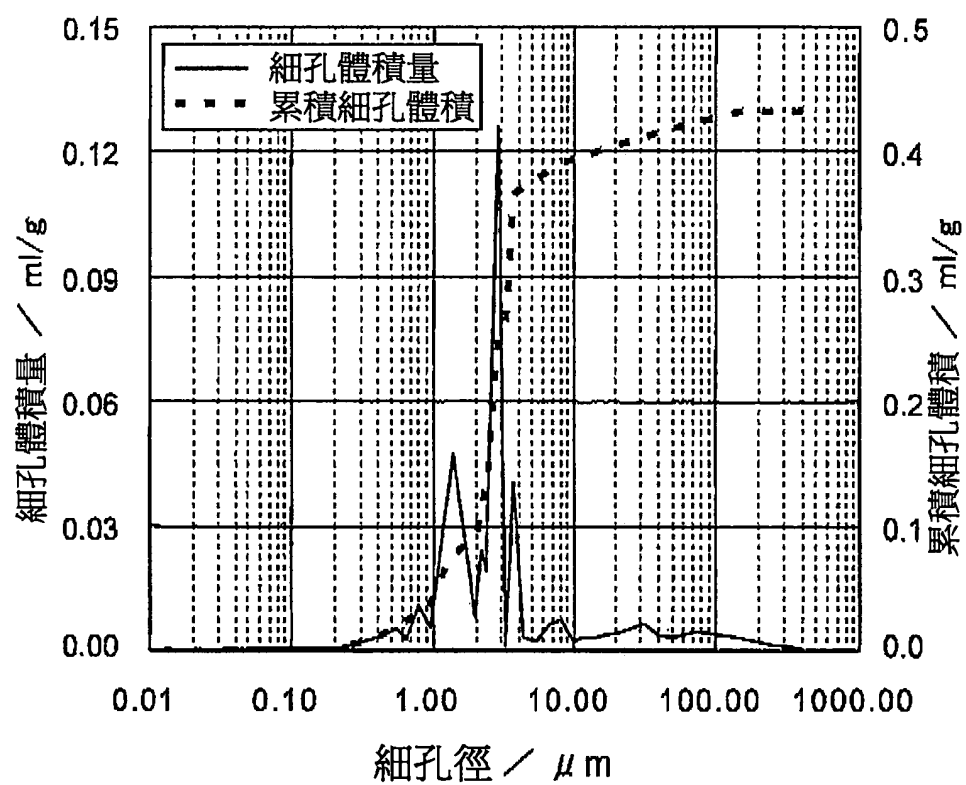


圖4



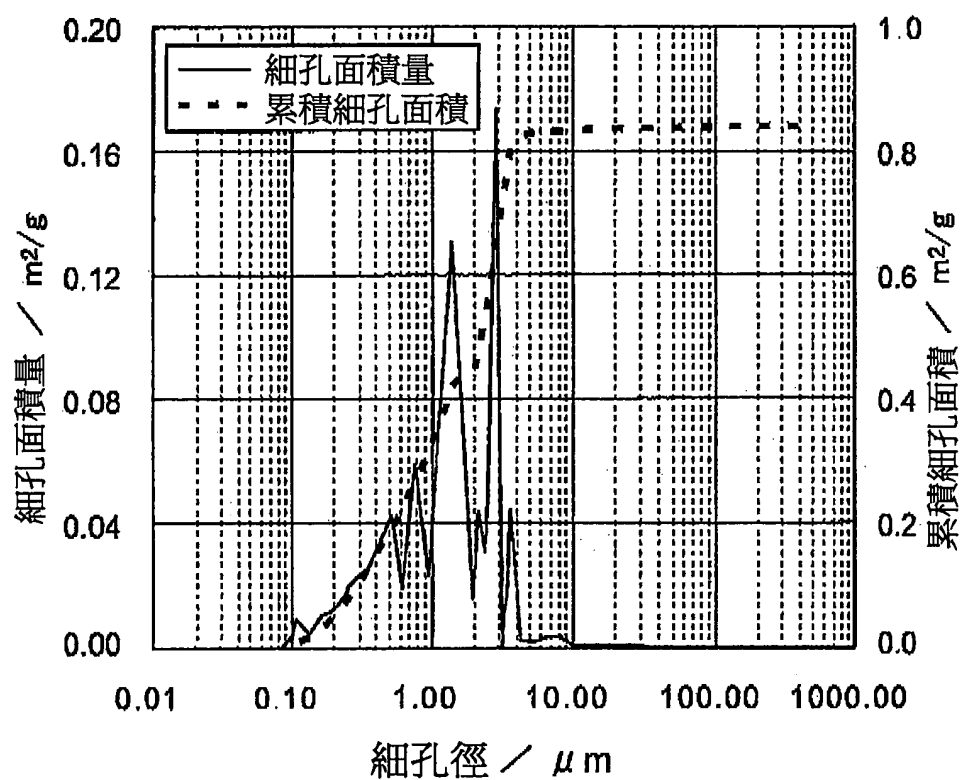


圖6

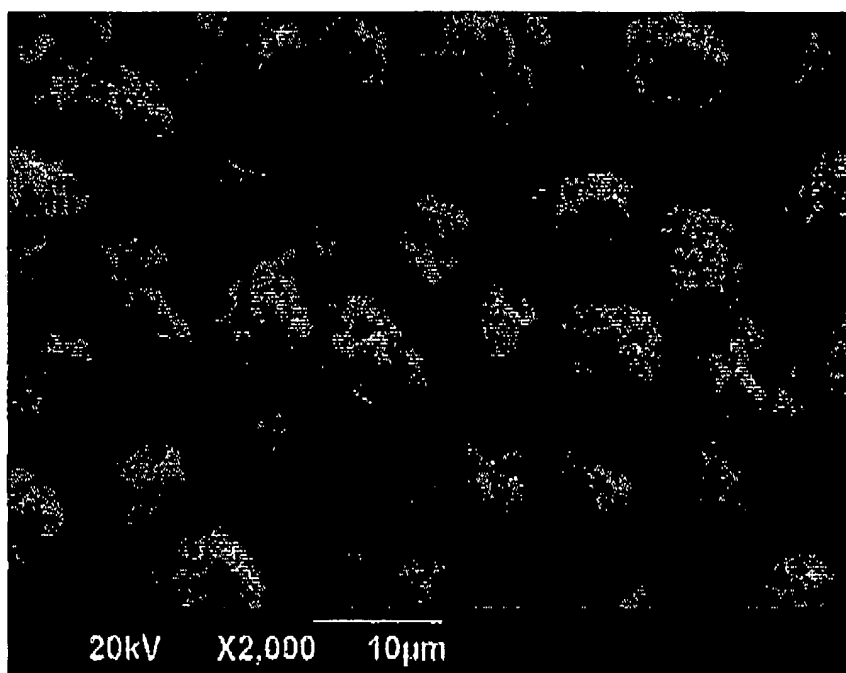


圖7

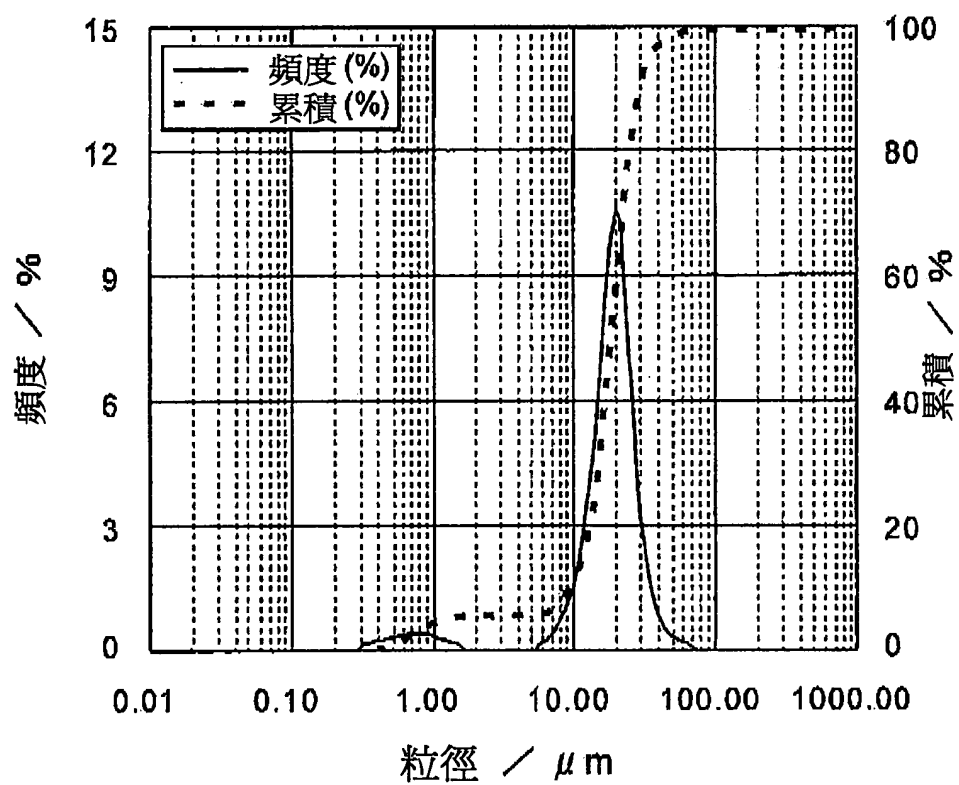


圖8

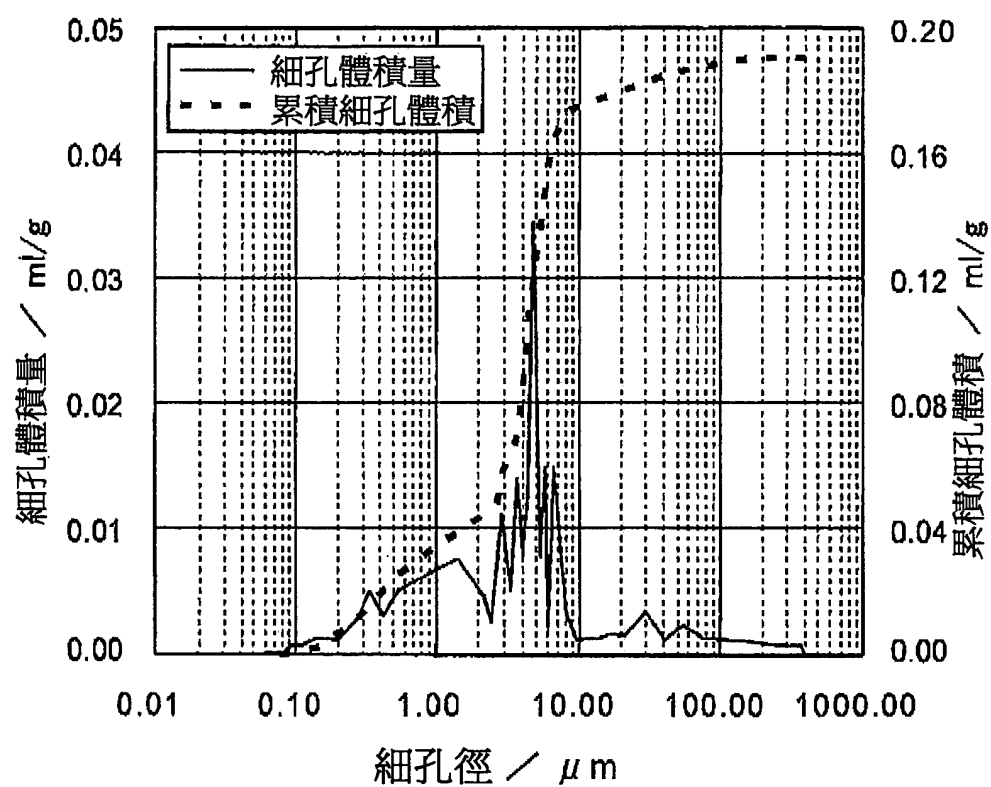
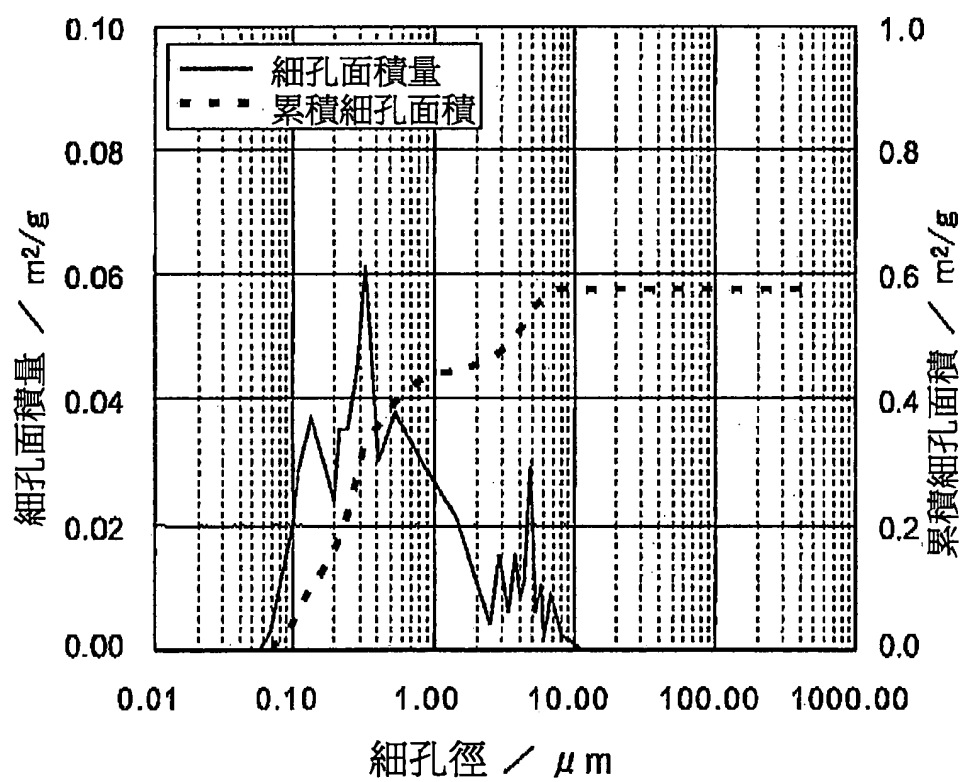


圖9



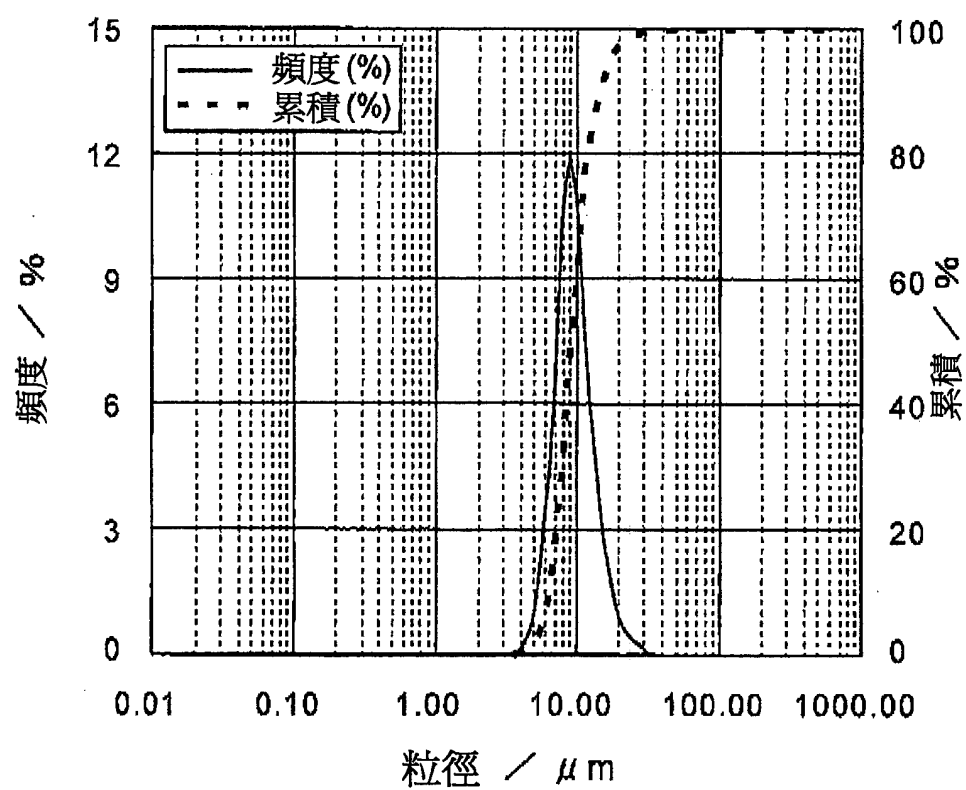


圖11

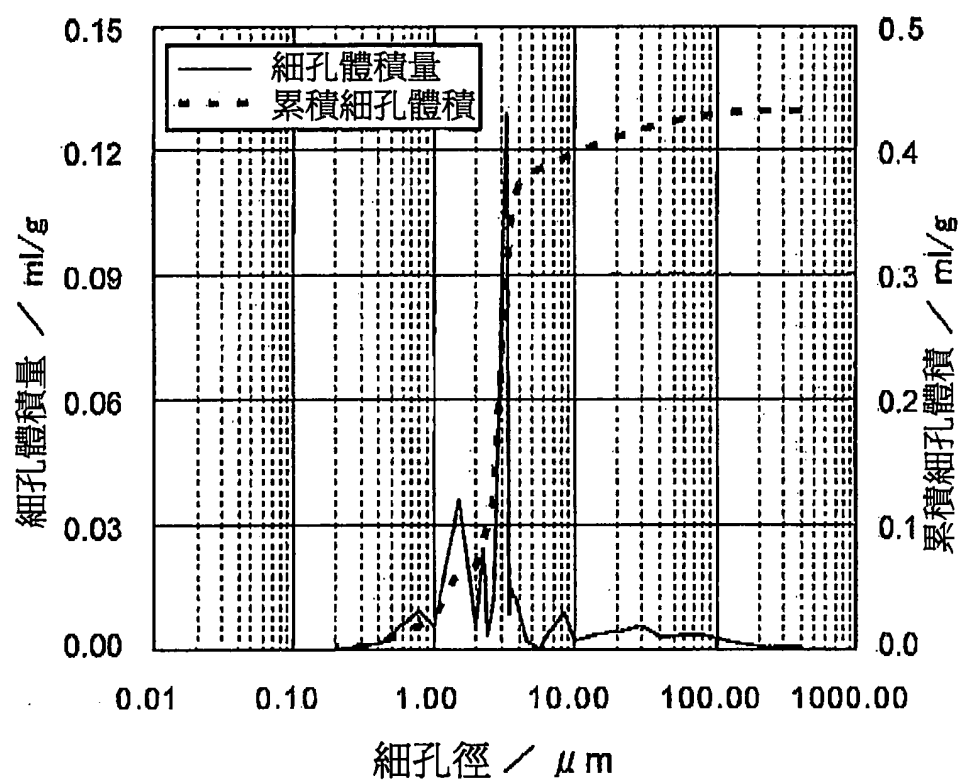


圖12

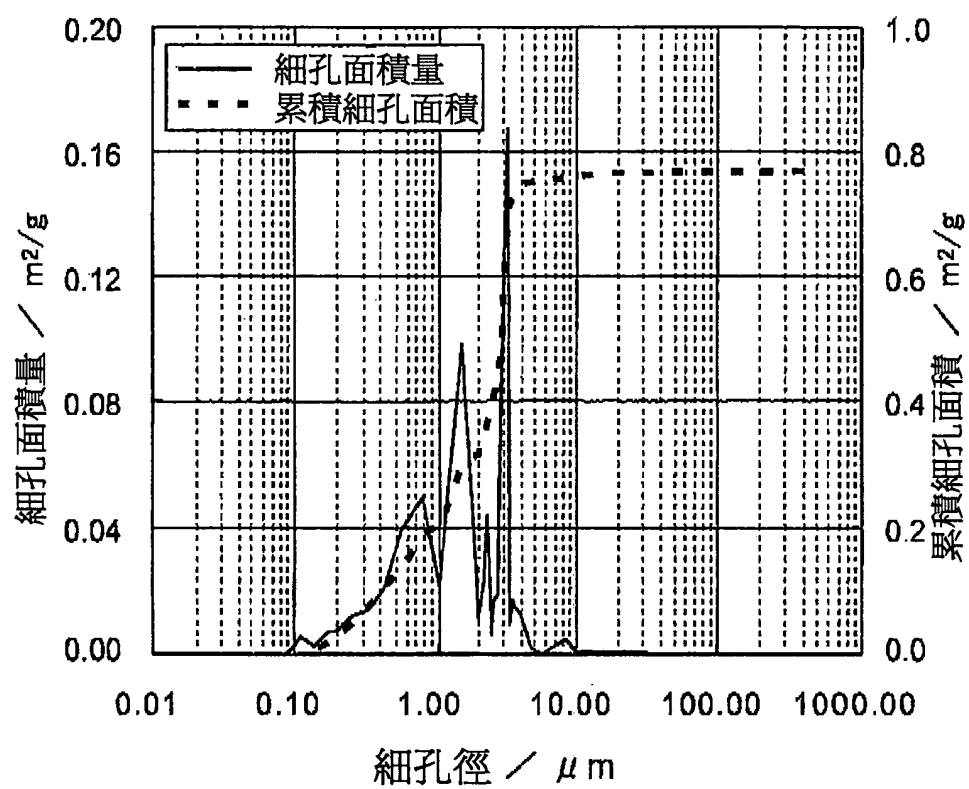


圖13

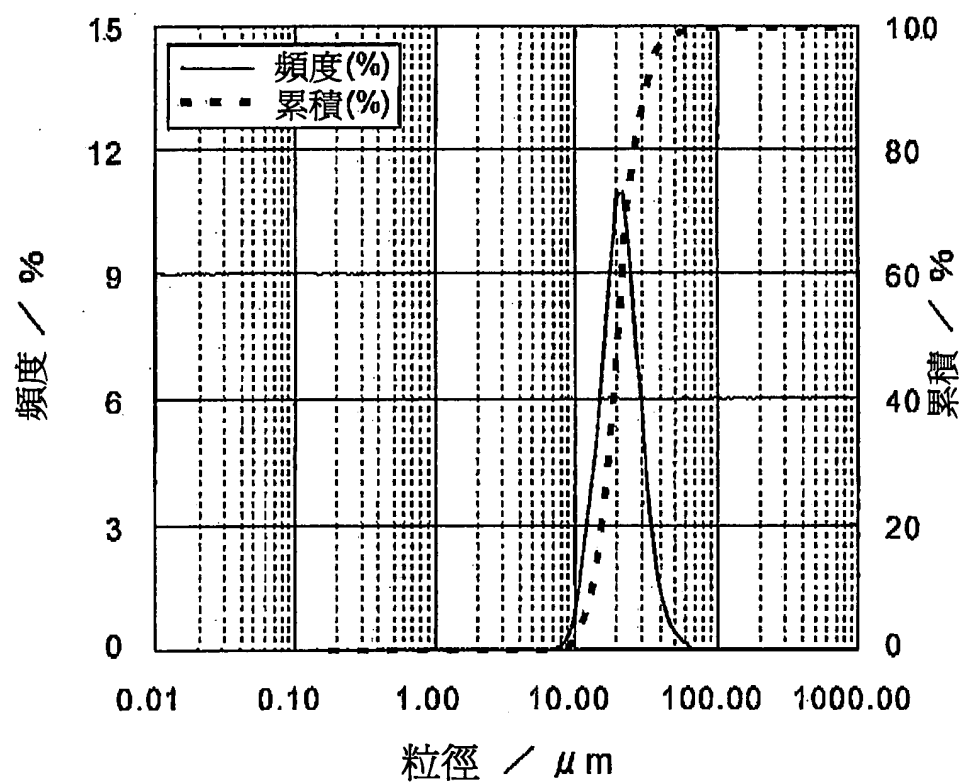


圖14

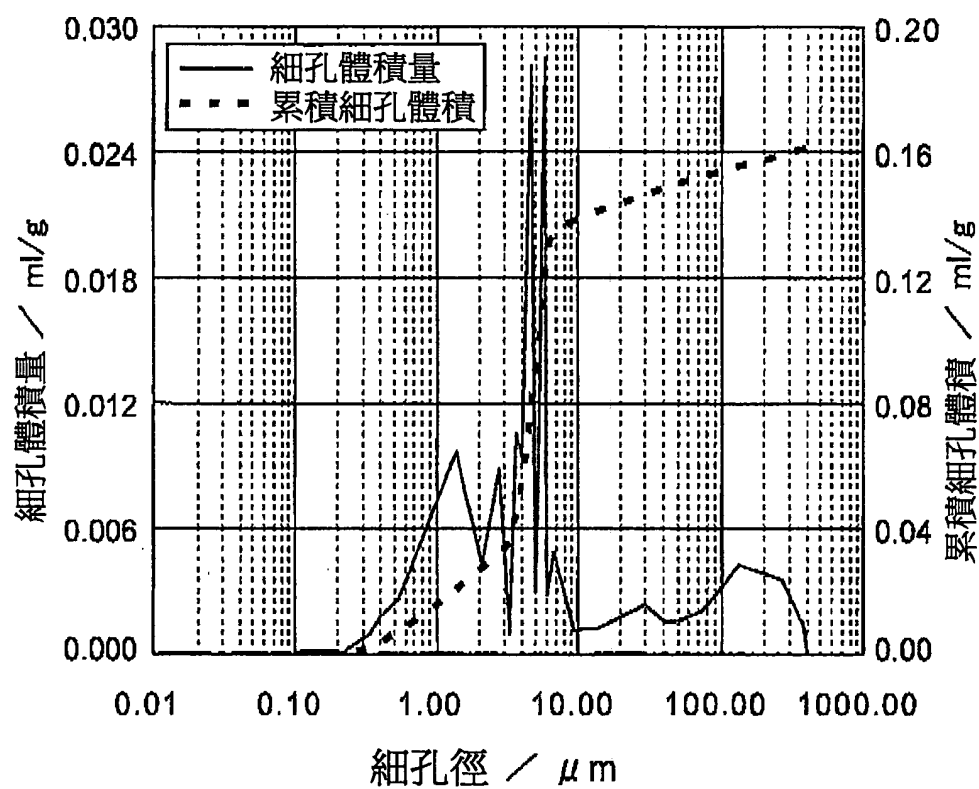


圖15

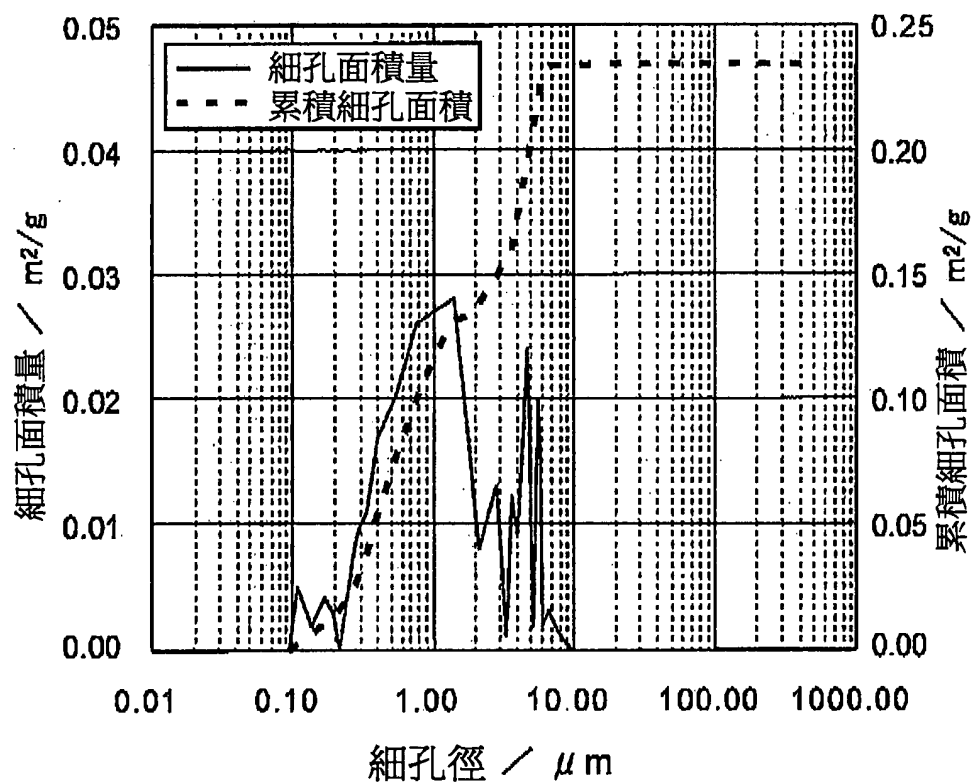


圖16

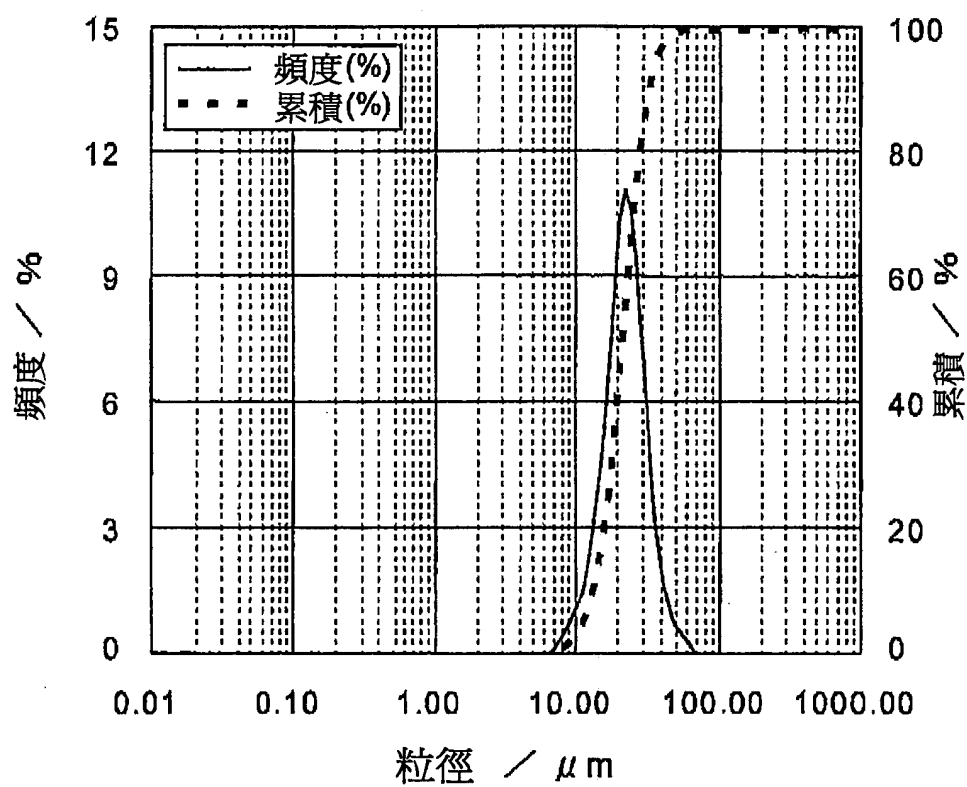


圖17

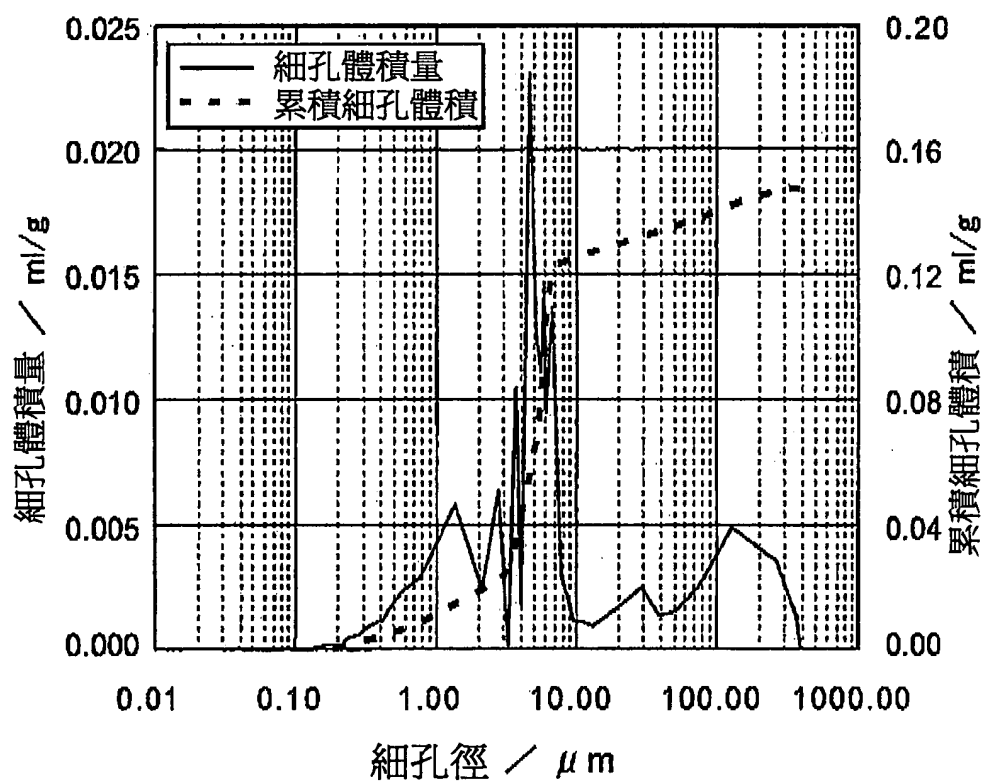


圖18

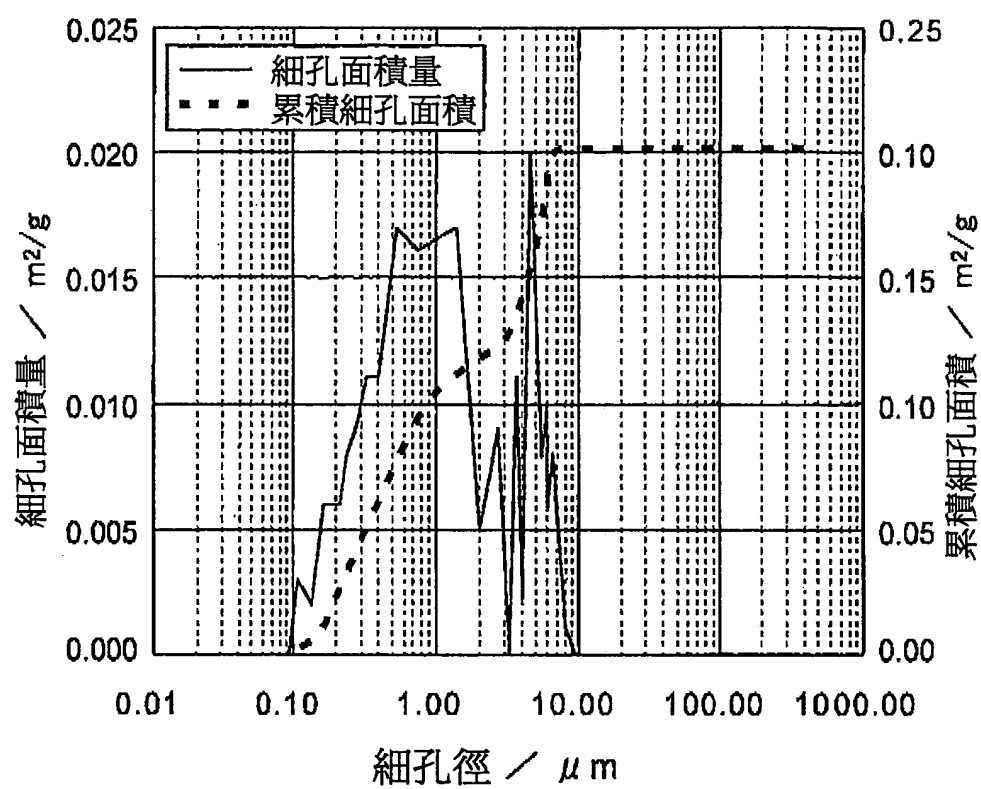


圖19

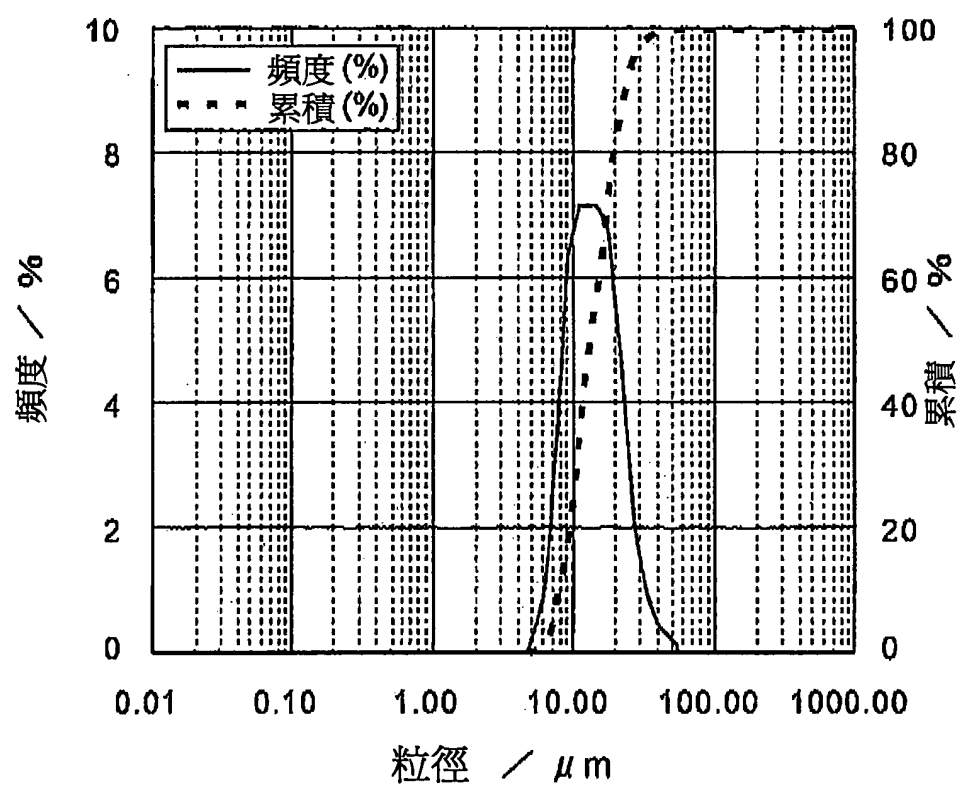


圖20

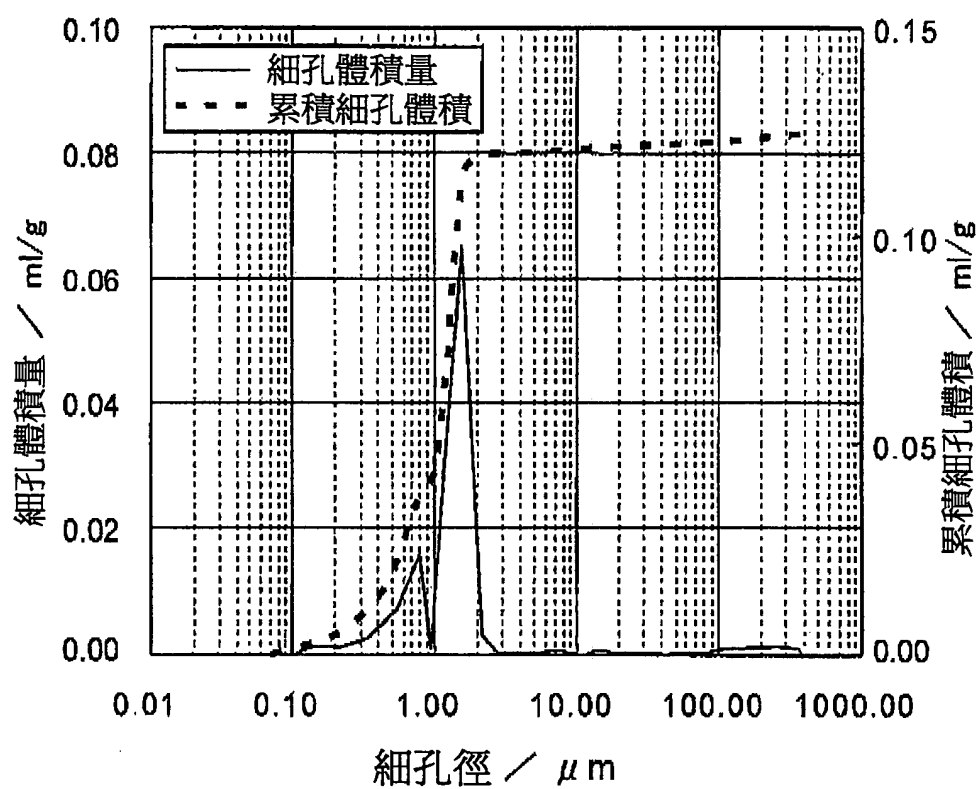


圖21

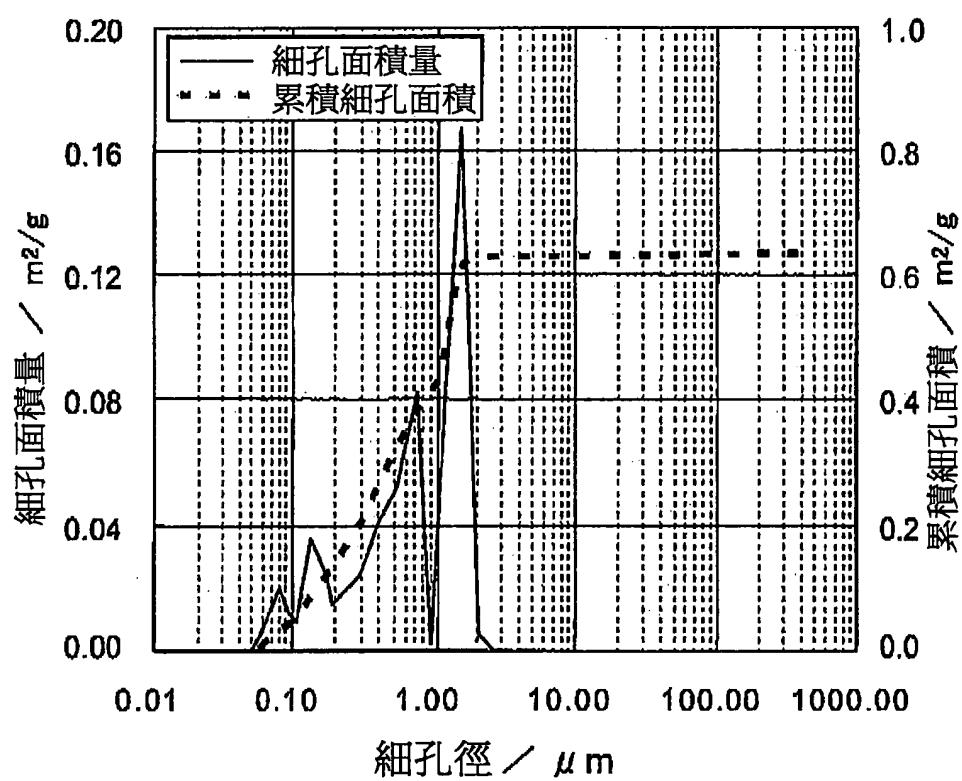


圖22

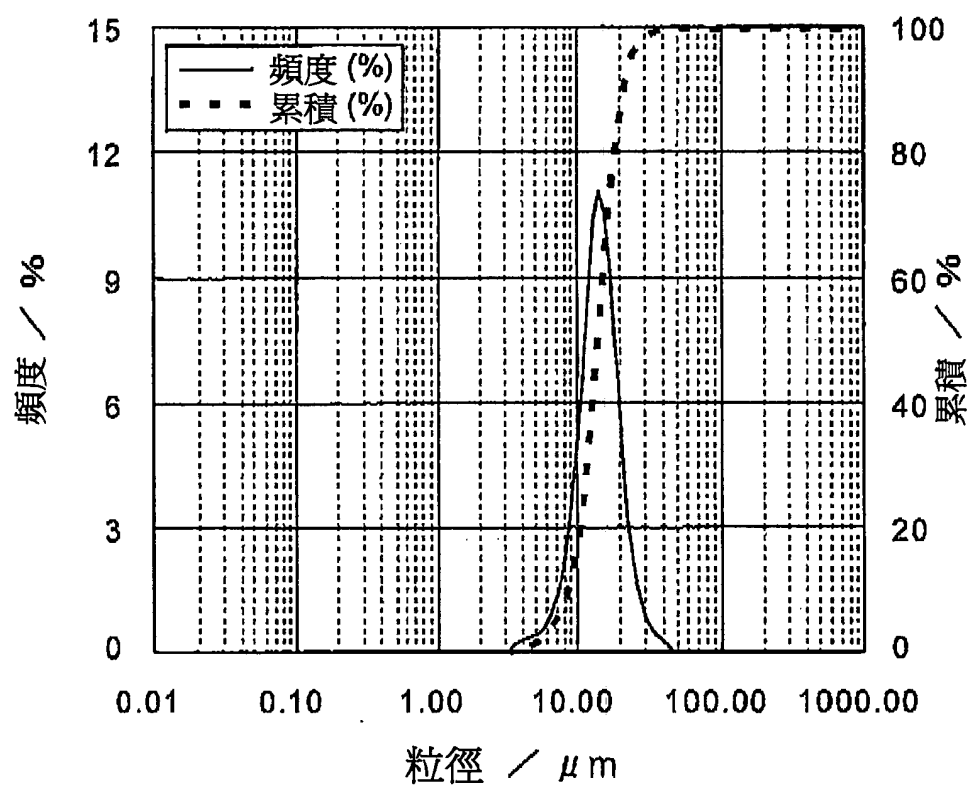
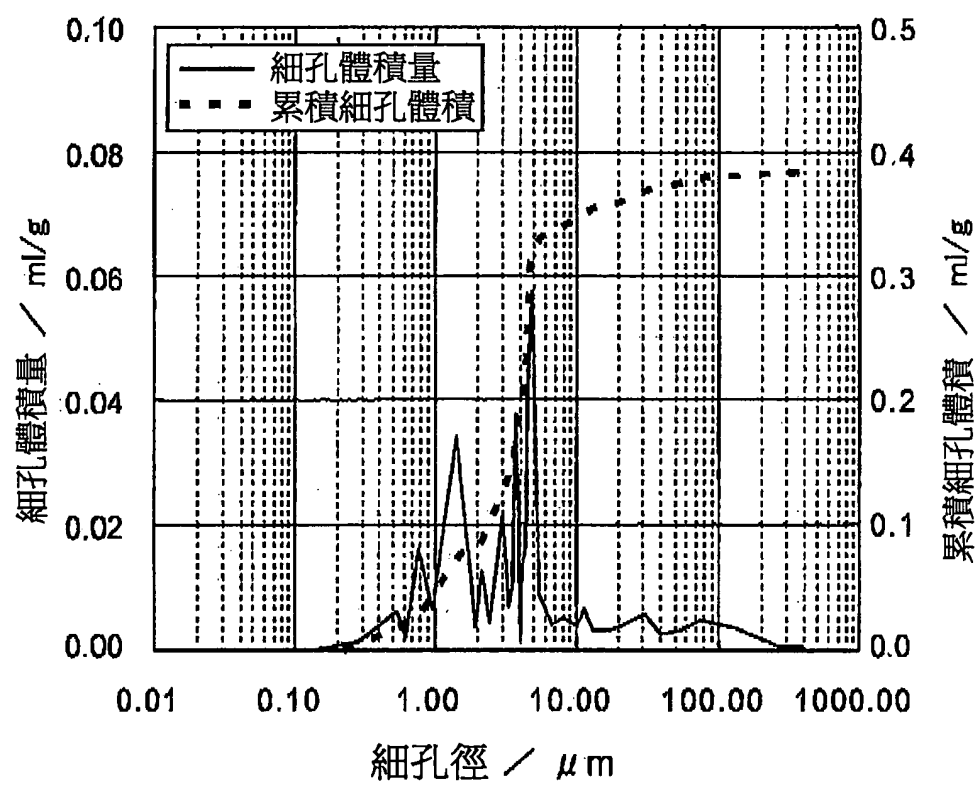


圖23



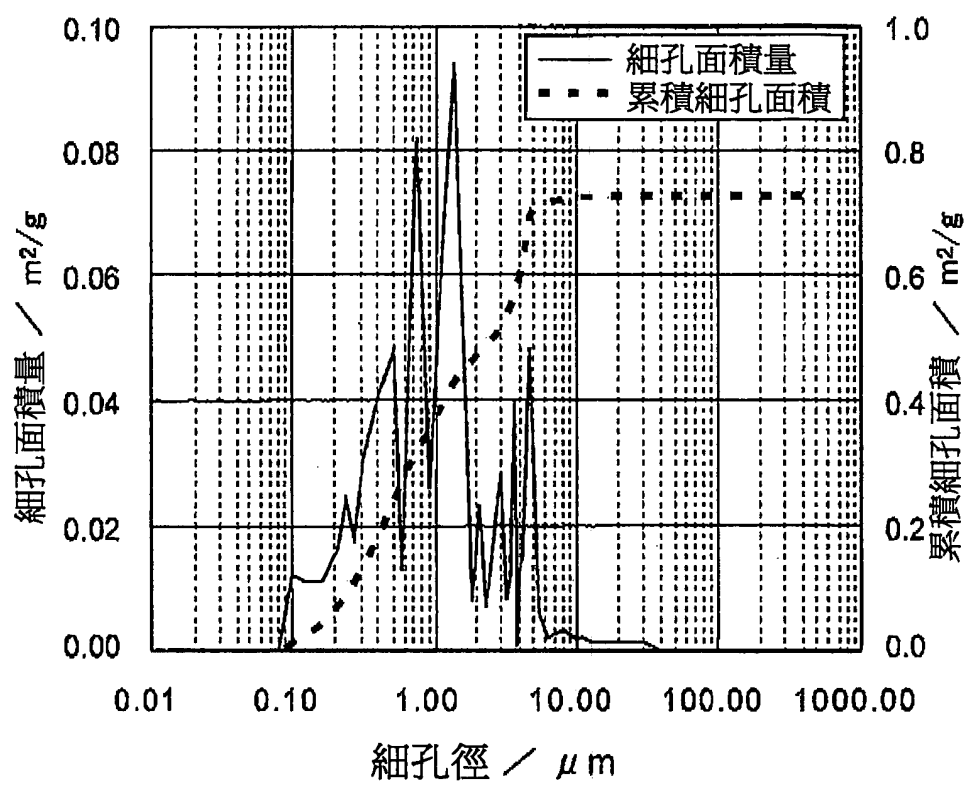


圖25

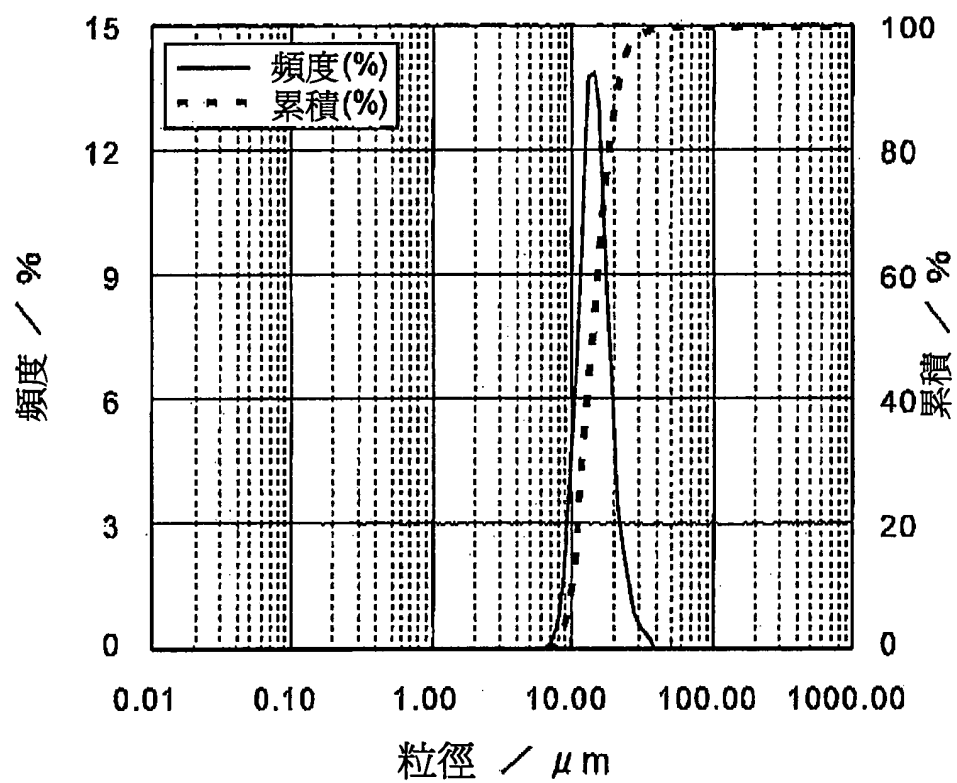


圖26

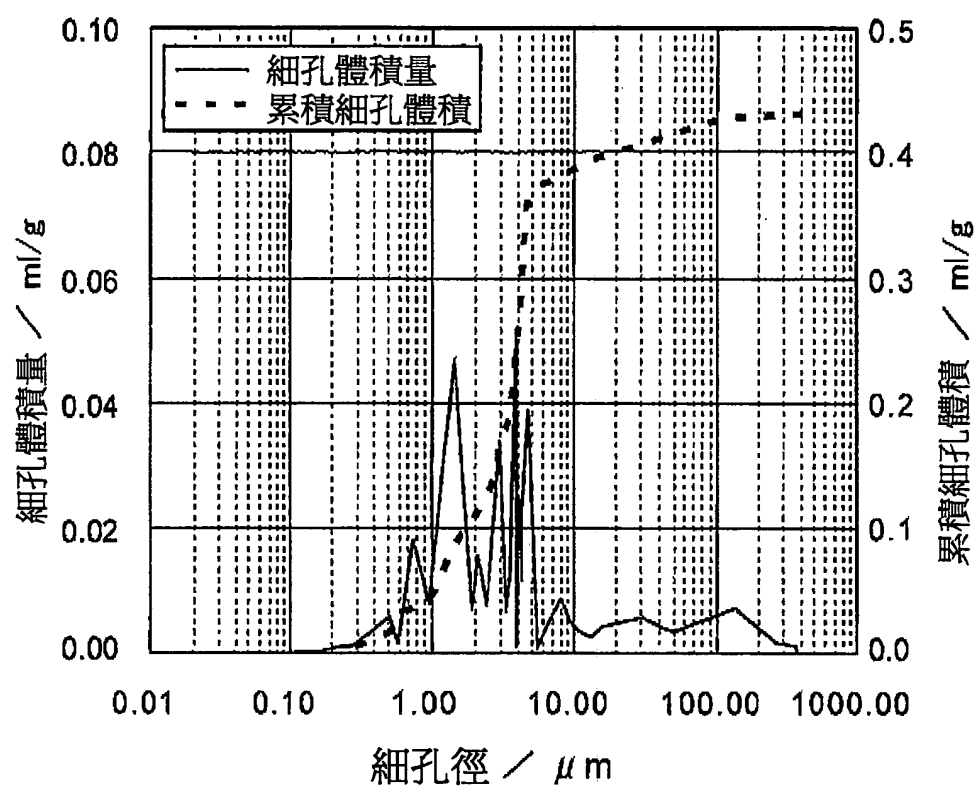


圖27

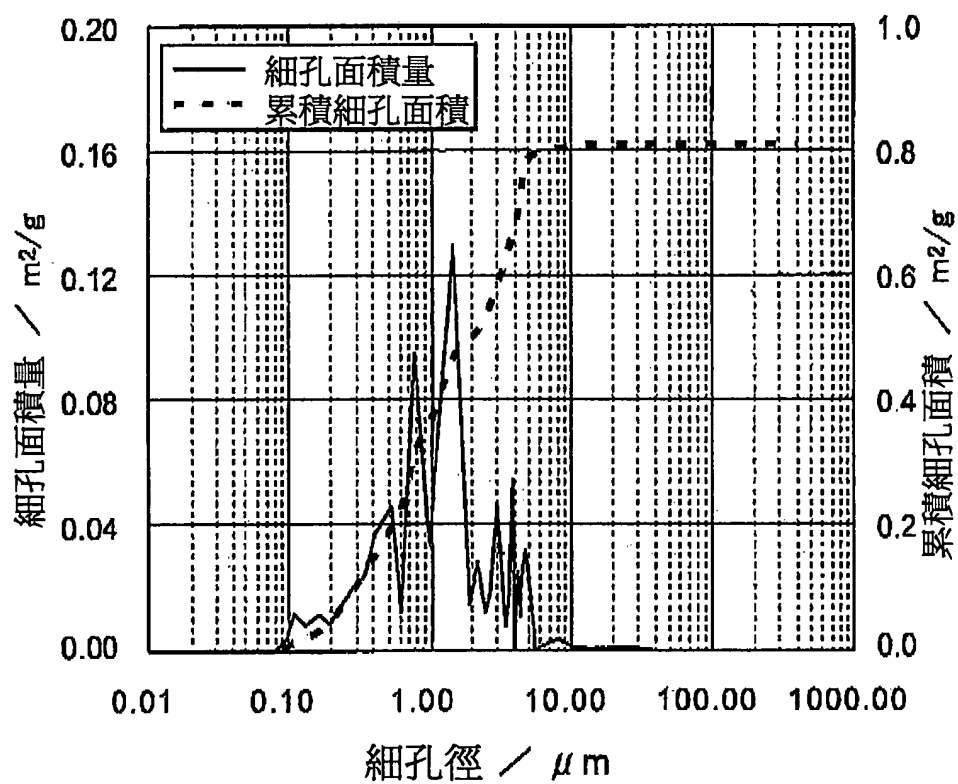


圖28

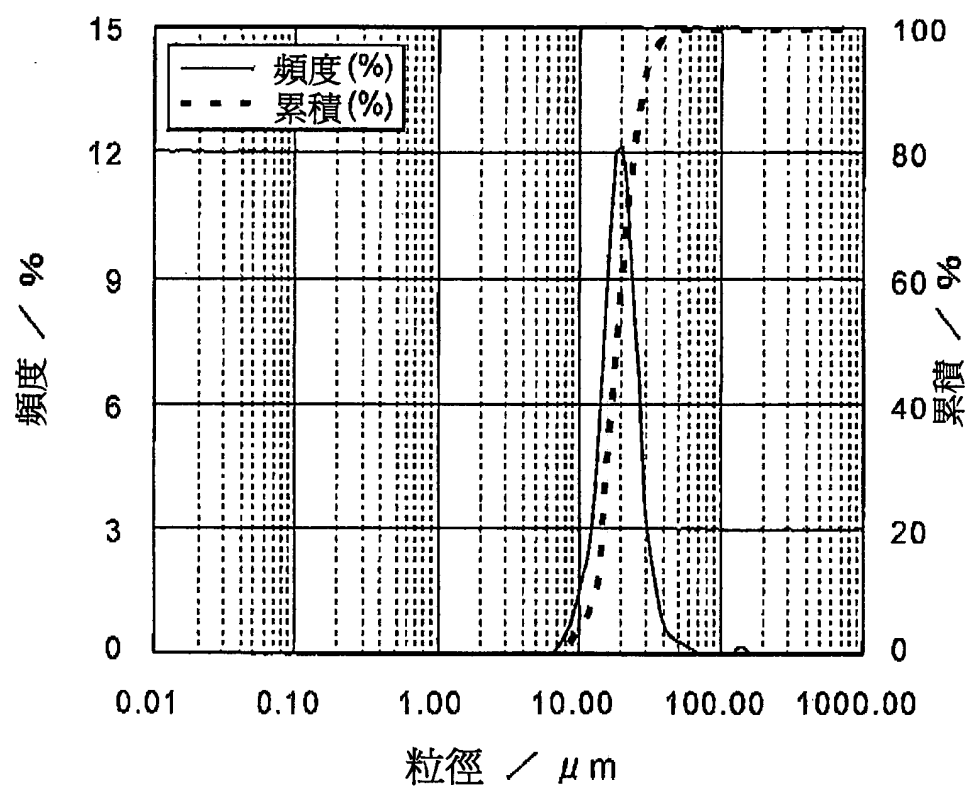


圖29

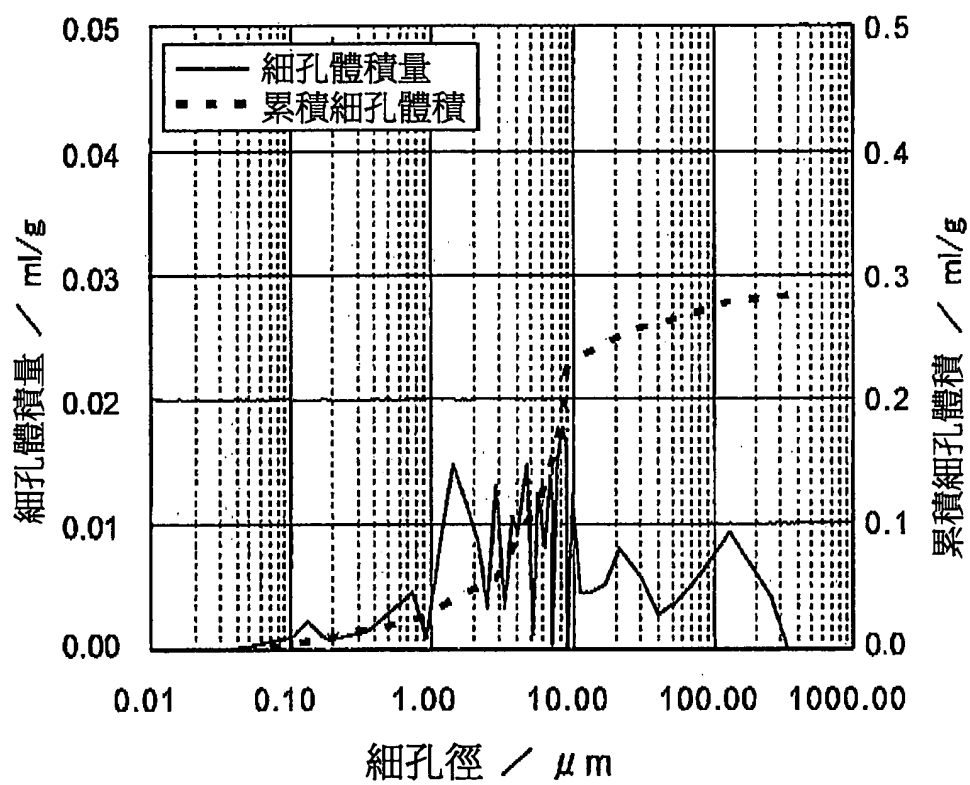


圖30

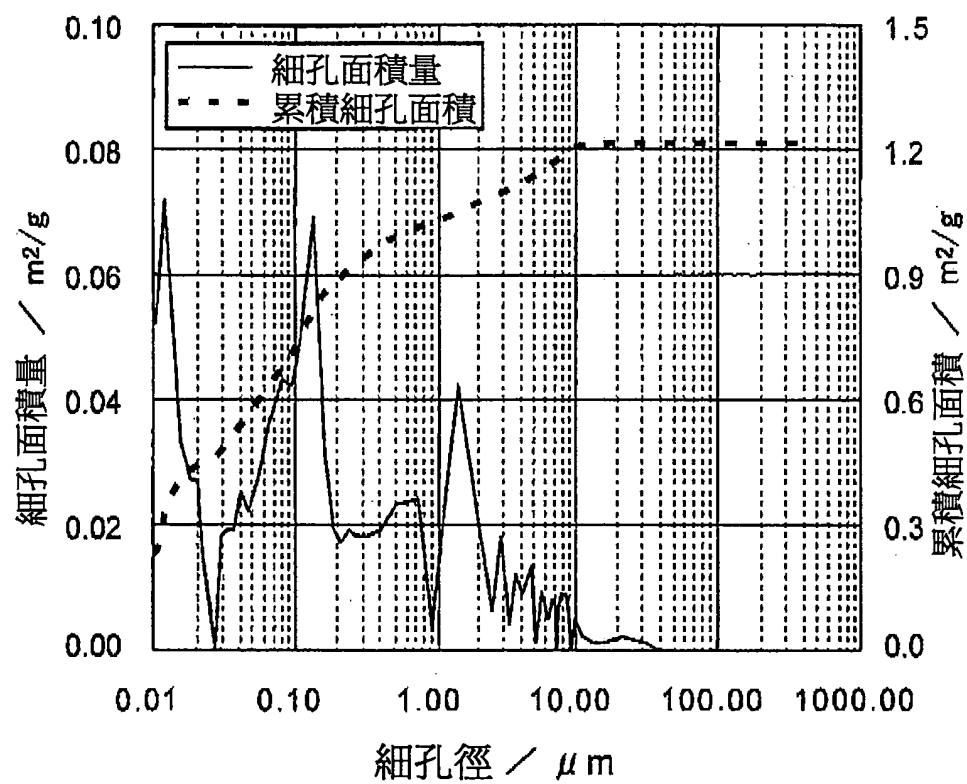


圖31

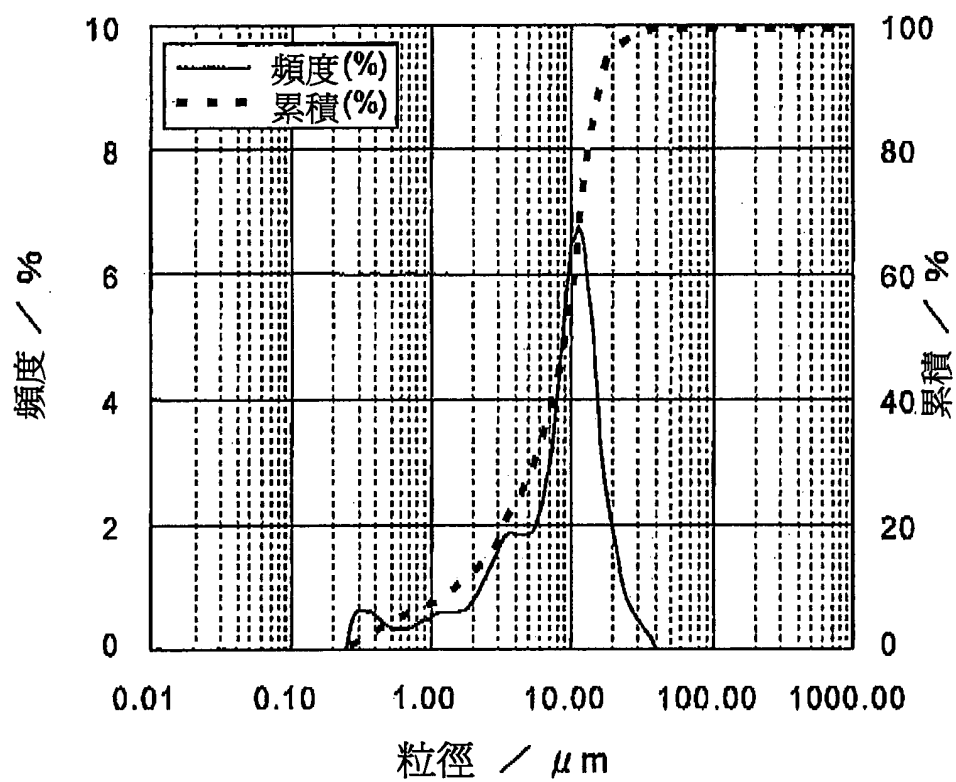


圖32

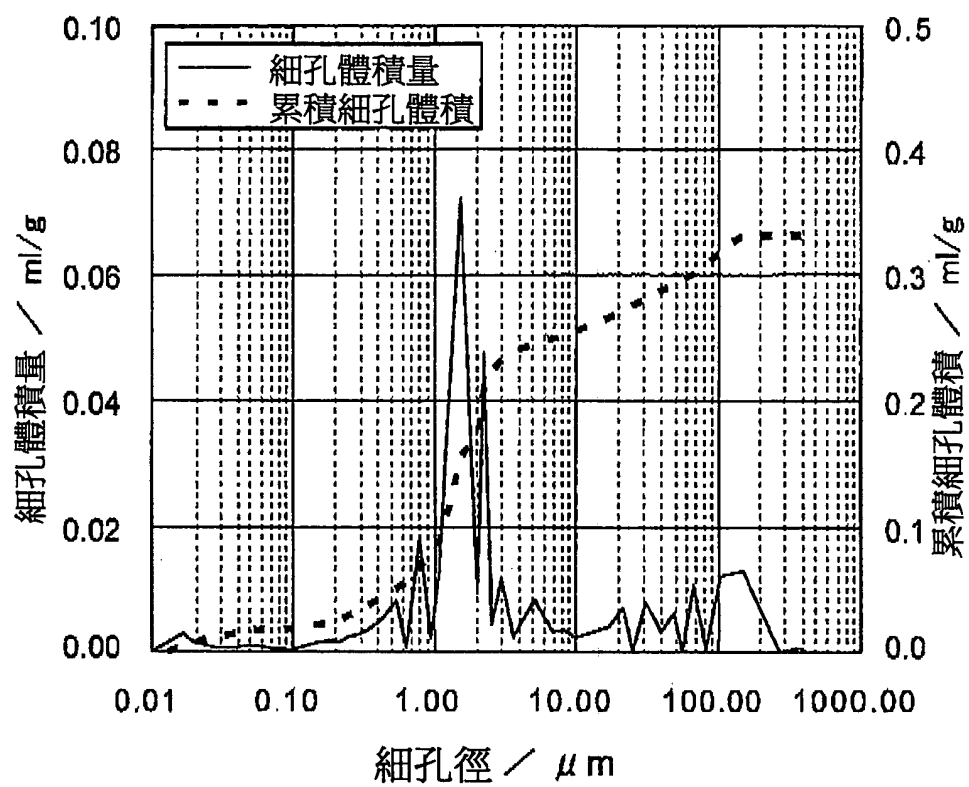


圖33

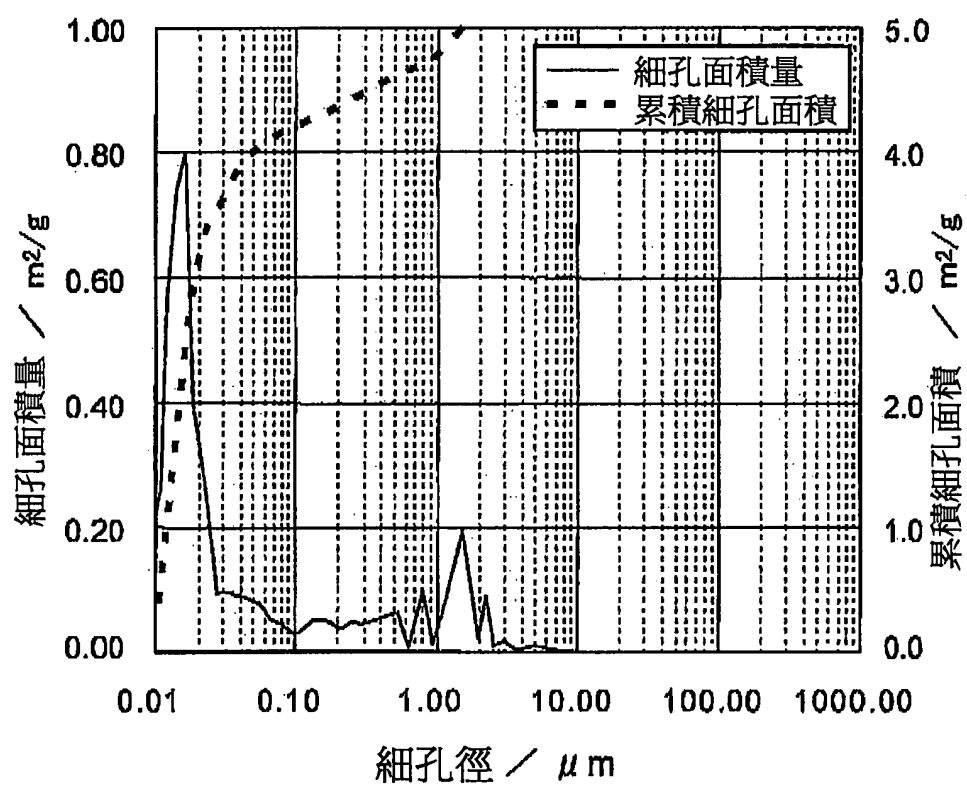


圖34

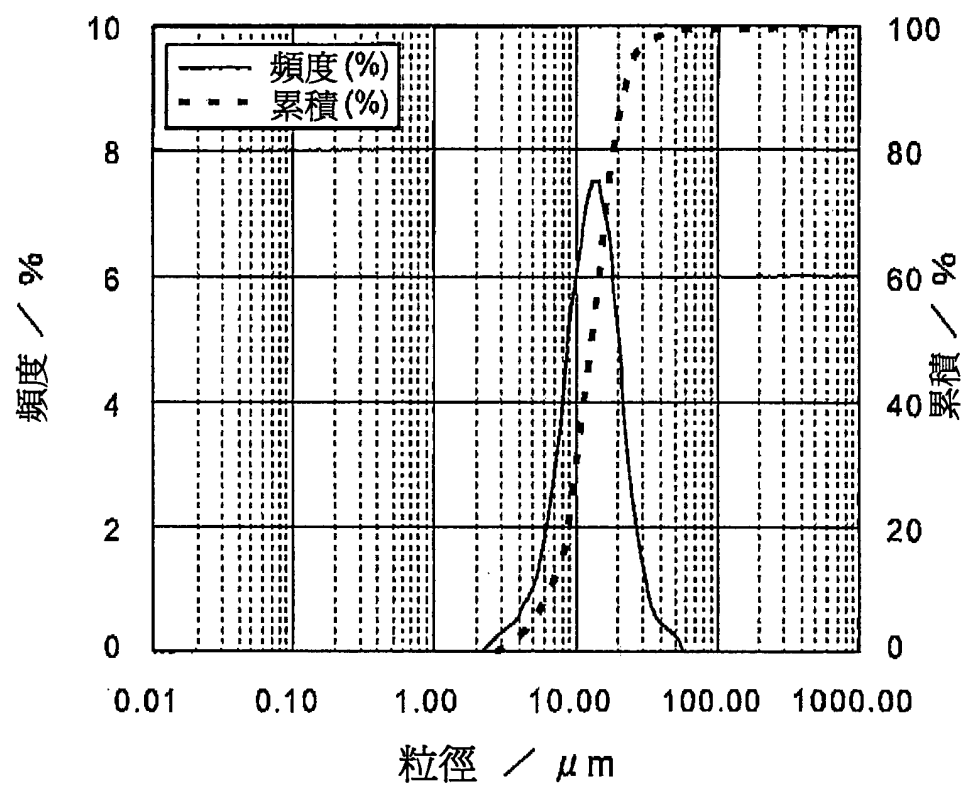


圖35

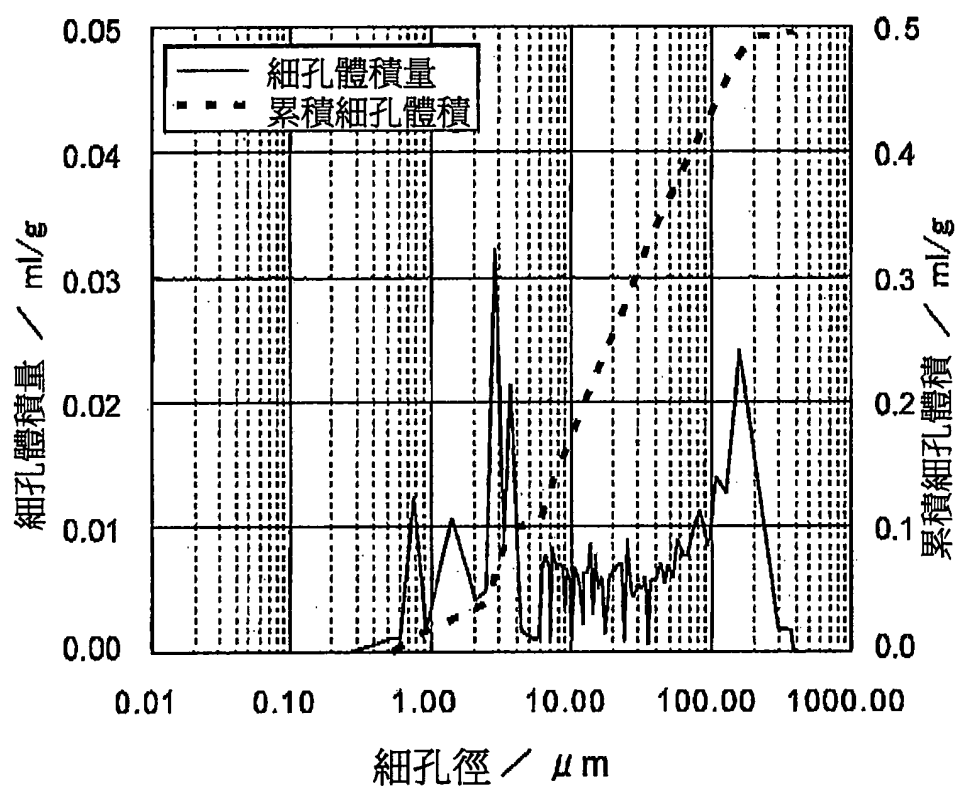


圖36

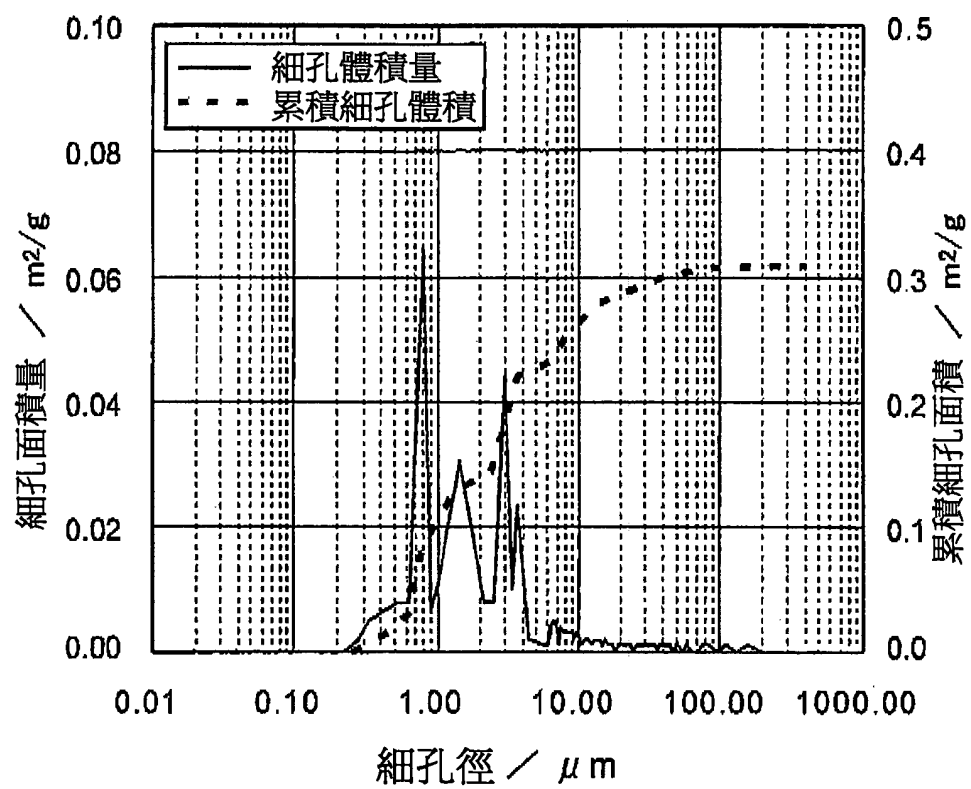


圖37

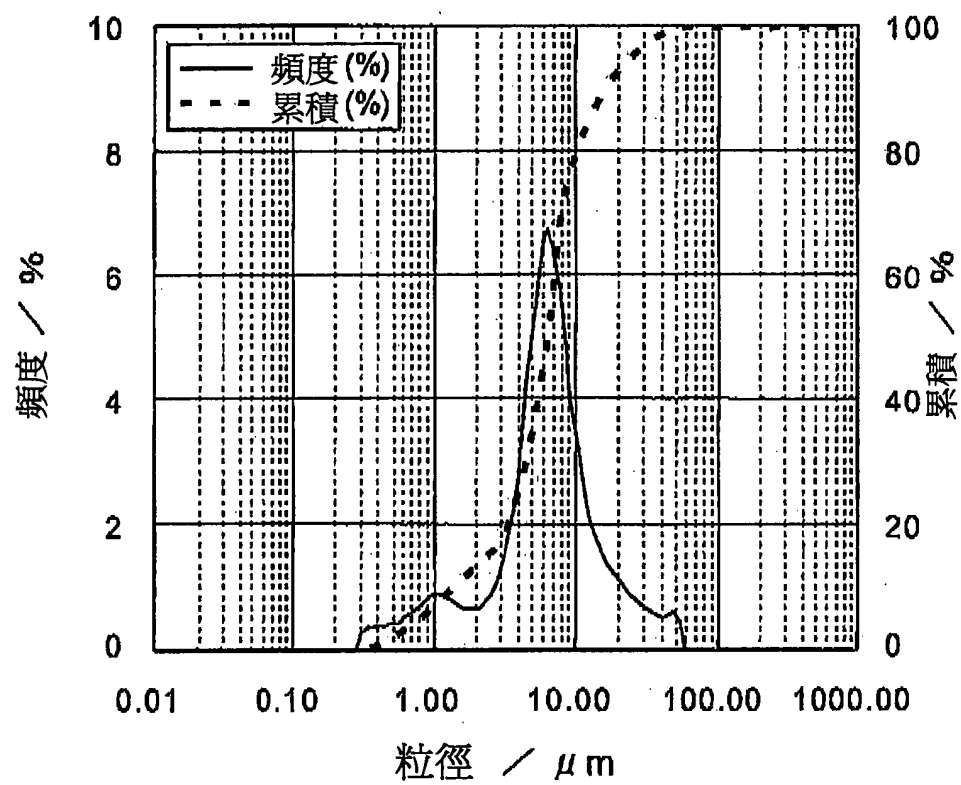


圖38

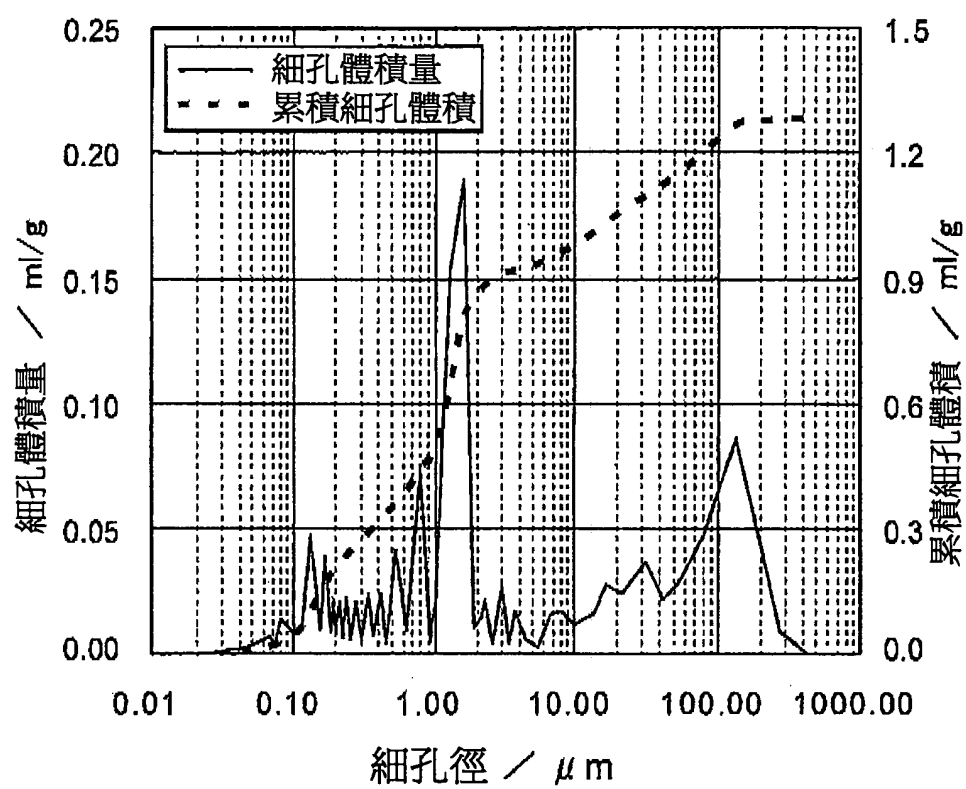


圖39

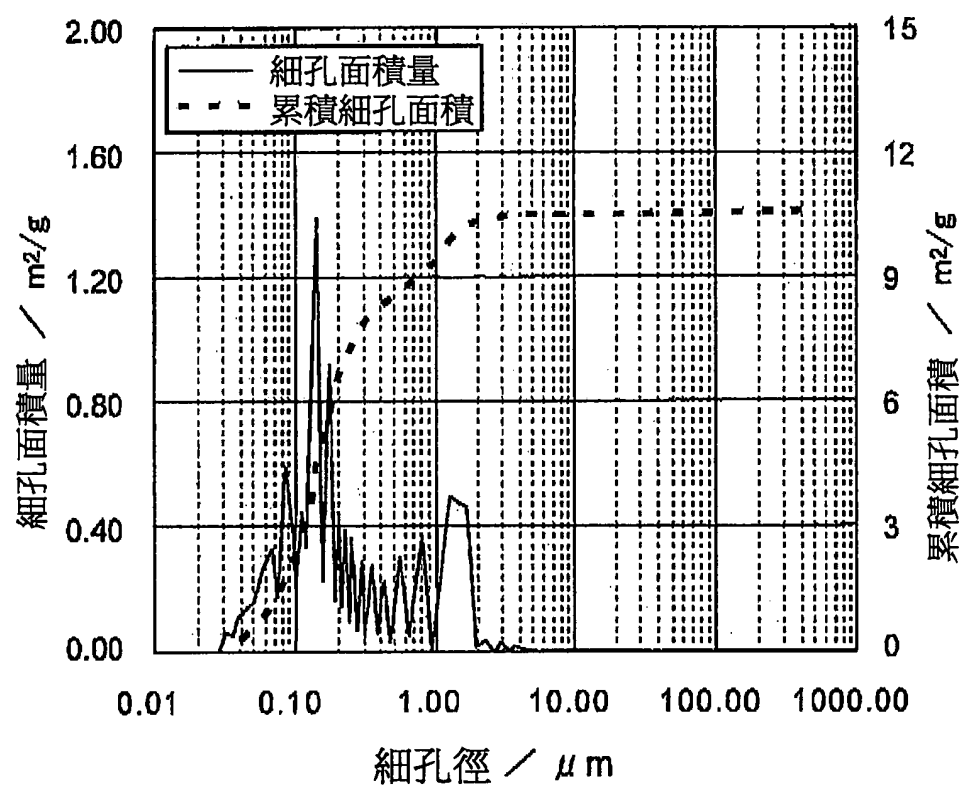


圖40

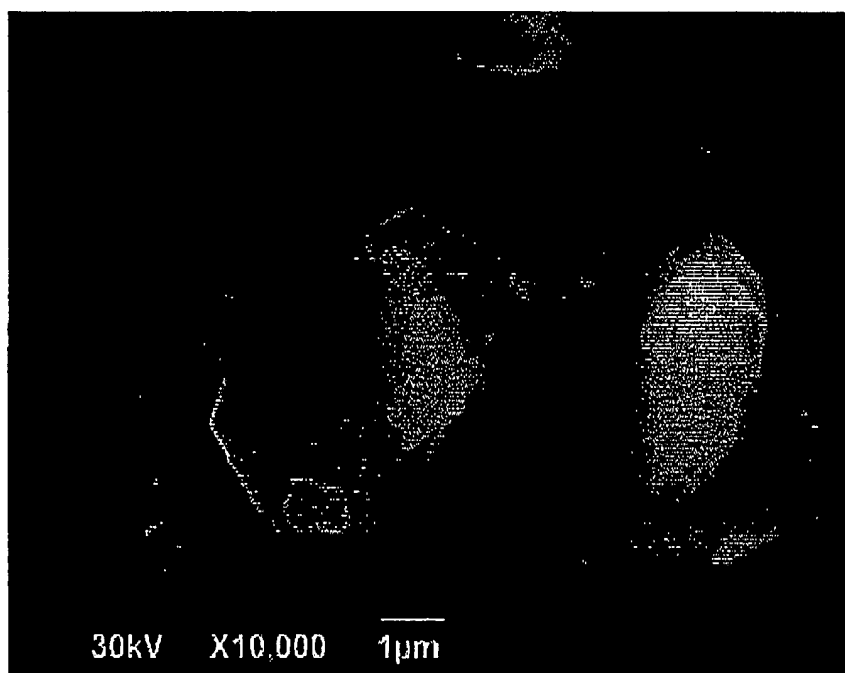


圖41

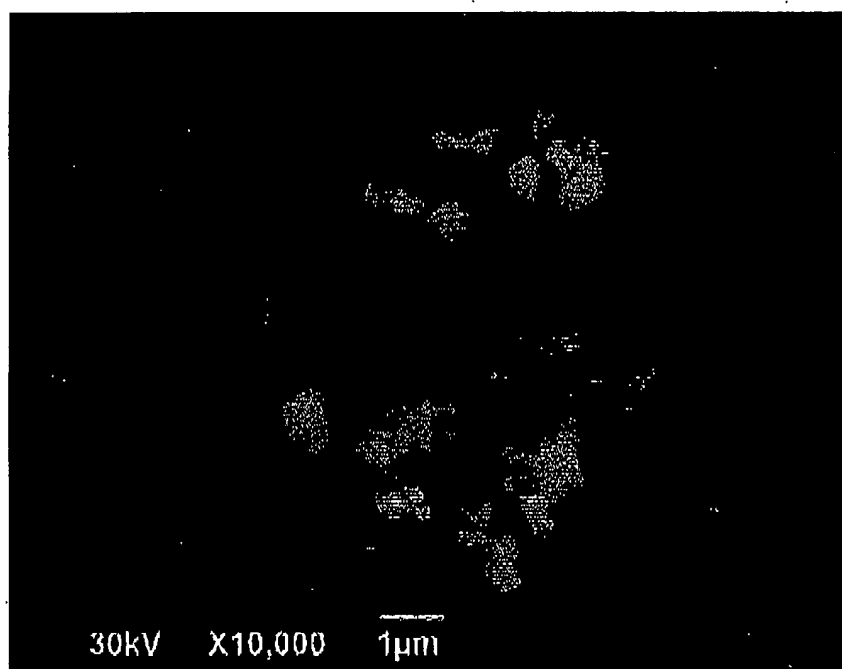


圖42

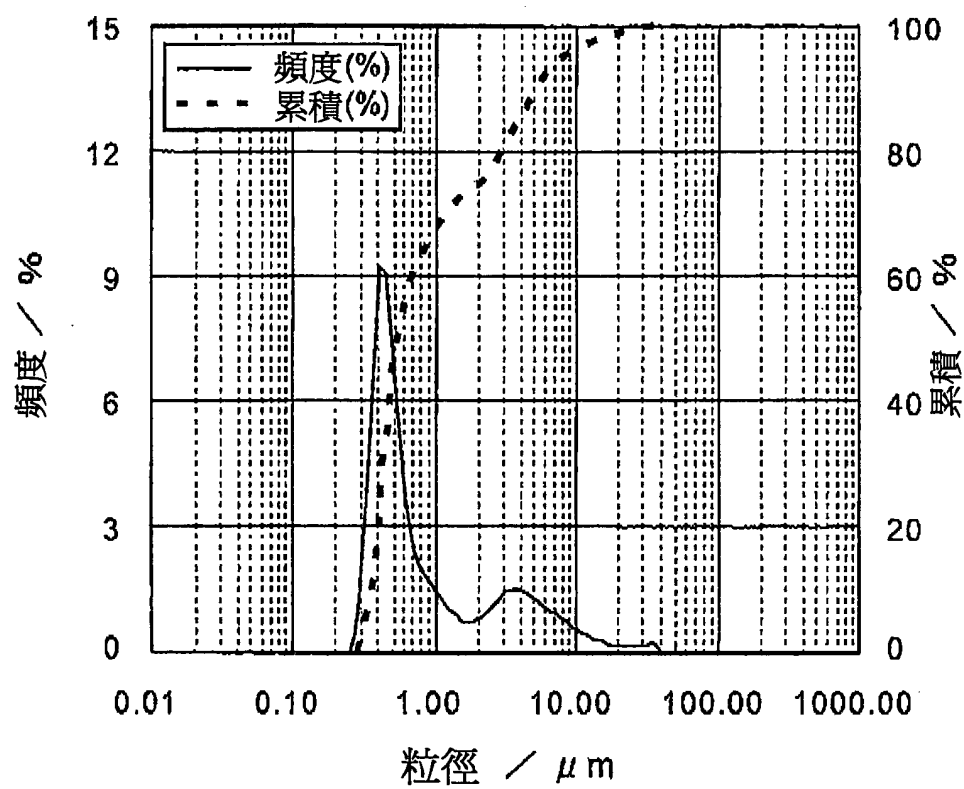


圖43

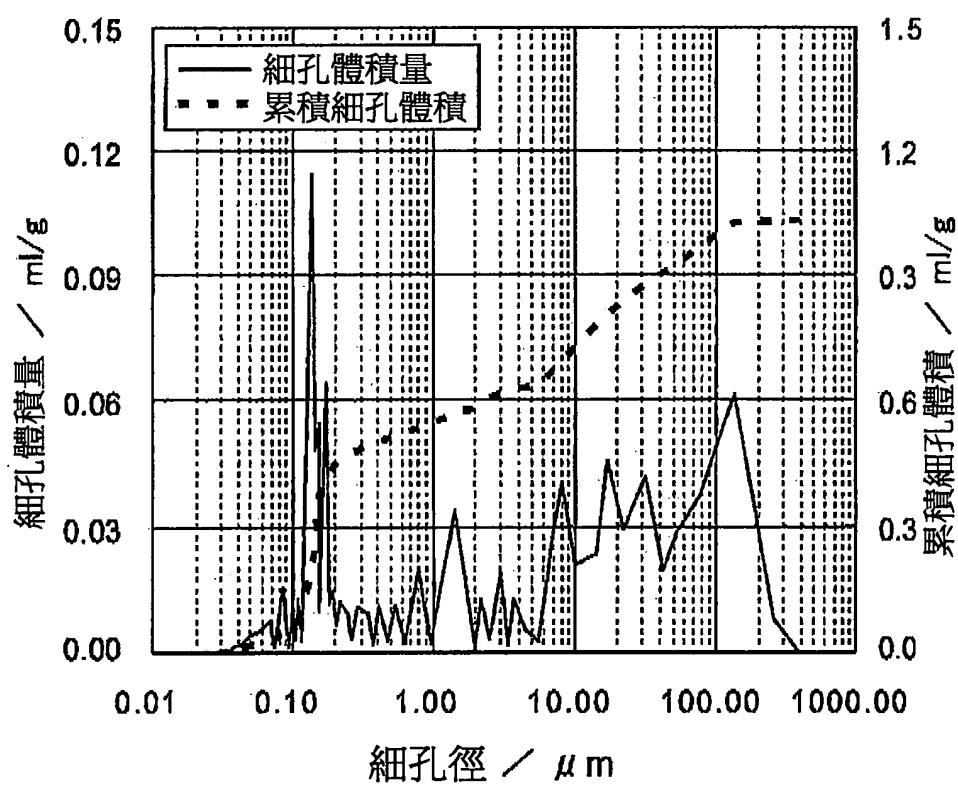


圖44

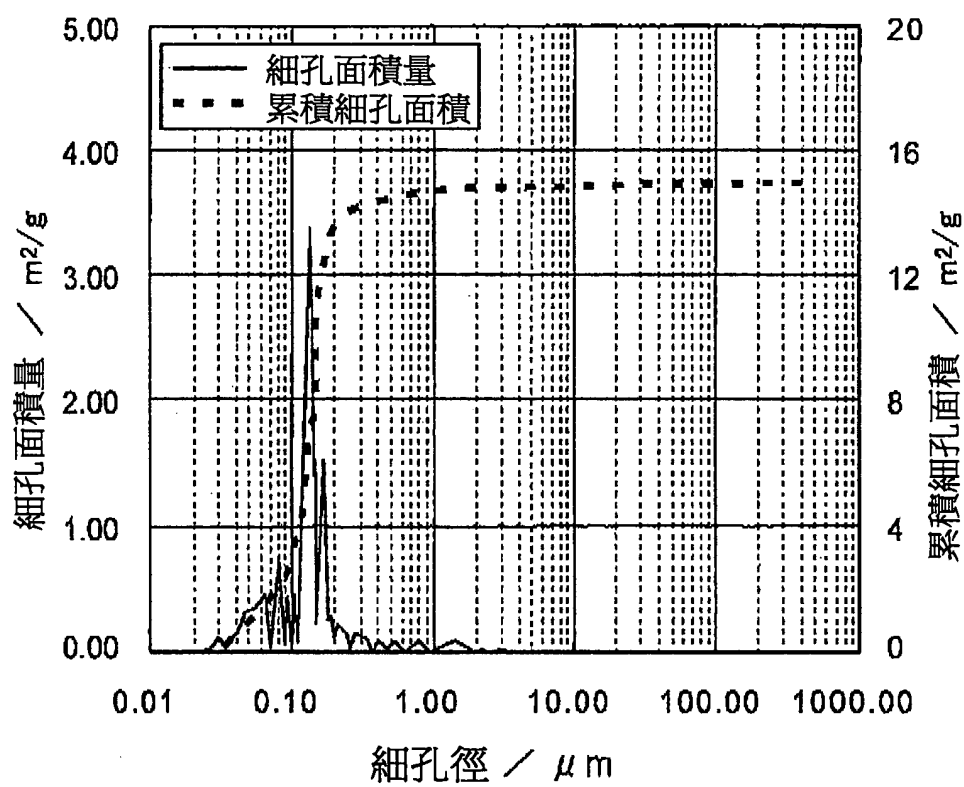


圖45

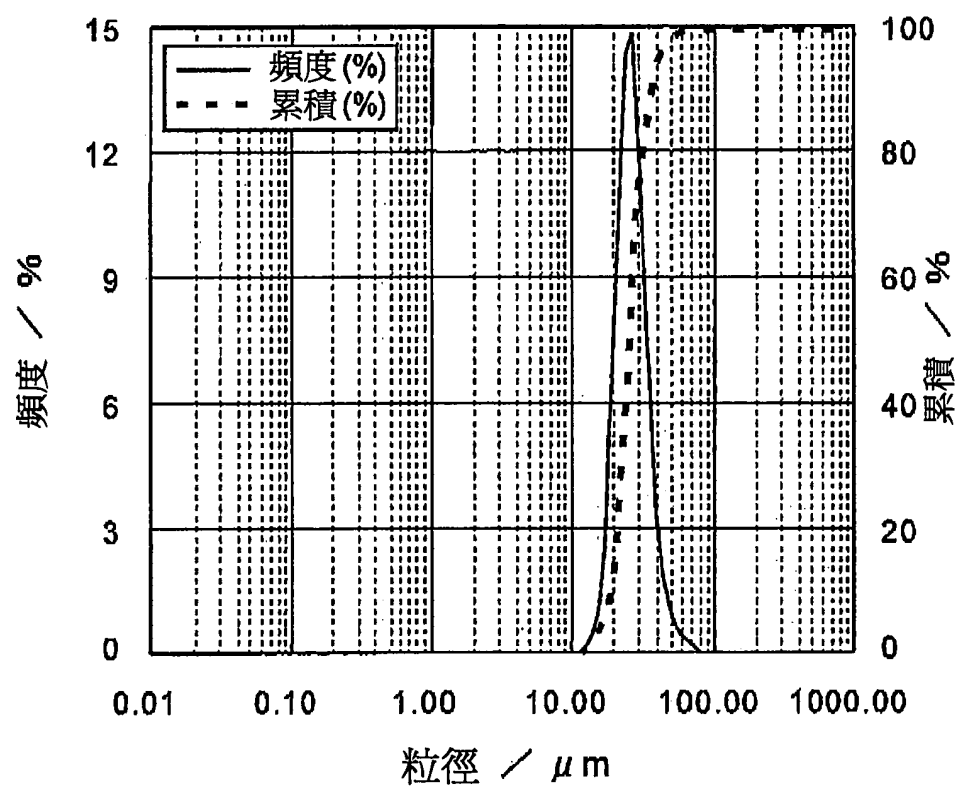


圖46

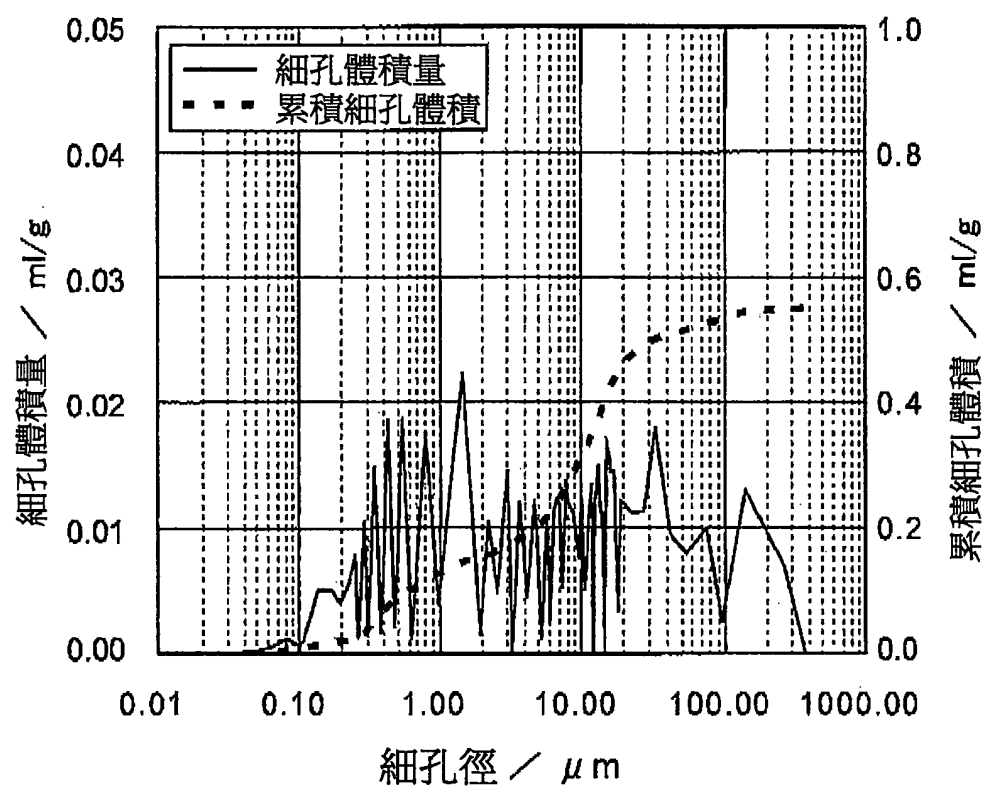


圖47

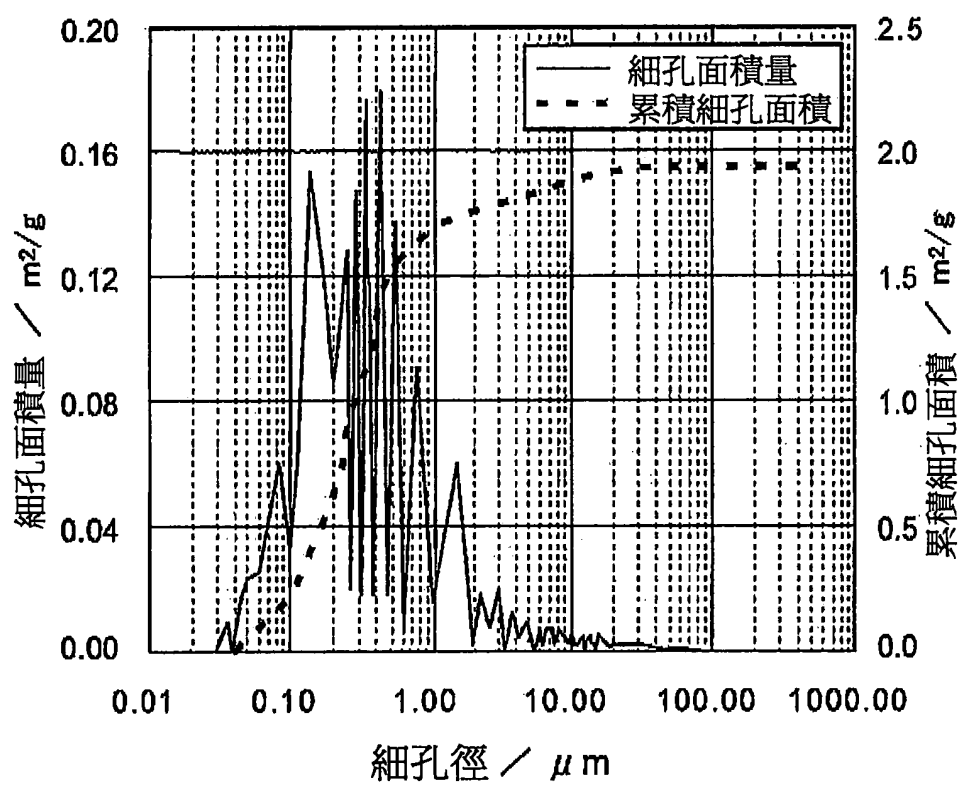


圖48

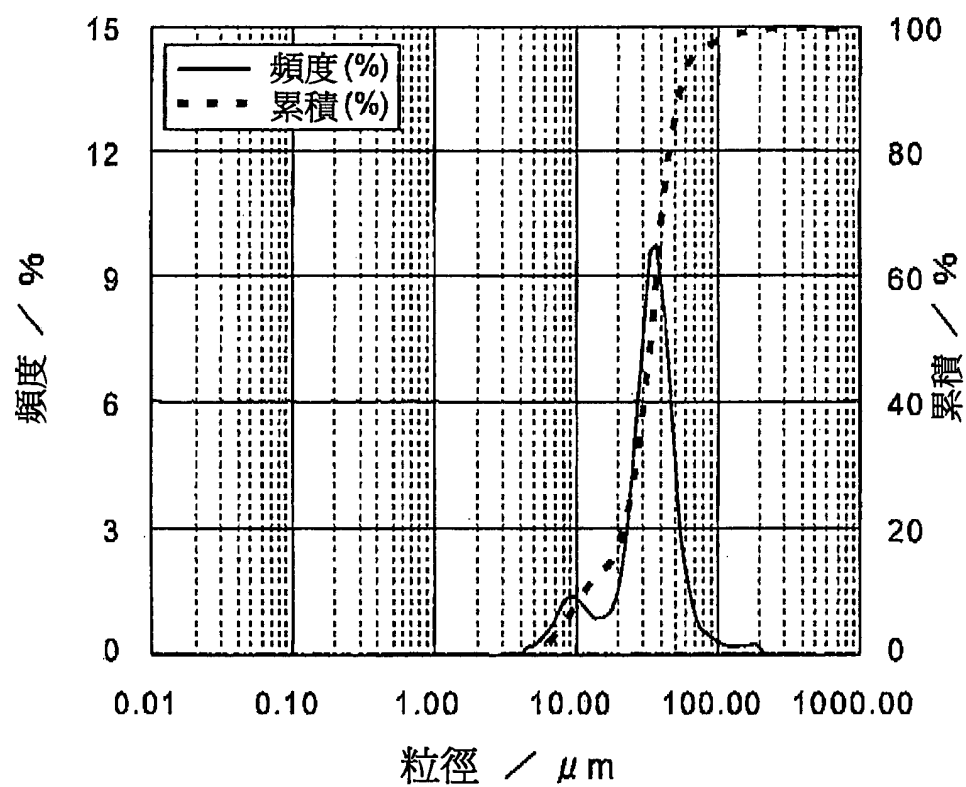


圖49

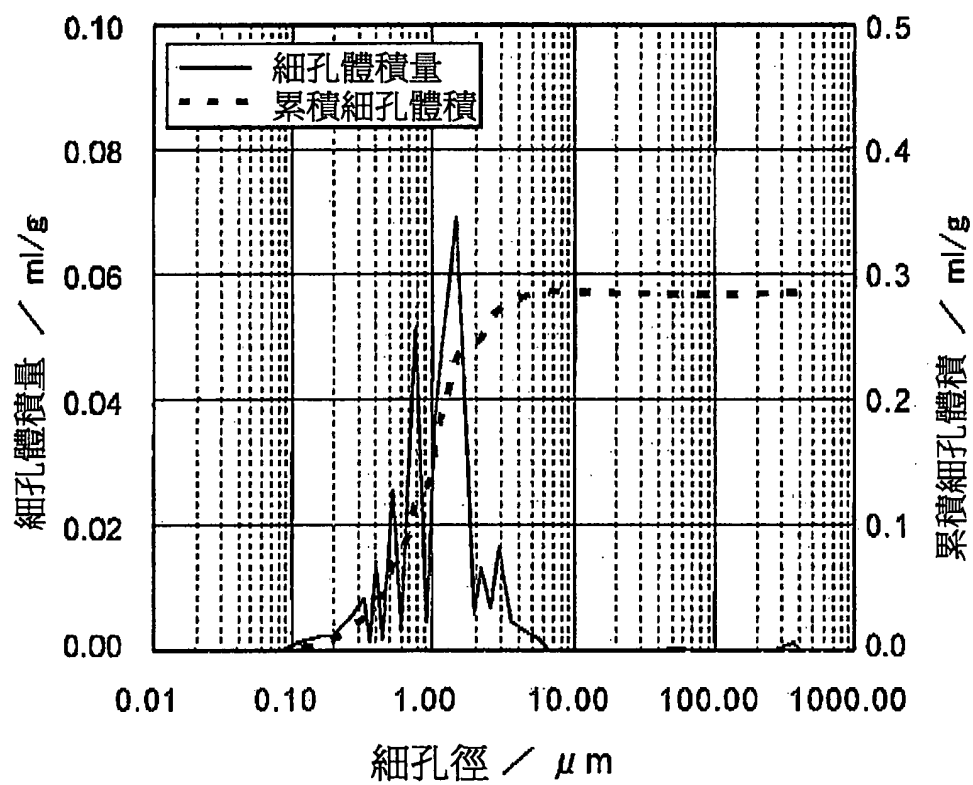


圖50

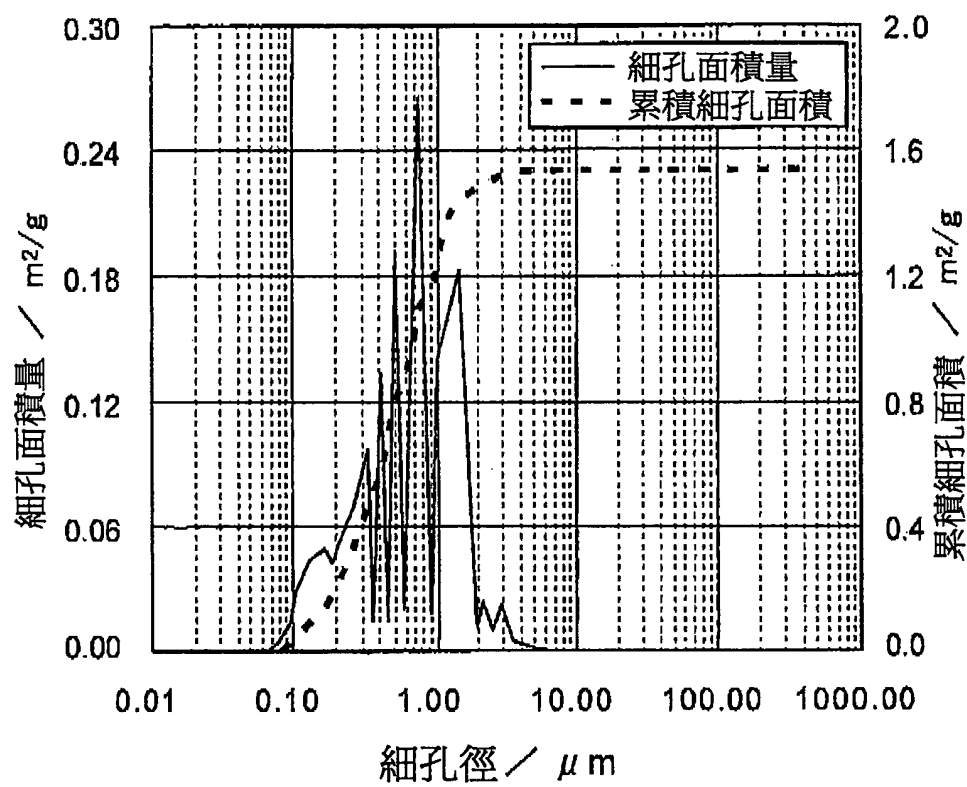


圖51

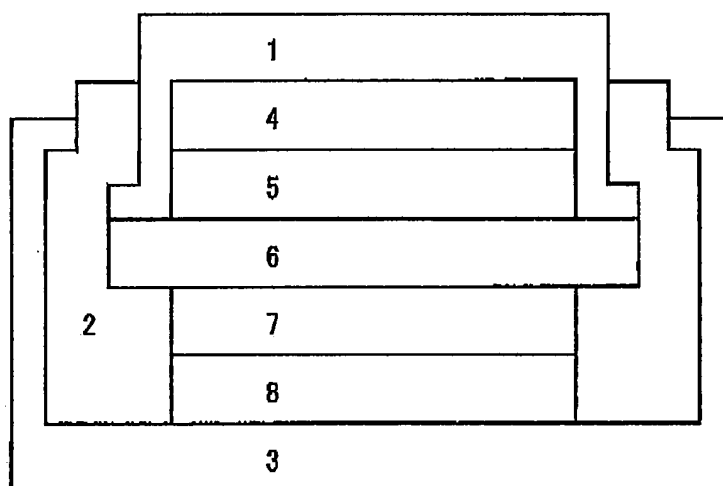


圖52

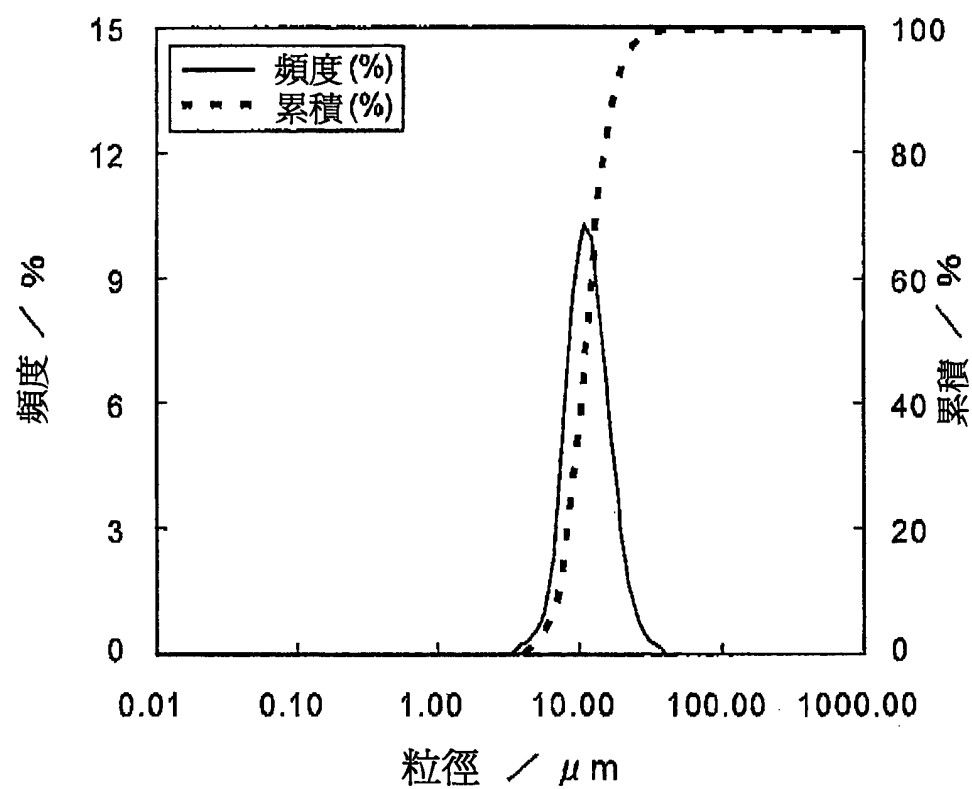


圖53

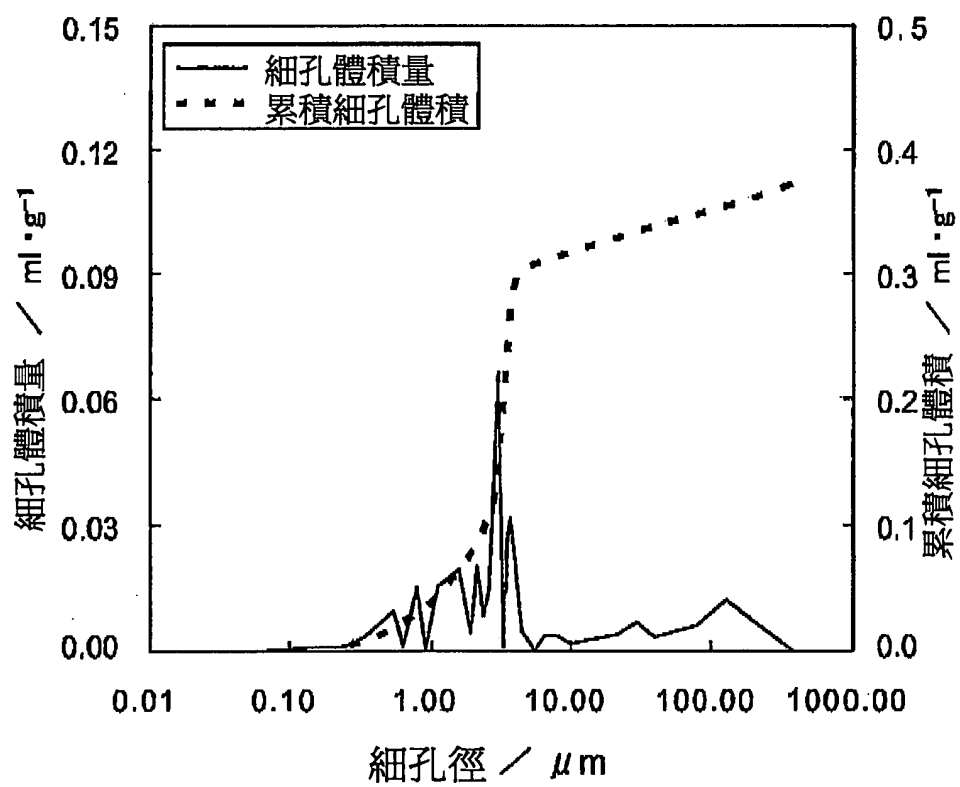
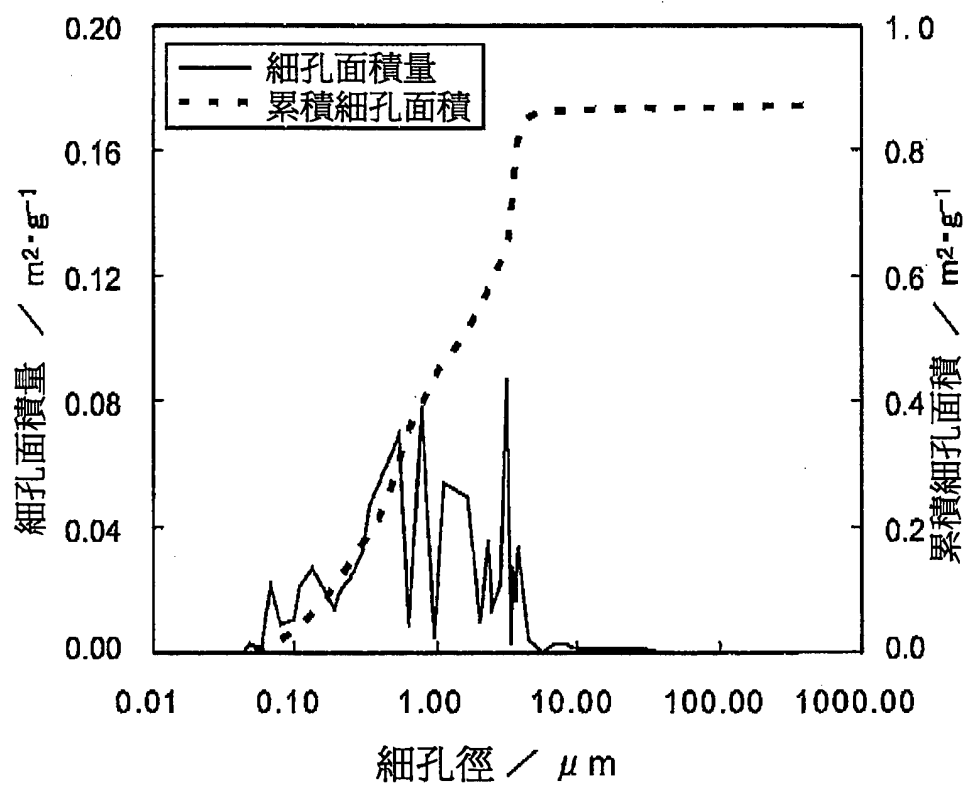


圖54



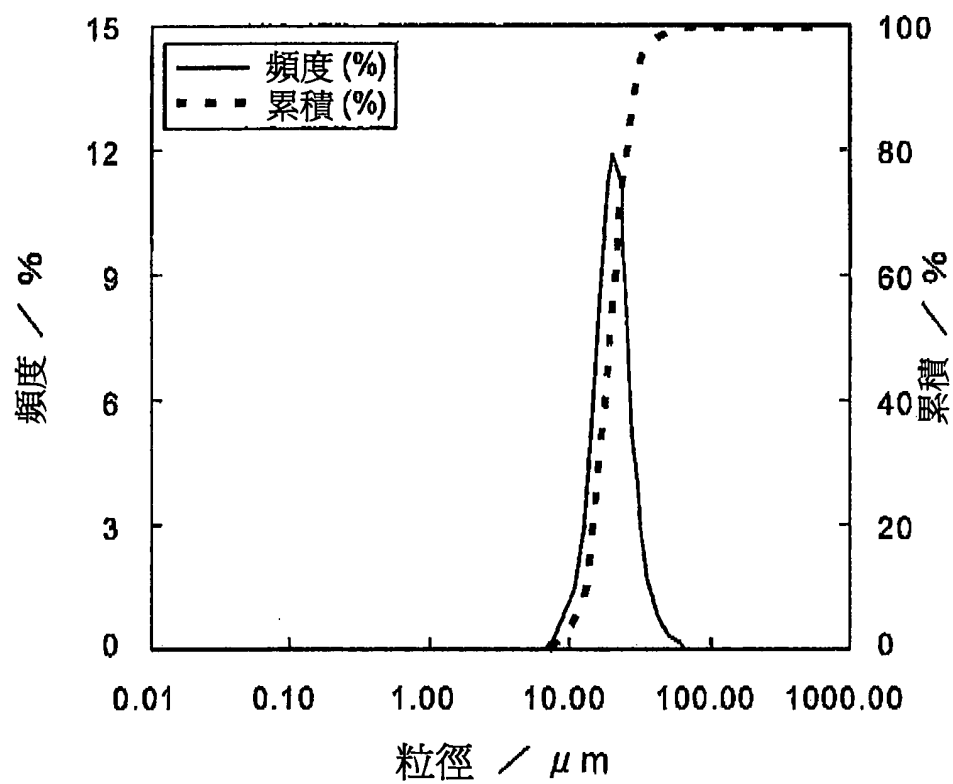


圖56

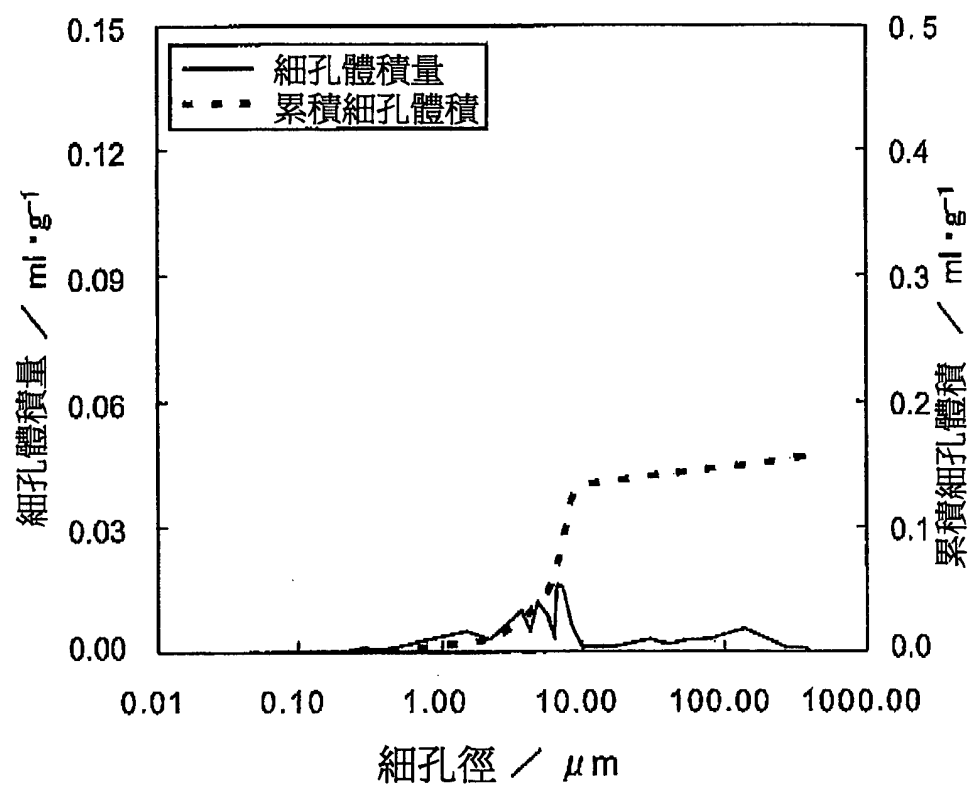


圖57

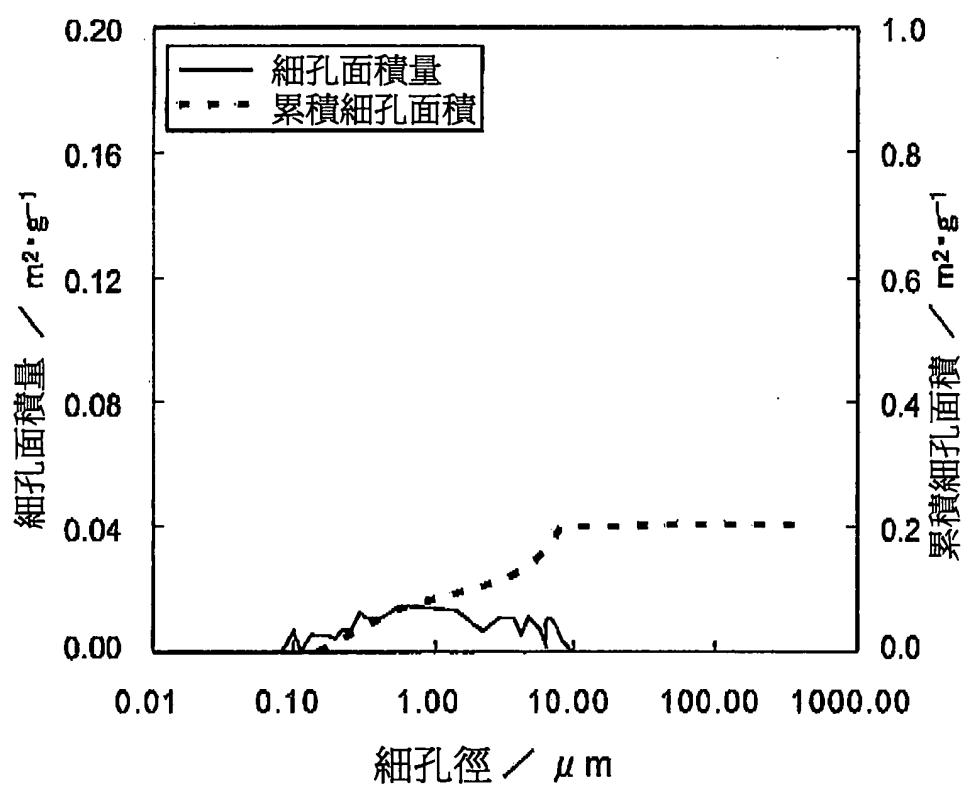


圖58

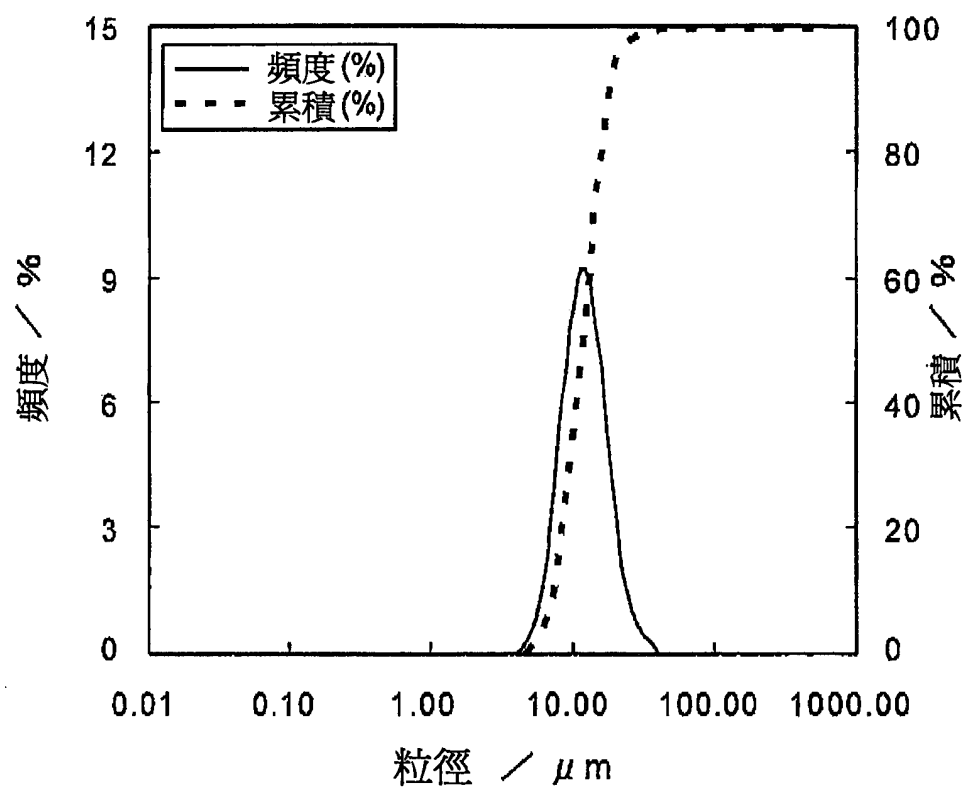


圖59

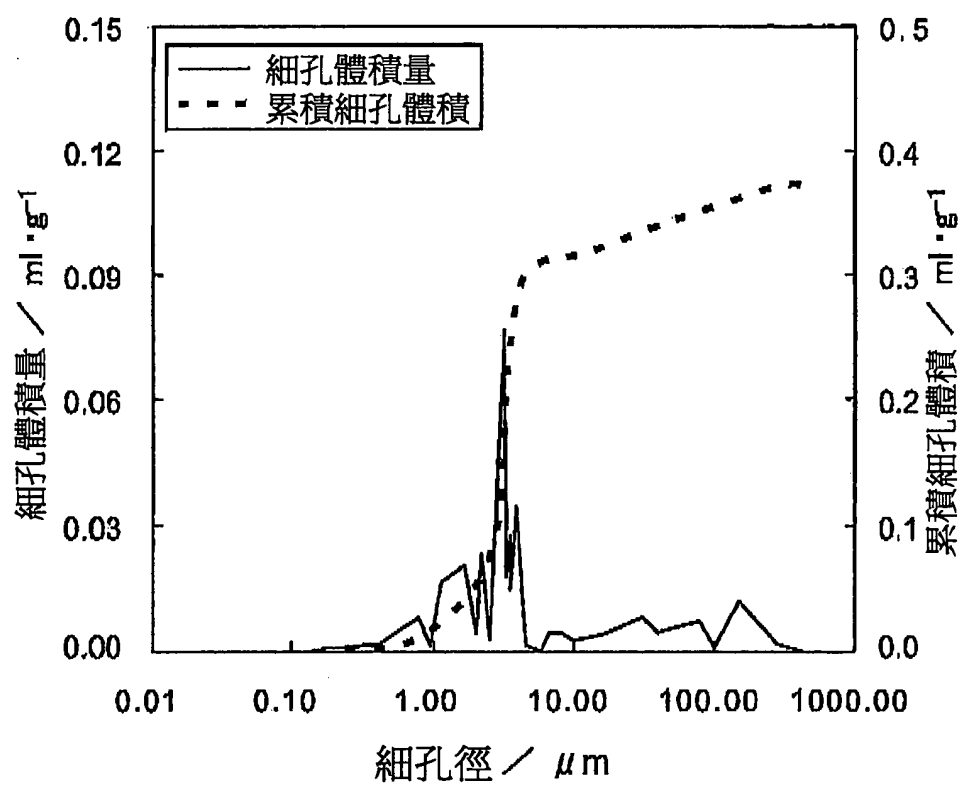


圖60

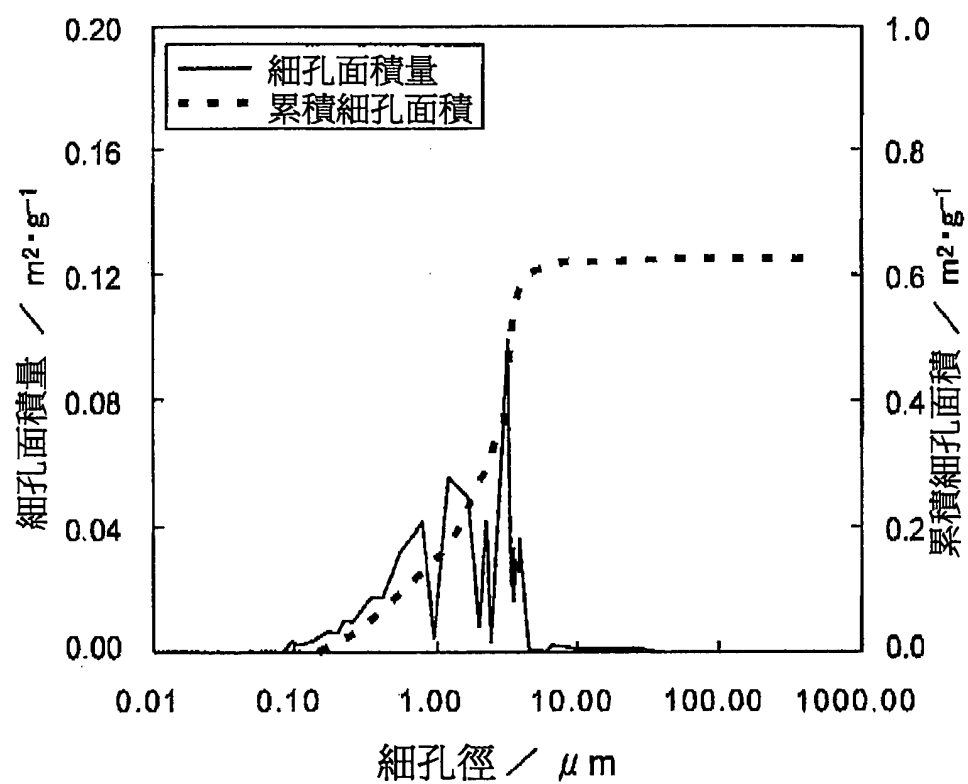


圖61

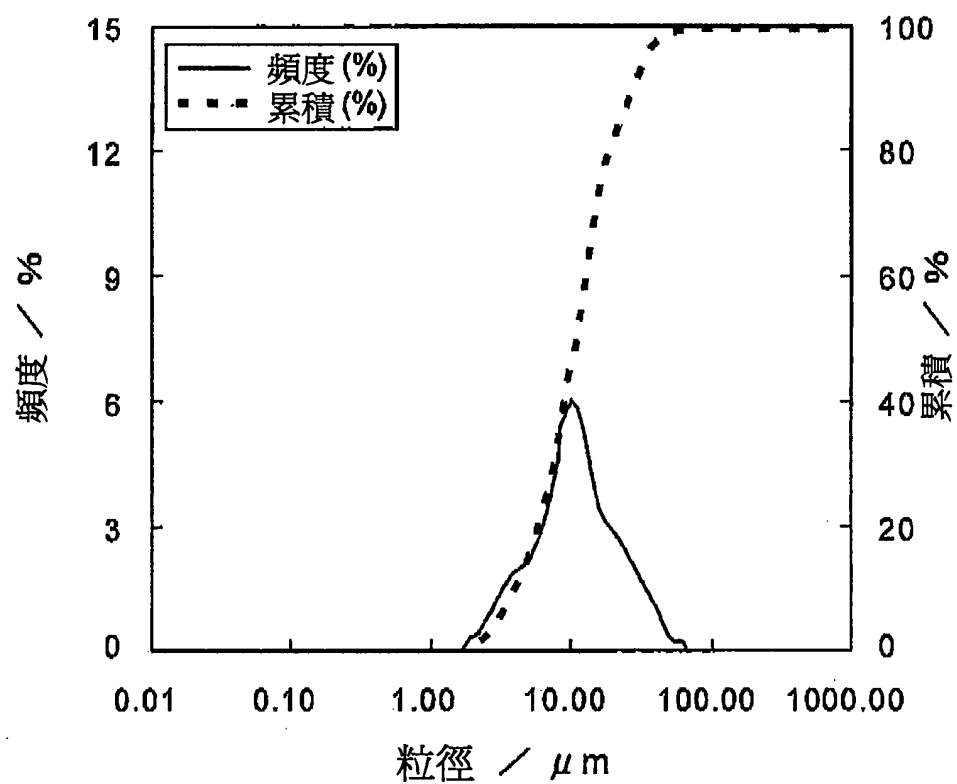


圖62

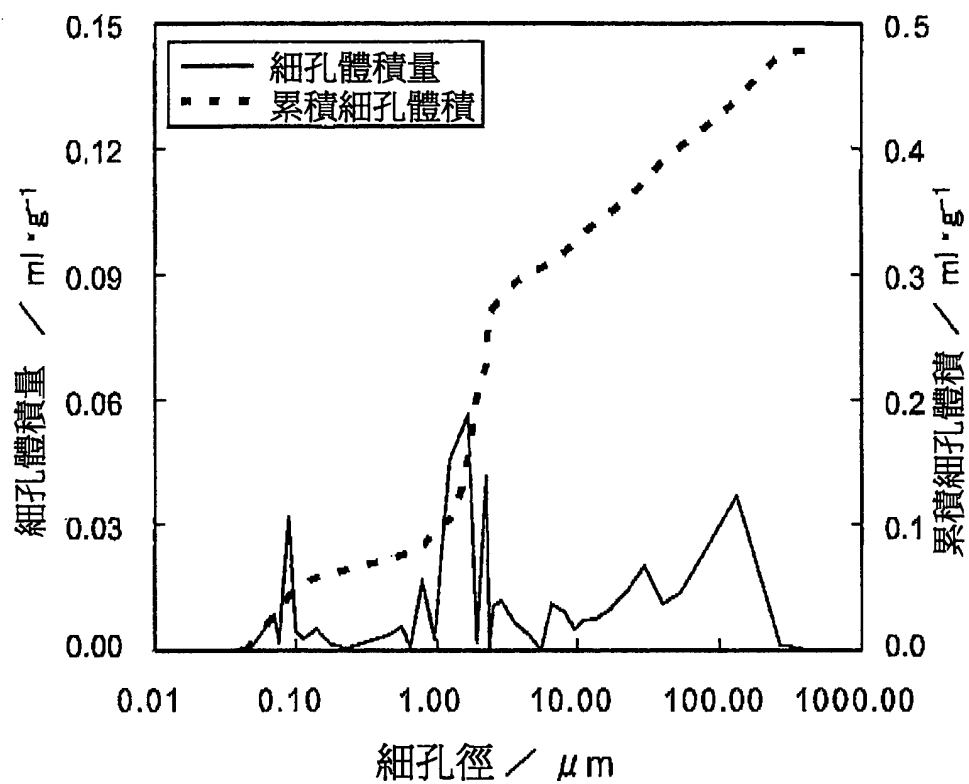


圖63

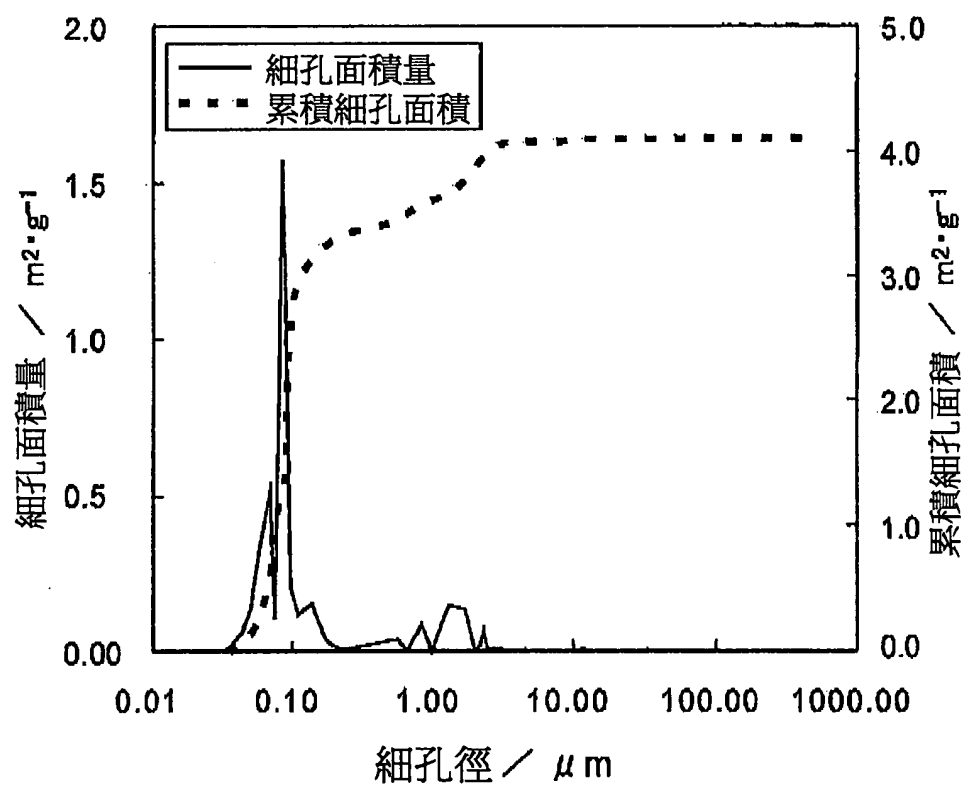


圖64

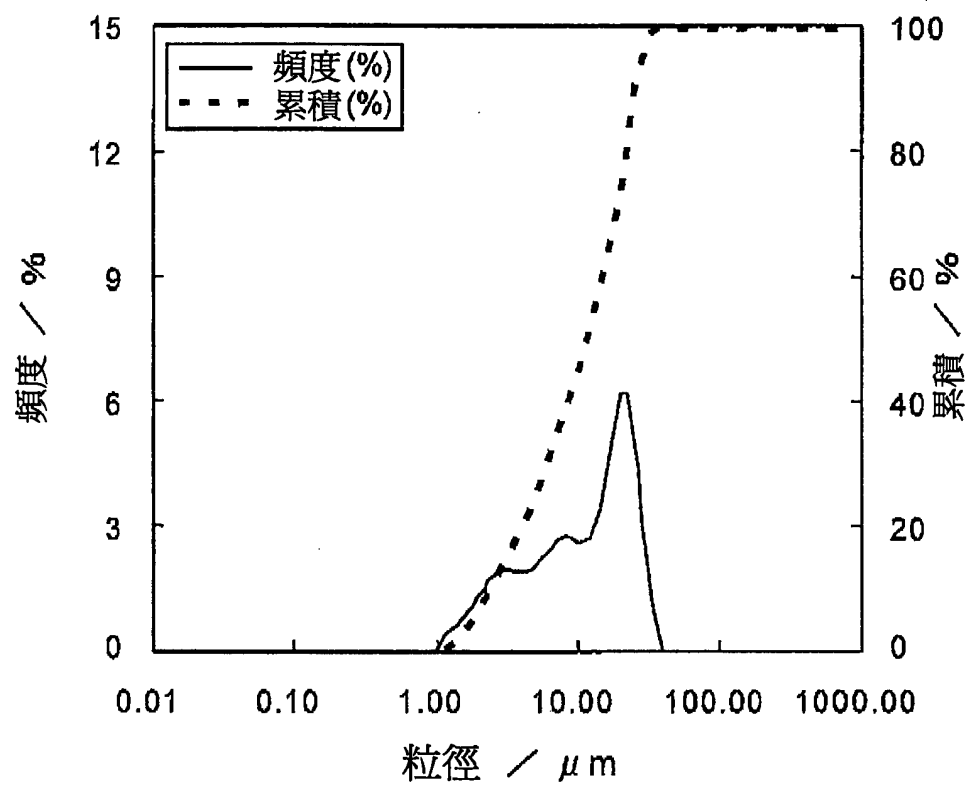


圖65

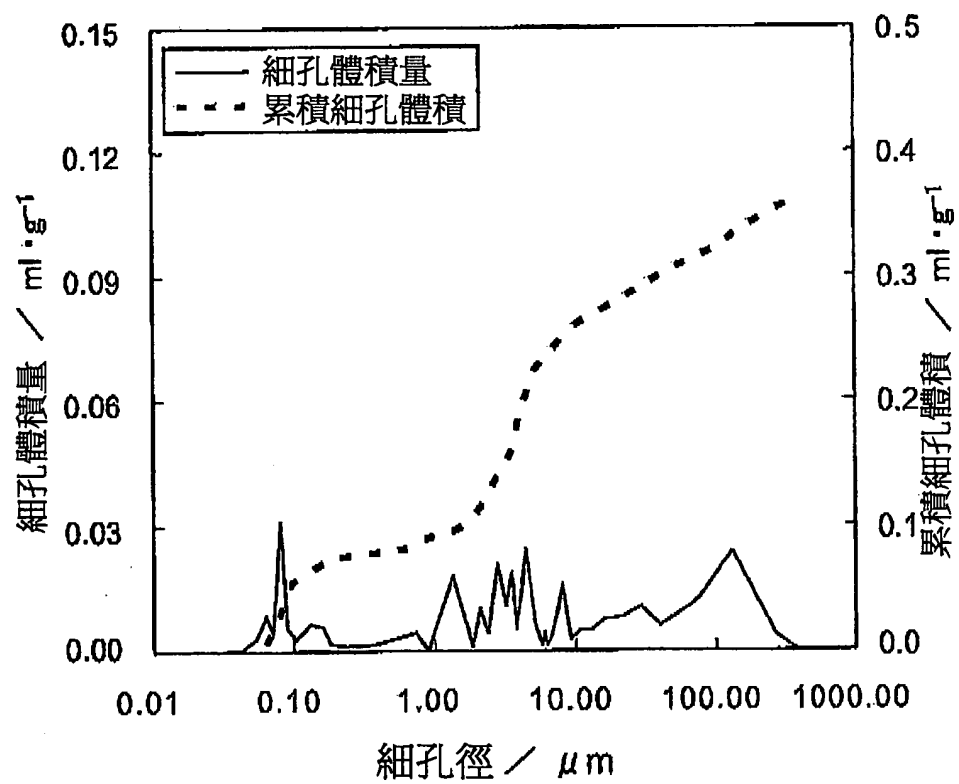


圖66

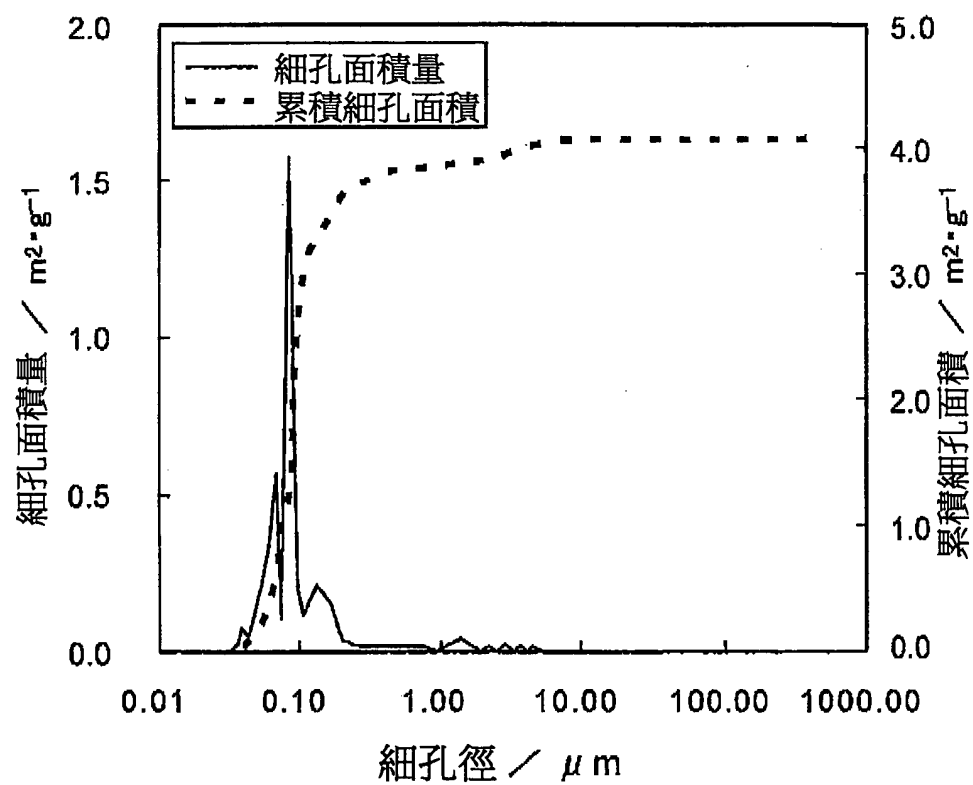


圖67

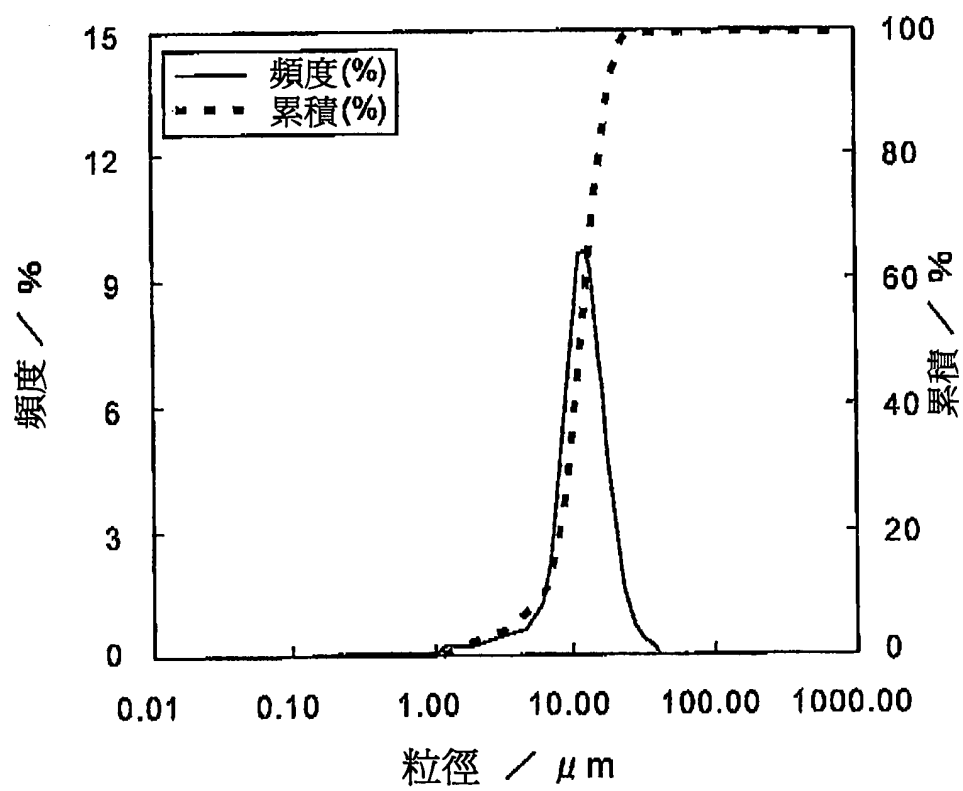


圖68

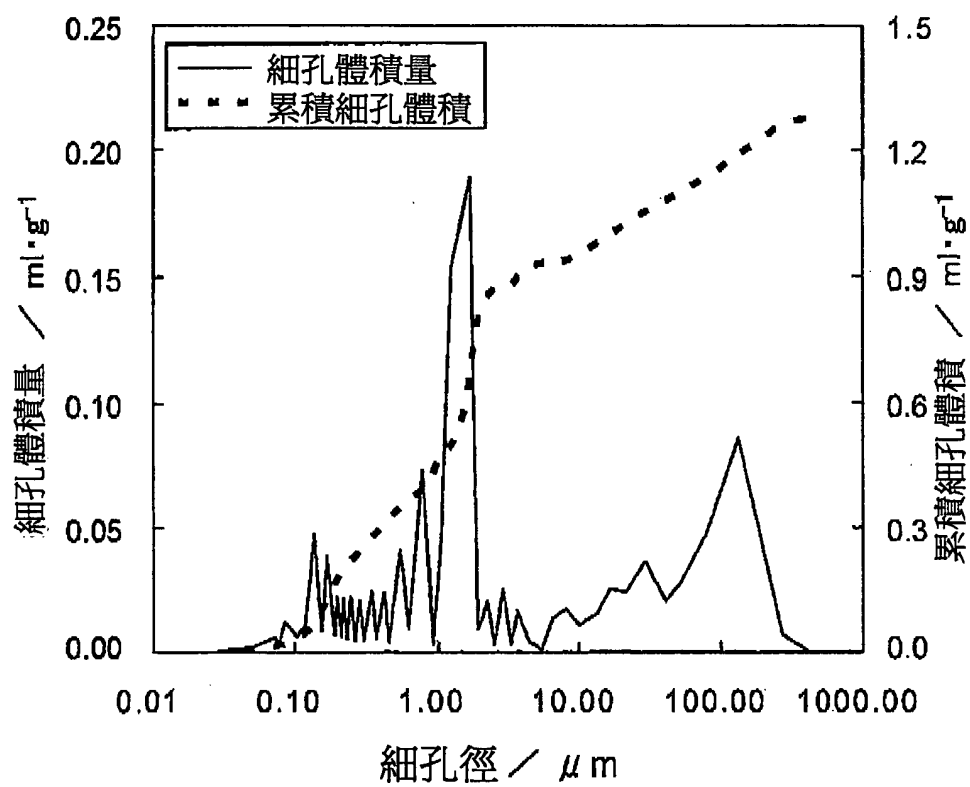


圖69

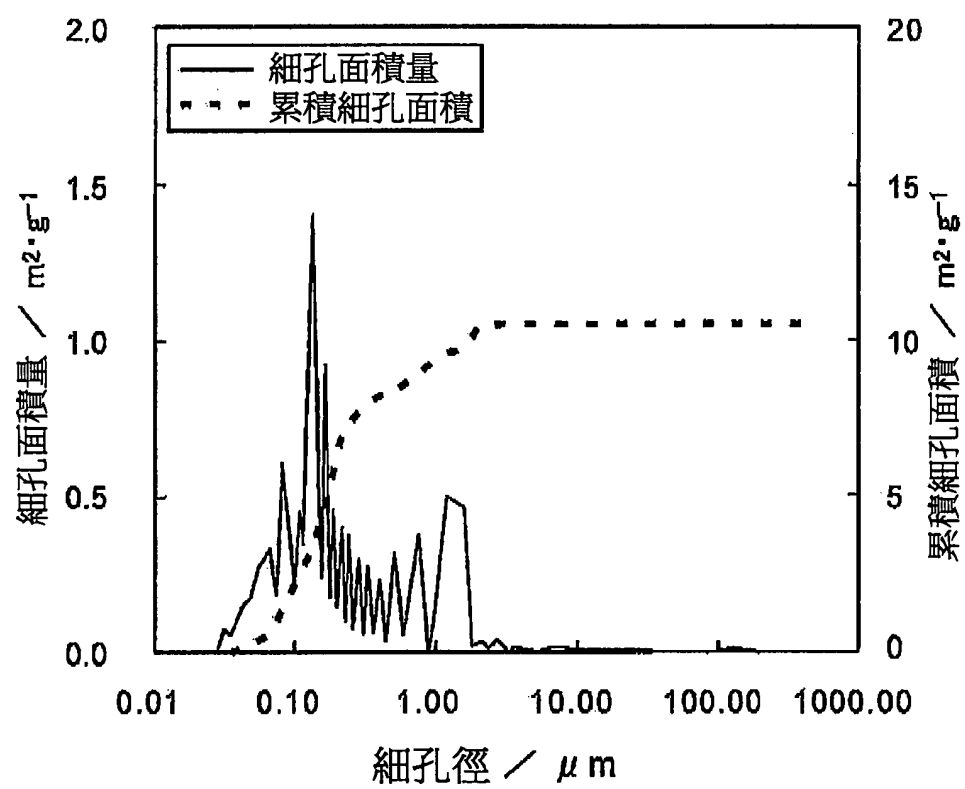


圖70

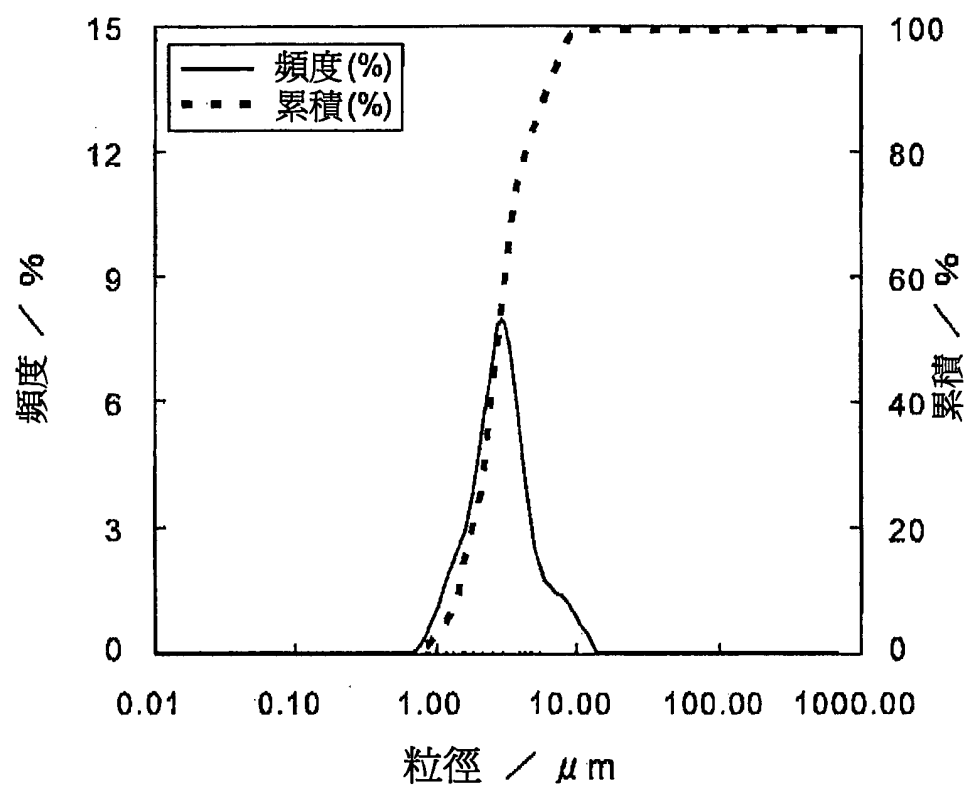


圖71

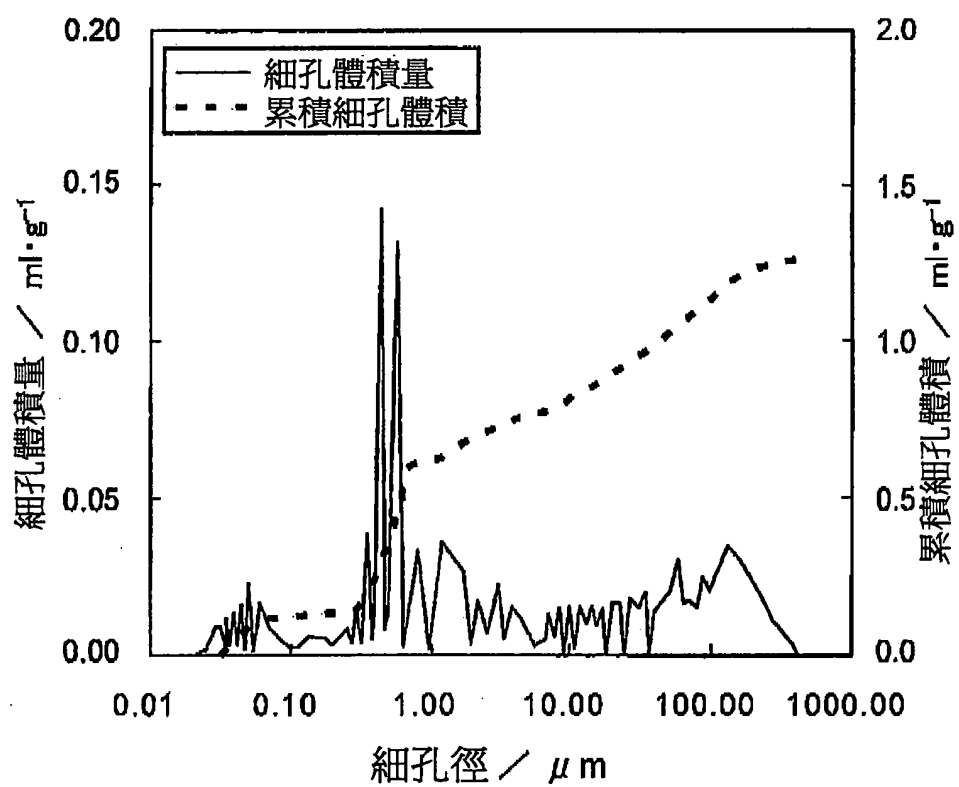


圖72

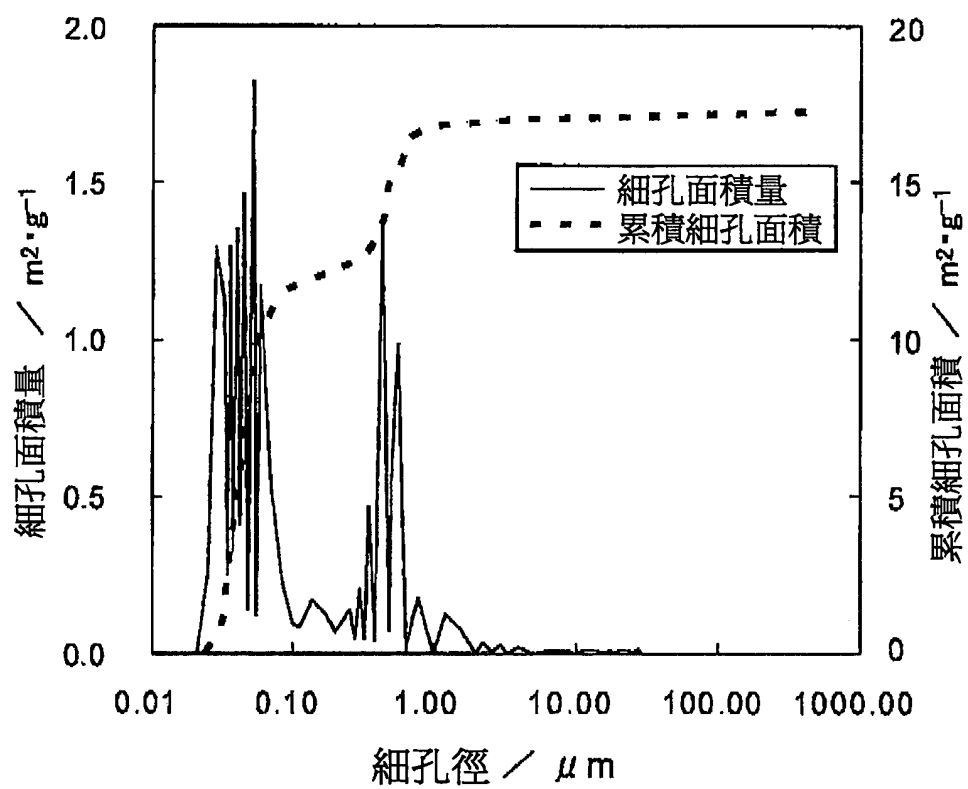


圖73

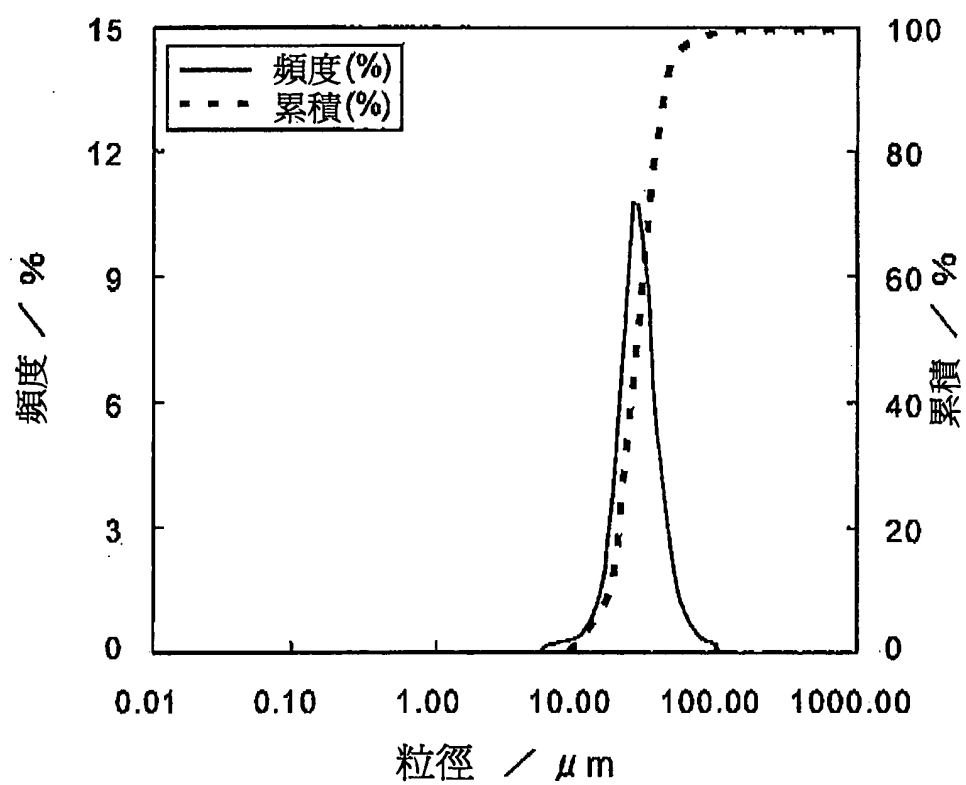


圖74

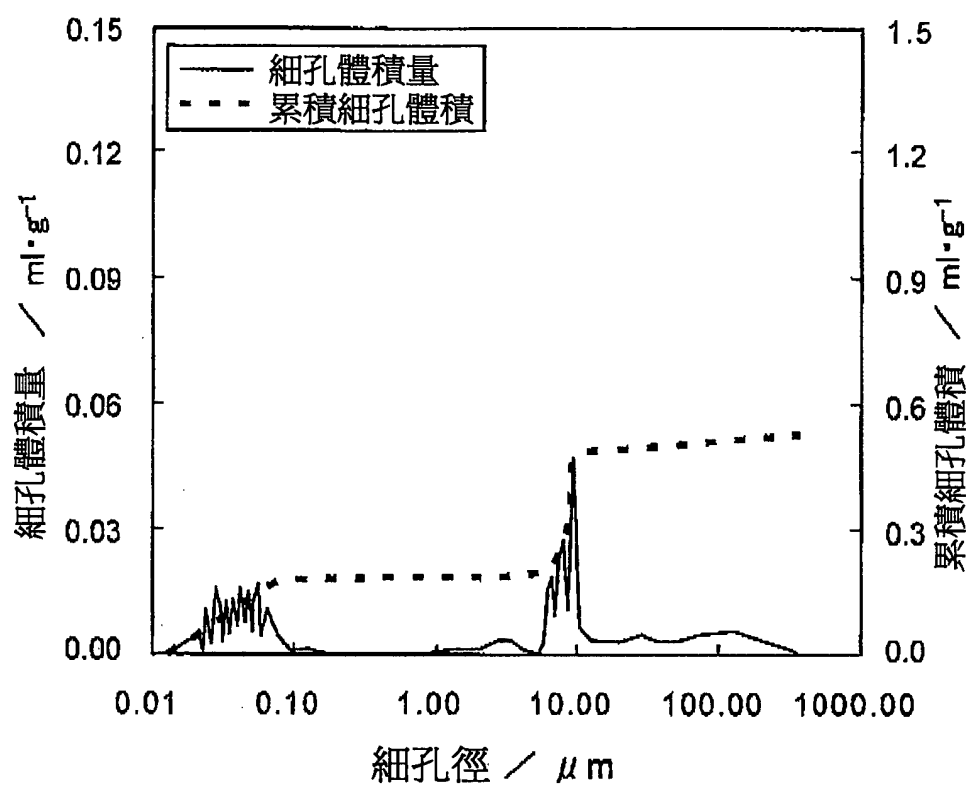


圖75

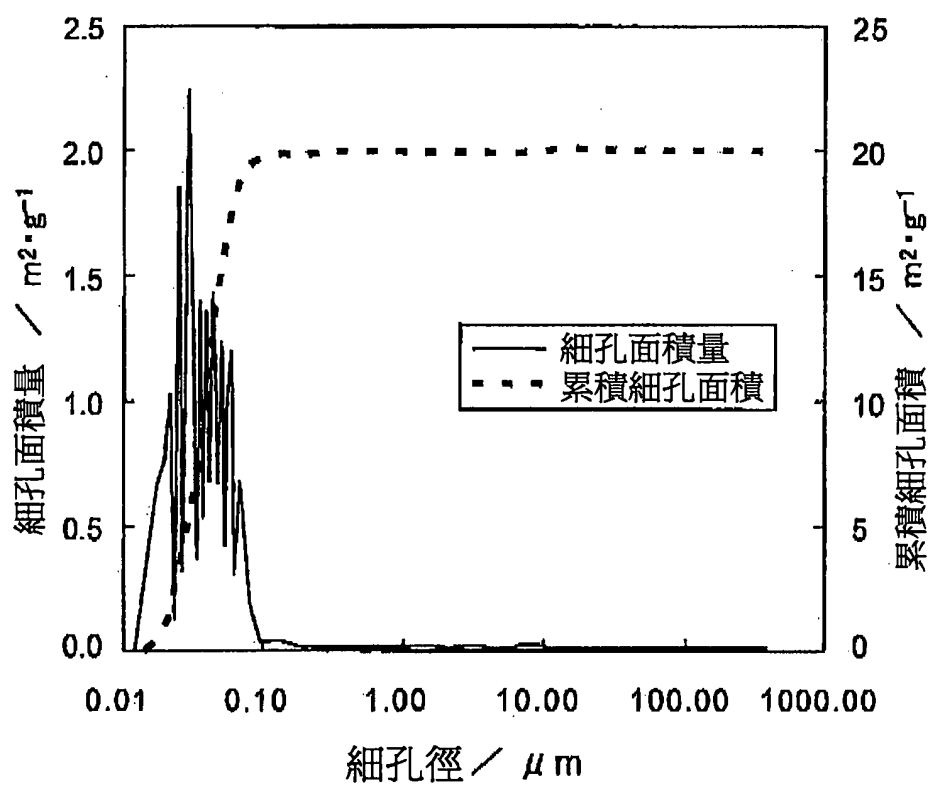


圖76

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.33。藉此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 20 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 21 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 22 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 12 重量 ppm，Ca 含量為 10 重量 ppm，Na 含量為 274 重量 ppm，及 Fe 含量為 2 重量 ppm。由此等結果可知實施例 7 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-8)

原料液供給中，維持反應漿體之 pH 為 7，且於吹入氧氣使氧化還原電位維持於 150mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 進行同樣的操作。由此獲得實施例 1-8 之錳氧化物。評價結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案為同等之圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。由此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。該四氧化三錳之粒度分布如圖 23 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 24 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 25 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 12 重量 ppm，Ca 含量為 10 重量 ppm，Na 含量為 274 重量 ppm，Fe 含量為 2 重量 ppm。由此等值可知，實施例 1-8 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-9)

將反應漿體之 pH 設定為 7，並於吹入氧氣以維持及氧化還原電位為 180mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 進行同樣操作。由此等結果獲得實施例 1-9 之錳氧化物。評價結果如表 1。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案同等的圖案。該錳氧化物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時，x 為 1.35。由此可知獲得之錳氧化物為四氧化三錳單相。又，錳氧化物之直徑 $2\mu m$ 以下之細孔體積率為 26.9%。該四氧化三錳之粒度分布如圖 26 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 27 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 28 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 12 重量 ppm，Ca 含量為 81 重量 ppm，Na 含量為 146 重量 ppm，Fe 含量為 2 重量 ppm。由該等結果可知實施例 1-9 之四氧化三錳的雜質含量少。

(實施例 1-10)

反應槽中反應溫度定為 $50^{\circ}C$ ，反應漿體之 pH 定為 9，並於吹入氧氣以使氧化還原電位為 60mV 的狀態供給原料液，除此以外與實施例 1-1 進行同樣的操作，獲得實施例 1-10 之錳氧化物。評價結果如表 1。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，顯示與 JCPDS 圖案之 No. 24-734 之 X 射線繞射圖案為同等圖案。該錳氧化

物之構造為尖晶石構造。又，錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， x 為 1.35。由此可知錳氧化物之四氧化三錳單相。又，獲得之四氧化三錳之 JIS 密度為 $1.75g/cm^3$ 。該四氧化三錳之粒度分布如圖 29 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 30 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 31 所示。

再者，獲得之四氧化三錳之 Mg 含量為 500 重量 ppm，Ca 含量為 450 重量 ppm，Na 含量為 205 重量 ppm，Fe 含量為 7 重量 ppm。由該等值可知實施例 1-10 之四氧化三錳的雜質含量少。

(比較例 1-1)

將市售的電解二氧化錳(東曹日向(股)公司製)粉碎及分級，獲得眾數粒徑 $11\mu m$ 之電解二氧化錳粒子。評價結果如表 1 所示。獲得之電解二氧化錳粒子之敲緊密度為 $1.9g/cm^3$ 。BET 比表面積為 $40m^2/g$ ，顯示高的值。

電解二氧化錳粒子中，直徑 $10\mu m$ 以上之細孔之細孔體積率為 22.8%。又，直徑 $0.1\mu m$ 以下之細孔之細孔面積率為 81.3%。又，直徑 $0.05\mu m$ 以下之細孔之細孔面積率為 77.6%。該電解二氧化錳粒子之粒度分布如圖 32 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 33 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 34 所示。

(比較例 1-2)

將比較例 1-1 之電解二氧化錳粒子於 $1050^\circ C$ 煅燒，獲得比較例 1-2 之錳氧化物。結果如表 1 所示。

獲得之錳氧化物之 X 射線繞射圖案，與為四氧化三錳

之 JCPDS 圖案之 No. 24-734 為同樣圖案，且雖是些許，但顯示與為三氧化二錳之 No. 41-1442 同樣的圖案。如此，獲得之錳氧化物為四氧化三錳與三氧化二錳之混合物。該錳氧化物之錳之氧化度以 MnO_x 表示記載時， $x=1.35$ 。

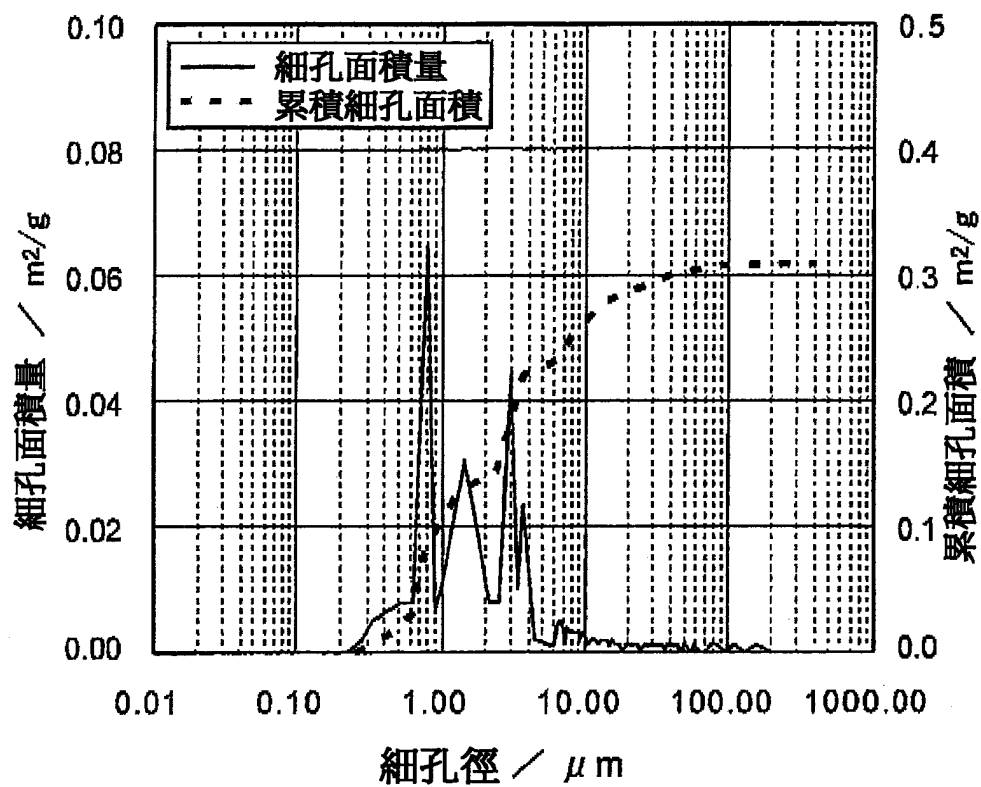
該錳氧化物之 BET 比表面積為 $0.3m^2/g$ 。又，敲緊密度為 $1.4g/cm^3$ ，為低的值。錳氧化物之眾數粒徑為 $13\mu m$ ，直徑 $10\mu m$ 以上之大的細孔的細孔體積率為 66.1%。直徑 $0.1\mu m$ 以下之細孔之細孔面積率為 0%。又，直徑 $0.05\mu m$ 以下之細孔之細孔面積率為 0%。如此，將電解二氧化錳煅燒而獲得之四氧化三錳，直徑 $10\mu m$ 以上之細孔多。該電解二氧化錳粒子之粒度分布如圖 35 所示，細孔徑與細孔體積之分布如圖 36 所示，細孔徑與細孔面積之分布如圖 37 所示。

(比較例 1-3)

於內容積 1L 之反應槽裝入純水 500mL。對於該純水以 1L/分的流量吹入氮氣 1 小時。吹入氮氣時，純水的溫度定為 $25^\circ C$ 。吹入氮氣後，純水的氧化還原電位為 $-15mV$ 。

其次，將當做原料液的 2 莫耳/L 的硫酸錳水溶液與 2 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液，以酸與鹼為當量的方式，以相同流量供給予純水並混合，獲得反應漿體。又，原料液的混合係一面吹入氮氣一面進行。

於反應漿體之量成為 1000mL 的時點，停止原料液的混合。從開始供給原料液到結束為止的時間為 30 小時。其間的反應漿體的 pH 為 4~12，氧化還原電位為 $-40\sim-20mV$ 。



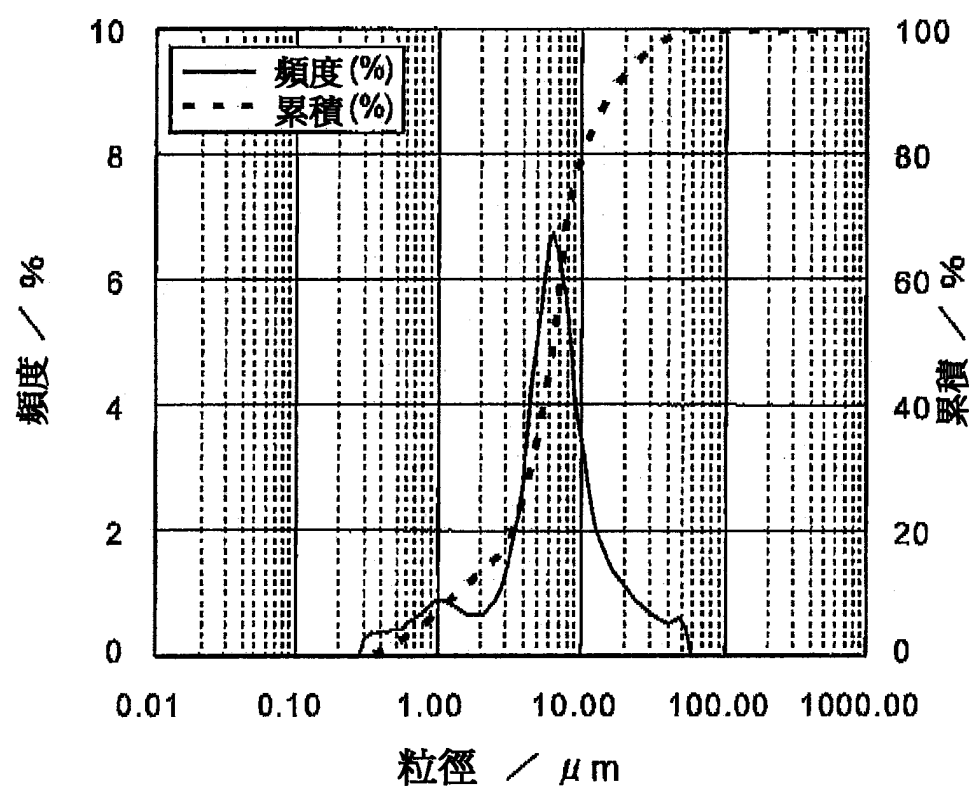


圖38