

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-178662

(P2017-178662A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/455 (2006.01)	C O 1 B 25/455	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-67429 (P2016-67429)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成28年3月30日 (2016. 3. 30)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(71) 出願人	000173762
			公益財団法人相模中央化学研究所
			神奈川県綾瀬市早川2743番地1
		(72) 発明者	高橋 健一
			神奈川県綾瀬市早川2743番地1 公益
			財団法人相模中央化学研究所内
		(72) 発明者	田中 陵二
			神奈川県綾瀬市早川2743番地1 公益
			財団法人相模中央化学研究所内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA19 BA15 CA01 GA02
			GA10 GA15 HA02 HA14

(54) 【発明の名称】 ナトリウム遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

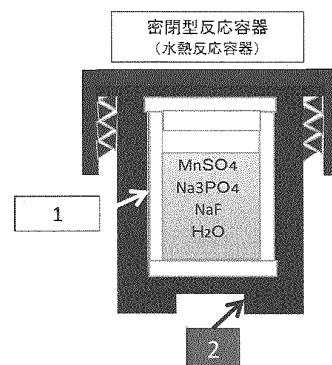
【課題】

本発明は、アルカリ金属元素、2族金属元素及び遷移金属元素を陽イオンとし、リン酸イオン及びフッ化物イオンを陰イオンとするアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】

一般式 $\text{Na}_2(\text{A}_x\text{B}_y)\text{PO}_4\text{F}$ (式中、 x は $0 < x < 1$ の範囲の数値であり、 y は $0 < y < 1$ の範囲の数値であり、 $y = 1 - x$ である。 A はMn, Fe, Co, Niから選択される遷移金属元素であり、単一又は二種類以上の遷移金属元素を含む。 B はMg及び/又はCaである。)で表されるナトリウム遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物。及び、ナトリウム原料、遷移金属原料、2族金属原料、フッ素原料及び還元剤を水中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で反応させることを特徴とする、上記アルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物の製造方法を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $\text{Na}_2 (\text{A}_x \text{B}_y) \text{PO}_4 \text{F}$ (式中、 x は $0 < x < 1$ の範囲の数値であり、 y は $0 < y < 1$ の範囲の数値であり、 $y = 1 - x$ である。 A は、 Mn 、 Fe 、 Co 及び Ni から選択される遷移金属元素であり、単一又は二種類以上の遷移金属元素を含む。 B は Mg 及び／又は Ca である。) であるナトリウム遷移金属 2 族金属フッ化リン酸塩化合物。

【請求項 2】

ナトリウム原料、リン酸原料、遷移金属原料、2 族金属原料、フッ素原料及び還元剤を水中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で反応させることを特徴とする請求項 1 に記載のナトリウム遷移金属 2 族金属フッ化リン酸塩化合物の製造方法。

10

【請求項 3】

2 族金属原料が、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 MgHPO_4 、 Ca(OH)_2 、 CaCl_2 及び CaHPO_4 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のナトリウム遷移金属 2 族金属フッ化リン酸塩化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質、二次電池正極材料、負極材料及び触媒等の用途に有用な、アルカリ金属元素、遷移金属元素、2 族金属元素を陽イオンとし、リン酸イオンとフッ化物イオンを陰イオンとするアルカリ遷移金属 2 族金属フッ化リン酸塩化合物及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

アルカリ遷移金属フッ化リン酸塩化合物は、固体電解質、二次電池の正極活物質、負極材料及び触媒等への多様な用途への利用が想定されている。特に自動車やロードレベリングへの使用を想定した大型二次電池は、コストへの要求が大きく資源的制限の少ないナトリウム (Na) 二次電池への期待が高い。しかしながら Na 二次電池はリチウム (Li) 二次電池に比較して電圧が低く、エネルギー密度が劣るという課題を有している。

【0003】

この課題を解決する手段として、 Li 二次電池に用いられているアルカリ遷移金属リン酸塩化合物系正極材 LiFePO_4 のアルカリ金属 (A) を更に追加し、理論電気容量を 2 倍にしたアルカリ遷移金属フッ化リン酸塩化合物 $\text{M}^1_2 \text{M}^2 \text{PO}_4 \text{F}$ ($\text{M}^1 = \text{Li}$ 、 Na 、 $\text{M}^2 = \text{Mn}$ 、 Fe) が報告されている。

30

【0004】

しかしながら、従来の合成法ではアルカリ遷移金属リン酸塩化合物にフッ化ナトリウム (NaF) やフッ化アンモニウム (NH_4F) 等のフッ素原料を加えて 1000°C 以上高温での密閉焼成する条件とするため、フッ素がルツボ壁等を強く浸食するという問題があった (例えば、特許文献 1 参照)。フッ素のルツボ壁等への浸食を解決するために原料をボールミルで混合粉碎後にさらに 300°C で低温焼成することによる二段階法も提案されているが (例えば、特許文献 2 参照)、金属シュウ酸塩等の高価な原料を用いるためにコスト面での問題がある。

40

【0005】

また、高温焼成により製造された生成物は、比表面積が小さくなる問題もあり、また、低温焼成された生成物は、結晶性が低く安定性に劣るという問題もあった。さらに、ナトリウムマンガルフッ化リン酸塩化合物では、正極における電子の授受が困難であり、電池正極材としての能力は低いという問題があった。

【0006】

更に、前述したような固体混合による焼成法では、加熱によるリン酸塩の分解やフッ化物の熱散逸が起こりやすいために合成物の組成を維持することが困難であり、例えば電池正極材料としての充放電安定性や可逆性の維持に有用な添加元素を導入することができず

50

、フッ化リン酸塩化合物の製造には適当ではない。

【0007】

このようにアルカリ遷移金属フッ化リン酸塩化合物の有用性は高いものの、その製造条件上の問題を解決するために、より電池反応性と安定性の優れたアルカリ遷移金属フッ化リン酸塩化合物、及びより低温条件での製造方法が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2012-204307

【特許文献2】特開2013-69653

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、電池正極材として有用な電子授受能を有する、アルカリ金属元素、2族金属元素及び遷移金属元素を陽イオンとし、リン酸イオン及びフッ化物イオンを陰イオンとするアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、上記の課題を解決する新規なナトリウム遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

すなわち、本発明は、一般式 $\text{Na}_2(\text{A}_x\text{B}_y)\text{PO}_4\text{F}$ （式中、 x は $0 < x < 1$ の範囲の数値であり、 y は $0 < y < 1$ の範囲の数値であり、 $y = 1 - x$ である。 A は Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni から選択される遷移金属元素であり、単一又は二種類以上の遷移金属元素を含む。 B は Mg 及び／又は Ca である。）であるナトリウム遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物及びその製造方法に関する。

【0012】

以下本発明を詳細に説明する。

30

【0013】

本発明にかかる、一般式 $\text{Na}_2(\text{A}_x\text{B}_y)\text{PO}_4\text{F}$ （式中、 x は $0 < x < 1$ の範囲の数値であり、 y は $0 < y < 1$ の範囲の数値であり、 $y = 1 - x$ である。 A は Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni から選択される遷移金属元素であり、単一又は二種類以上の遷移金属元素を含む。 B は Mg 及び／又は Ca である。）で表されるナトリウム遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物は、遷移金属の一部を周期表2族金属で置き換えている固溶体である。具体的には、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、等の固溶体が挙げられ、その中でも $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{PO}_4\text{F}$ が好ましい

40

次に、アルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物の製造方法について詳細に説明する。

【0014】

一般式 $\text{Na}_2(\text{A}_x\text{B}_y)\text{PO}_4\text{F}$ で表されるアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物は、ナトリウム原料、リン酸原料、遷移金属原料、2族金属原料、フッ素原料及び還元剤を水中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で反応させることにより製造できる。

50

【0015】

ナトリウム原料としては、水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等を挙げることができる。リン酸原料としてはリン酸、ピロリン酸、ヘキサメタリン酸等を挙げることができる。また、ナトリウム原料及びリン酸原料のいずれをも兼ねるものとしてリン酸ナトリウム塩を用いることができ、この場合リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム等が挙げられる。ナトリウム原料及びリン酸原料の中でも、好ましくは、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムである。

【0016】

遷移金属原料としては、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル等の硫酸塩、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル等の硝酸塩、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル等の塩化物等が挙げられ、その中でも硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、塩化鉄が好ましい。

【0017】

2族金属原料としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の塩化物、リン酸水素マグネシウム、リン酸水素カルシウム等のリン酸塩、又は硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩があげられるが、その中でも、水酸化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸水素カルシウム、硫酸マグネシウムが好ましく、特にリン酸水素マグネシウム、リン酸水素カルシウムが特に好ましい。

【0018】

フッ素原料としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムを挙げることができる。その中でもフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが好ましい。

【0019】

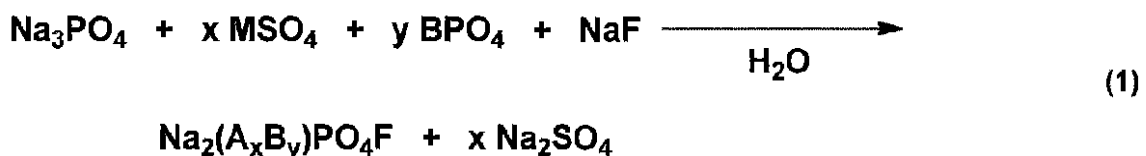
還元剤としては、シュウ酸、アスコルビン酸、亜硫酸、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸、チオ硫酸ナトリウム、一硫化水素ナトリウム、ヒドラジン等が挙げられ、その中でもシュウ酸、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドラジンが好ましい。これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】

本発明のアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物の製造方法では、式(1)で表される反応式に従った製造方法を用いることが特に好ましい。

【0021】

【数1】



【0022】

二種類以上の遷移金属元素を含む。BはMg及び／又はCaである。xは $0 < x < 1$ の範囲の数値であり、yは $0 < y < 1$ の範囲の数値であり、 $y = 1 - x$ である。）

本発明の製造方法において、ナトリウム原料、リン酸原料、遷移金属原料、2族金属原料及びフッ素原料を混合した際のナトリウムイオン、2族金属イオン、リン酸イオン、遷移金属イオン及びフッ化物イオンのモル比に特に制限は無い。好ましくは、遷移金属イオン1モルに対してリン酸イオン1～2モル、ナトリウムイオン2～5モル、2族金属イオン0～1モル、フッ化物イオン1～4モル以上になるように、更に好ましくはリン酸イオン1～1.25モル、フッ化物イオン1～2モル及びナトリウムイオン2～2.5モルとなるように各原料の仕込み比を適宜調整することにより、電池反応性と安定性の優れたアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩(1)を製造することが出来る。また還元剤につ

10

20

30

40

50

いては、遷移金属イオン1モルに対して好ましくは還元当量が0.5モル～1.5モルの範囲、更に好ましくは0.8モル～1.2モルの範囲となるように仕込み比を調整することにより、電池反応性と安定性の優れたアルカリ遷移金属フッ化リン酸塩(1)を製造することが出来る。。

【0023】

これら原料を水に溶解あるいは分散させ、製造を行う。用いる水の重量は、ナトリウム原料、リン酸原料、遷移金属原料、2族金属原料、フッ素原料及び還元剤の重量の0.5倍～5倍が好ましく、1倍～3倍が特に好ましい。

【0024】

本発明の製造方法はpHは7以上で実施するのが好ましく、7～12が特に好ましい。

10

【0025】

本発明の製造方法における反応温度は、100～200℃であり、好ましくは120～180℃である。反応時間は5時間以上が好ましく、5～20時間が更に好ましく、8～16時間が特に好ましい。

【0026】

遷移金属原料中の金属元素は単一又は複数の金属元素を含んでいてもよい。また、2族金属原料は単一又は複数の金属元素を含んでいてもよい。これらは、水溶性塩を同時に溶解して用いることにより製造が可能であり、二種以上の遷移金属元素および2族金属元素を含む固溶体として製造することができる。

【0027】

反応は遷移金属原料やフッ素原料と容器素材との反応を避けるため、フッ素樹脂等で内表面を被覆した密閉耐圧容器中で行なうことが好ましい。

20

【発明の効果】

【0028】

本発明のアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物は、不純物相をほとんど含まず結晶性も優れていることから、Na二次電池の電解液中での安定性に優れる。更に100～200℃という低温での合成条件であるため、結晶成長が抑制された微粒子からなり、比表面積が大きくNaイオンの挿入脱離の反応性に優れている。これらのことから、本発明のアルカリ遷移金属2族金属フッ化リン酸塩化合物は、Na二次電池の正極材として好適である。

30

【0029】

また、本発明の製造方法は、水に溶解しやすくコスト的に有利な遷移金属硫酸塩を遷移金属原料に用いることが可能であり、かつワンポット合成であることから工業的な効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】実施例及び比較例で用いた密閉型反応容器

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【0032】

(実施例1)

硫酸マンガン五水和物($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)10.3wt%、硫酸鉄七水和物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)2.4wt%、硫酸マグネシウム七水和物($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.7wt%、リン酸三ナトリウム十二水和物($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)21.7wt%、フッ化ナトリウム(NaF)3.7wt%及び亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)7.1wt%の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン(登録商標)樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに54.2wt%の純水を加え全体を100wt%となるように調整した。この時の溶液のpHは12であった。この容器をさ

50

らに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度120℃に加温した恒温槽中で24時間加熱した。24時間後これを取り出し、室温まで冷却し、密閉容器を開封し試料量の8倍に相当する純水中に分散攪拌し洗浄を行った。この溶液をろ紙によりろ過した。ろ過物は120℃の乾燥庫で6時間乾燥した後、さらに乳鉢による粉碎を行った。

【0033】

このようにして得られた粉末をX線回折装置（リガク製SmartLab）及び熱重量分析装置（リガク製ThermoPlus）を用いて生成物の構造を評価した。この結果、不純物相を含まない単一相であることを確認した。遷移金属と2族の金属の組成比を確定するために、ろ過乾燥後粉碎した粉末を1mol/Lの塩酸水溶液に溶解後、過剰の炭酸ナトリウムを加えることで、遷移金属及び2族の金属の炭酸塩として沈殿析出を行った。これを80℃で乾燥し、更なるつぼ中400℃4時間酸化焼成したものを冷却後粉碎し、X線回折装置（リガク製SmartLab）によりX線回折の測定を行った。付属のデータ処理ソフトPDXL-2により、酸化生成した酸化物相の検索と構成比の計算を行い、遷移金属と2族金属の比を評価し生成物の組成を求めた。その結果、生成物はナトリウムマンガン鉄マグネシウムフッ化リン酸塩化合物（ $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.76}\text{Fe}_{0.13}\text{Mg}_{0.11}\text{PO}_4\text{F}$ ）であった。

【0034】

なお、実施例2以降及び比較例の生成物の評価は実施例1の方法により実施した。

【0035】

（実施例2）

硫酸マンガン五水和物（ $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）11.6wt%、塩化第一鉄六水和物（ $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を2.4wt%、塩化マグネシウム六水和物（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）0.8wt%、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）1.2wt%、リン酸三ナトリウム十二水和物（ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を30.5wt%、フッ化ナトリウム（ NaF ）5.2wt%の割合で秤量し、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）を10.0wt%秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン（登録商標）樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに38.2wt%の純水を加え全体を100wt%となるように調整した。この時の溶液のpHは10であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度160℃に加温した恒温槽中で16時間加熱した。16時間後これを取り出し、室温まで冷却し、密閉容器を開封し試料量の8倍に相当する純水中に分散攪拌し洗浄を行った。この溶液を5Cのろ紙によりろ過した。ろ過物は120℃の乾燥庫に6時間保管し乾燥を行った後、さらに乳鉢による粉碎を行った。以下実施例1と同様の方法と処理により生成物がナトリウムマンガン鉄マグネシウムカルシウムフッ化リン酸塩化合物（ $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.62}\text{Fe}_{0.14}\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.18}\text{PO}_4\text{F}$ ）であった。

【0036】

（実施例3）

硫酸マンガン五水和物（ $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）12.8wt%、塩化第一鉄六水和物（ $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）1.0wt%、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）1.1wt%、リン酸水素二ナトリウム（ Na_2HPO_4 ）10.1wt%及びフッ化アンモニウム（ NH_4F ）3.3wt%の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン（登録商標）樹脂からなる蓋付き容器に投入し、ヒドラジン（ N_2H_4 ）を4.3wt%秤量し加えた。さらに67.4wt%の純水を加え全体を100wt%となるように調整した。この時の溶液のpHは11であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度180℃に加温した恒温槽中で16時間加熱した。16時間後これを取り出した。以下実施例1と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄カルシウムフッ化リン酸塩化合物（ $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.76}\text{Fe}_{0.04}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$ ）であった。

【0037】

（実施例4）

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 9.2 wt %、硫酸コバルト七水和物 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 4.9 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2.4 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 26.4 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 4.5 wt % 及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 8.7 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 44.0 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 12 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 200 °C に加温した恒温槽中で 8 時間加熱した。8 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガンコバルトカルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.24}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

10

【0038】

(実施例 5)

塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 4.3 wt %、硫酸鉄七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 3.0 wt %、硫酸ニッケル六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.1 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.6 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 16.4 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 1.9 wt % 及びアスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_8$) 3.1 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 68.5 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 8 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 160 °C に加温した恒温槽中で 8 時間加熱した。8 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄ニッケルカルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

20

【0039】

(実施例 6)

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 11.8 wt %、塩化第一鉄六水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.9 wt %、硫酸コバルト七水和物 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 4.1 wt %、リン酸水素マグネシウム三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 1.7 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.7 wt %、リン酸二水素ナトリウム二水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 15.3 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 1.9 wt % 及び一硫化水素ナトリウム ($\text{NaSH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 9.3 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 46.7 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 9 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 140 °C に加温した恒温槽中で 24 時間加熱した。24 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄コバルトマグネシウムカルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

30

40

【0040】

(実施例 7)

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.0 wt %、硫酸第一鉄六水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.4 wt %、無水硫酸マグネシウム (MgSO_4) 1.2 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 18.7 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 3.2 wt % 及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 6.1 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 62.4 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 10 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 140 °C に加温した恒温槽中で 12 時間加熱した。1

50

2 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄マグネシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

【0041】

(実施例 8)

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.0 wt %、硫酸第一鉄七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 3.0 wt %、硫酸コバルト七水和物 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 4.9 wt %、硫酸ニッケル六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.1 wt %、リン酸水素マグネシウム三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 1.7 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.7 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 21.5 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 3.6 wt % 及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 7.1 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 53.8 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 11 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 180 °C に加温した恒温槽中で 10 時間加熱した。10 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄コバルトニッケルマグネシウムカルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

【0042】

(実施例 9)

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.2 wt %、硫酸第一鉄六水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.4 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2.7 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 20.2 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 3.4 wt % 及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 6.6 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 59.0 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 9 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 140 °C に加温した恒温槽中で 16 時間加熱した。16 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄カルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.45}\text{Ca}_{0.3}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

【0043】

(実施例 10)

塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.7 wt %、硫酸第一鉄六水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.9 wt %、無水硫酸マグネシウム (MgSO_4) 4.2 wt %、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) 12.3 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 4.1 wt % 及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 10.8 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン (登録商標) 樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 54.9 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 8 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 120 °C に加温した恒温槽中で 48 時間加熱した。48 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄マグネシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

【0044】

(実施例 11)

硫酸第一鉄六水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.8 wt %、硫酸コバルト七水和物 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1.6 wt %、リン酸水素マグネシウム三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.0 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

1. 9 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 21.5 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 4.5 wt % 及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 7.1 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン（登録商標）樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 53.7 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 10 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 160 °C に加温した恒温槽中で 18 時間加熱した。18 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し分析したところ、生成物はナトリウム鉄コバルトマグネシウムカルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

【0045】

10

（実施例 12）

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1.7 wt %、硫酸鉄七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 14.1 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.9 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 26.1 wt %、フッ化ナトリウム (NaF) 4.4 wt %、及び亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 8.6 wt % の割合で秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン（登録商標）樹脂からなる蓋付き容器に投入し、さらに 43.4 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 11 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 180 °C に加温した恒温槽中で 12 時間加熱した。12 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物はナトリウムマンガン鉄カルシウムフッ化リン酸塩化合物 ($\text{Na}_2\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.75}\text{Ca}_{0.15}\text{PO}_4\text{F}$) であった。

20

【0046】

（比較例 1）

硫酸マンガン五水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.9 wt %、硫酸鉄七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 3.6 wt %、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 6.1 wt %、リン酸三ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 26.1 wt % 及びフッ化ナトリウム (NaF) 4.4 wt % を秤量し、乳鉢にて粉碎混合を行った。この混合粉末をテフロン（登録商標）樹脂からなる蓋付き容器に投入し、亜硫酸 (H_2SO_3) 42.2 wt % を加え、さらに 43.4 wt % の純水を加え全体を 100 wt % となるように調整した。この時の溶液の pH は 5 であった。この容器をさらに鉄製の金属容器に密閉した。この容器を温度 100 °C に加温した恒温槽中で 6 時間加熱した。6 時間後これを取り出した。以下実施例 1 と同様に処理し、分析したところ、生成物は塩基性リン酸カルシウム ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) であり、ナトリウム遷移金属 2 族金属フッ化リン酸塩化合物の合成はできなかった。

30

【符号の説明】

【0047】

- 1 反応容器（テフロン（登録商標）樹脂製）
- 2 外装缶（ステンレススチール製）

【図 1】

