

(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2012-188341

(P2012-188341A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

|                             |               |             |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>CO1G 45/02 (2006.01)</b> | CO1G 45/02    | 4G048       |
| <b>CO1G 45/00 (2006.01)</b> | CO1G 45/00    | 5H050       |
| <b>HO1M 4/505 (2010.01)</b> | HO1M 4/50 1O2 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 42 頁)

|              |                              |          |                                         |
|--------------|------------------------------|----------|-----------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2011-221429 (P2011-221429) | (71) 出願人 | 000003300                               |
| (22) 出願日     | 平成23年10月5日 (2011.10.5)       |          | 東ソー株式会社                                 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-226885 (P2010-226885) |          | 山口県周南市開成町4560番地                         |
| (32) 優先日     | 平成22年10月6日 (2010.10.6)       | (72) 発明者 | 岩田 英一                                   |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          | 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内           |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-283790 (P2010-283790) | (72) 発明者 | 鈴木 直人                                   |
| (32) 優先日     | 平成22年12月20日 (2010.12.20)     |          | 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者 | 山下 三貴                                   |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-40518 (P2011-40518)   |          | 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内           |
| (32) 優先日     | 平成23年2月25日 (2011.2.25)       |          | Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC06 AD04 AE05 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          |                                         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン酸化物及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法

## (57) 【要約】

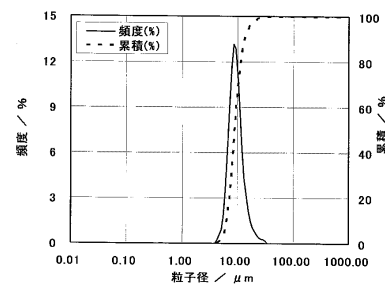
## 【課題】

本発明は、リチウム二次電池用の正極材料として優れたリチウムマンガン系複合酸化物を与えるマンガン酸化物およびその製造方法、並びにこれを用いたリチウムマンガン系複合酸化物を提供するものである。

## 【解決手段】

水銀圧入法によって測定される直径10 μm以上の細孔の細孔体積率が20%以下であり、タップ密度が1.6 g/cm<sup>3</sup>以上であるマンガン酸化物、及びその製造方法を提供する。また、上記マンガン酸化物を用いたリチウムマンガン系複合酸化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】

水銀圧入法によって測定される直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が  $20\%$  以下であり、タップ密度が  $1.6\text{ g/cm}^3$  以上であるマンガン酸化物。

## 【請求項 2】

水銀圧入法によって測定される直径  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率が  $15\%$  以下である、請求項 1 に記載のマンガン酸化物。

## 【請求項 3】

最頻粒子径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上である、請求項 1 又は 2 に記載のマンガン酸化物。

## 【請求項 4】

Na 含有量が  $300$  重量 ppm 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物。

## 【請求項 5】

BET 比表面積が  $5\text{ m}^2/\text{g}$  以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物。

## 【請求項 6】

マンガン酸化物が、四三酸化マンガン及び三二酸化マンガンの少なくとも一方を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物。

## 【請求項 7】

マンガン塩水溶液から請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物を得るマンガン酸化物の製造方法であって、

前記マンガン塩水溶液から、マンガン水酸化物を経由することなく又はマンガン水酸化物を六角板状に結晶化させることなく四三酸化マンガンを経由させてマンガン酸化物を得る晶析工程を有する、マンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 8】

前記晶析工程において、pH が  $6 \sim 9$  及び酸化還元電位が  $0 \sim 300\text{ mV}$  の少なくとも一方を満たす条件で前記マンガン塩水溶液から市三酸化マンガンを経由させてマンガン酸化物を得る晶析工程を有する、マンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 9】

前記晶析工程において、前記マンガン塩水溶液の pH、又は酸化還元電位、若しくはその両者を一定に維持して前記四三酸化マンガンを経由させてマンガン酸化物を得る晶析工程を有する、マンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 10】

前記晶析工程において、前記マンガン塩水溶液の温度を  $40^\circ\text{C}$  以上として前記四三酸化マンガンを経由させてマンガン酸化物を得る晶析工程を有する、マンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 11】

前記晶析工程において、前記マンガン塩水溶液に酸素含有ガスを吹き込む請求項 7 ～ 10 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 12】

前記晶析工程の後に、前記四三酸化マンガンを経由させて焼成する焼成工程を有する請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 13】

前記晶析工程において、前記四三酸化マンガンを経由させて  $530 \sim 940^\circ\text{C}$  で焼成する請求項 12 に記載のマンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 14】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のマンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する混合工程、熱処理する加熱工程と、を有するリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法。

## 【請求項 15】

前記混合工程において、前記マンガン酸化物及び前記リチウム化合物とともに、構成元素としてマンガン及びリチウムとは異なる金属元素を有する異種金属化合物を混合する、

10

20

30

40

50

請求項 14 に記載のリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マンガン酸化物及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法に関する。このリチウムマンガン系複合酸化物は、リチウム二次電池の正極材料等に用いられる。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池の正極材料に適したリチウムマンガン系複合酸化物を得るための原料となるマンガン化合物が求められている。このようなマンガン化合物としては、電解法によって得られる二酸化マンガン（電解二酸化マンガン、 $\text{MnO}_2$ ）、化学合成法によって得られる三二酸化マンガン（ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ）、四三酸化マンガン（ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ）、オキシ水酸化マンガン（ $\text{MnOOH}$ ）などのマンガン酸化物がある。

【0003】

これらマンガン酸化物の中でも、四三酸化マンガンや三二酸化マンガンは結晶構造から計算される真密度が高い。そのため、四三酸化マンガンや三二酸化マンガンは、充填性が高く、電池特性に優れたリチウムマンガン系複合酸化物を得るためのマンガン原料として注目されている。

【0004】

四三酸化マンガンとしては、マンガン溶液中から、アンモニアを含むアルカリ性雰囲気下で水酸化マンガンを生成させた後、さらに溶液中で酸化することにより四三酸化マンガンを得る方法（例えば、特許文献 1 参照）が報告されている。別の方法としては、マンガンイオン、アンモニア及び過酸化水素をアルカリ性水溶液中で混合して四三酸化マンガンを得る方法が報告されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【0005】

一方、リチウムマンガン系複合酸化物の原料用には、電解二酸化マンガンを高温で加熱して得られる三二酸化マンガンが工業的に最も使用されている（特許文献 3～6 参照）。また、炭酸マンガンを焼成中の酸素濃度を調整しながら高温で加熱することにより得られる三二酸化マンガン（特許文献 7～8）や、 $\text{BET}$ 比表面積  $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$  の四三酸化マンガンを焼成して得られる三二酸化マンガン（特許文献 9）をリチウムマンガン系複合酸化物の原料として用いることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2001-114521 号公報

【特許文献 2】特許 3505132 号公報

【特許文献 3】特開平 10-275613 号公報

【特許文献 4】特開 2003-119029 号公報

【特許文献 5】特開 2003-081638 号公報

【特許文献 6】特開 2008-156162 号公報

【特許文献 7】特開 2000-281351 号公報

【特許文献 8】特開 2008-066028 号公報

【特許文献 9】特開 2001-002422 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来のマンガン酸化物は、リチウム化合物との反応性が十分ではないもの、又は充填密度が低いものであった。そのため、これらを原料として得られるリチウムマンガン系複合酸化物の電池特性、特に出力特性及びサイクル特性が十分ではなかった。このため、電池

10

20

30

40

50

特性に優れたリチウムマンガン系複合酸化物を得るためのマンガン原料が求められていた。

#### 【0008】

本発明は、リチウム二次電池用の正極材料として優れたリチウムマンガン系複合酸化物を与えるマンガン酸化物であって、高い充填性を有するとともにリチウム化合物との反応性に優れた細孔構造を有するマンガン酸化物を提供することを目的の一つとする。また、そのようなマンガン酸化物の製造方法、並びにマンガン酸化物を用いるリチウムマンガン系複合酸化物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】

#### 【0009】

本発明者等は、リチウム二次電池の正極材料用のリチウムマンガン系複合酸化物の原料に用いられるマンガン酸化物について鋭意検討を重ねた。その結果、充填密度を有するのみならず細孔構造が制御されたマンガン酸化物、すなわち、高い充填密度と特定の細孔分布を兼ね備えたマンガン酸化物が、リチウムマンガン系複合酸化物の原料に特に適していることを見出した。

#### 【0010】

さらには、マンガン塩水溶液からマンガン水酸化物結晶を経由することなく、又は、マンガン水酸化物の結晶成長を十分に抑制した条件下において直接酸化して得られるマンガン酸化物は、タップ密度が高く、かつ、極めて均一な細孔分布を有することを見出した。

#### 【0011】

すなわち、本発明は、一つの側面において、水銀圧入法によって測定される直径 $10\mu\text{m}$ 以上の細孔の細孔体積率が $20\%$ 以下、タップ密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるマンガン酸化物を提供する。このようなマンガン酸化物は、大きな細孔の割合が従来のものよりも小さいことから、均一な組成と微細構造を有する反応生成物が得られる。また、充填性が良好であることから、密度の高い正極を形成することができる。このため、電池特性に優れたリチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。

#### 【0012】

本発明のマンガン酸化物は、水銀圧入法によって測定される直径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率が $15\%$ 以下であることが好ましい。これによって、細孔サイズのばらつきが小さくなり、微細構造の均一性に優れた反応生成物を得ることができる。このような反応生成物を用いれば、電池特性を一層向上することができる。

#### 【0013】

本発明のマンガン酸化物の最頻粒子径は $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、Na含有量が $300\text{重量ppm}$ 以下であることが好ましい。さらに、BET比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0014】

本発明のマンガン酸化物は、四三酸化マンガン及び三二酸化マンガンの少なくとも一方を含むことが好ましい。これによって、一層優れた電池特性を有するリチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。

#### 【0015】

本発明は、別の側面において、マンガン塩水溶液から上述のマンガン酸化物を得るマンガン酸化物の製造方法であって、マンガン水酸化物を六角板状に結晶化させることなくマンガン塩水溶液から四三酸化マンガンを晶析させてマンガン酸化物を得る晶析工程を有する、マンガン酸化物の製造方法を提供する。

#### 【0016】

この製造方法によれば、大きな細孔の割合が従来のもよりも小さく、充填性に優れたマンガン酸化物を容易に製造することができる。このマンガン酸化物は、リチウム化合物との反応時に、反応の進行にばらつきがないことから、均一な組成と微細構造を有する生成反応物が得られる。したがって、優れた電池特性を有するリチウムマンガン系複合酸化物を生成することができる。

10

20

30

40

50

## 【0017】

本発明のマンガン酸化物の製造方法では、晶析工程において、pHが6～9及び酸化還元電位が0～300mVの少なくとも一方を満たす条件でマンガン塩水溶液から四三酸化マンガンを晶析させることが好ましい。また、pH及び酸化還元電位の少なくとも一方を一定に維持して四三酸化マンガンを晶析させることがより好ましい。

## 【0018】

ここで、「pHを一定に維持する」とは、pHを中心値±0.5の範囲に維持することである。pHは中心値±0.3の範囲に維持することがより好ましく、中心値±0.1の範囲に維持することがさらに好ましい。また、「酸化還元電位を一定に維持する」とは、酸化還元電位を中心値±50mVの範囲で維持することである。酸化還元電位は中心値±30mVの範囲で維持することが好ましく、中心値±20mVの範囲で維持することがより好ましい。

10

## 【0019】

晶析工程において、マンガン塩水溶液の温度を40℃以上として四三酸化マンガンを晶析させることが好ましい。また、晶析工程において、マンガン塩水溶液に酸素含有ガスを吹き込むことが好ましい。

## 【0020】

本発明のマンガン酸化物の製造方法は、晶析工程の後に、四三酸化マンガンを焼成する焼成工程を有していてもよい。焼成工程では、四三酸化マンガン530～940℃で焼成することが好ましい。これによって、充填性に一層優れるとともに、十分に均一な組成と微細構造を有する三二酸化マンガンを得ることができる。

20

## 【0021】

本発明は、さらに別の側面において、上述のマンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する混合工程と、熱処理する加熱工程と、を有するチウムマンガン系複合酸化物の製造方法を提供する。

## 【0022】

このリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法によれば、上述の特徴を有するマンガン酸化物を用いていることから、リチウム二次電池の正極材料として用いた場合に、優れた電池特性を有するリチウムマンガン系複合酸化物を容易に得ることができる。

## 【0023】

上記混合工程において、マンガン酸化物及びリチウム化合物とともに、構成元素としてマンガン及びリチウムとは異なる金属元素を有する異種金属化合物を混合することが好ましい。

30

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明のマンガン酸化物は、高い充填密度（タップ密度）を有するとともに、リチウム化合物との反応性にも優れている。そのため、本発明のマンガン酸化物は、リチウム二次電池の特性、特にサイクル特性や出力特性に優れるリチウムマンガン系複合酸化物を製造するための原料（前駆体）として好適に用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0025】

【図1】実施例1-1で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図2】実施例1-1で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図3】実施例1-1で得られたマンガン酸化物の及び細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図4】実施例1-2で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図5】実施例1-2で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図6】実施例1-2で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図であ

50

る。

【図 7】実施例 1－2 で得られたマンガン酸化物の走査型電子顕微鏡写真（倍率：2, 000 倍）である。

【図 8】実施例 1－3 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 9】実施例 1－3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 10】実施例 1－3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 11】実施例 1－4 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 12】実施例 1－4 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 13】実施例 1－4 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 14】実施例 1－5 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 15】実施例 1－5 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 16】実施例 1－5 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 17】実施例 1－6 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 18】実施例 1－6 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 19】実施例 1－6 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 20】実施例 1－7 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 21】実施例 1－7 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 22】実施例 1－7 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 23】実施例 1－8 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 24】実施例 1－8 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 25】実施例 1－8 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 26】実施例 1－9 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 27】実施例 1－9 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 28】実施例 1－9 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 29】実施例 1－10 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 30】実施例 1－10 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 31】実施例 1－10 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 32】比較例 1－1 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 33】比較例 1－1 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 34】比較例 1－1 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 35】比較例 1－2 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 36】比較例 1－2 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図で

10

20

30

40

50

ある。

【図 3 7】比較例 1 - 2 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 3 8】比較例 1 - 3 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 3 9】比較例 1 - 3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 4 0】比較例 1 - 3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 4 1】比較例 1 - 3 で過酸化水素添加前の反応スラリーを乾燥して得られた生成物の走査型電子顕微鏡写真（倍率：10, 000 倍）である。

10

【図 4 2】比較例 1 - 3 で得られたマンガン酸化物の走査型電子顕微鏡写真（倍率：10, 000 倍）である。

【図 4 3】比較例 1 - 4 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 4 4】比較例 1 - 4 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 4 5】比較例 1 - 4 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 4 6】比較例 1 - 5 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 4 7】比較例 1 - 5 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

20

【図 4 8】比較例 1 - 5 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 4 9】比較例 1 - 6 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 5 0】比較例 1 - 6 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 5 1】比較例 1 - 6 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 5 2】実施例で作製したリチウム二次電池の断面構造を示す模式図である。

【図 5 3】実施例 2 - 1 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 5 4】実施例 2 - 1 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

30

【図 5 5】実施例 2 - 1 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 5 6】実施例 2 - 2 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 5 7】実施例 2 - 2 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 5 8】実施例 2 - 2 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 5 9】実施例 2 - 3 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 6 0】実施例 2 - 3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

40

【図 6 1】実施例 2 - 3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 6 2】比較例 2 - 1 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 6 3】比較例 2 - 1 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 6 4】比較例 2 - 1 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 6 5】比較例 2 - 2 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 6 6】比較例 2 - 2 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図で

50

ある。

【図 6 7】比較例 2-2 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 6 8】比較例 2-3 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 6 9】比較例 2-3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 7 0】比較例 2-3 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 7 1】比較例 2-4 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 7 2】比較例 2-4 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 7 3】比較例 2-4 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【図 7 4】比較例 2-5 で得られたマンガン酸化物の粒度分布を示す図である。

【図 7 5】比較例 2-5 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔体積の分布を示す図である。

【図 7 6】比較例 2-5 で得られたマンガン酸化物の細孔径と細孔面積の分布を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の好適な実施形態を以下に説明する。

[マンガン酸化物]

本発明のマンガン酸化物は、水銀圧入法によって測定される直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が  $20\%$  以下であり、タップ密度が  $1.6\text{ g/cm}^3$  以上である。マンガン酸化物のタップ密度は、好ましくは  $1.8\text{ g/cm}^3$  以上であり、より好ましくは  $1.9\text{ g/cm}^3$  以上であり、さらに好ましくは  $2.0\text{ g/cm}^3$  以上である。タップ密度が  $1.6\text{ g/cm}^3$  未満ではマンガン酸化物の充填性が低くなる。したがって、このようなマンガン酸化物から得られるリチウムマンガン系複合酸化物の充填性は低くなる。

【0027】

マンガン酸化物はタップ密度が高いほど充填性が高くなる傾向がある。しかしながら、マンガン酸化物のタップ密度は好ましくは  $2.6\text{ g/cm}^3$  以下、より好ましくは  $2.5\text{ g/cm}^3$  以下、より好ましくは  $2.4\text{ g/cm}^3$  以下、さらに好ましくは  $2.4\text{ g/cm}^3$  未満、特に好ましくは  $2.2\text{ g/cm}^3$  以下である。このような範囲とすれば、リチウムとの高い反応性を維持したまま、高い充填密度とすることができる。

【0028】

本明細書における「タップ密度」は、一定条件で容器をタッピングして得られる粉体のかさ密度である。そのため、粉体を容器に充填し、一定の圧力で加圧成型をした状態の粉体の密度、いわゆるプレス密度とは異なる。タップ密度は、例えば、後述する実施例に示す方法で測定できる。

【0029】

本実施形態のマンガン酸化物は、水銀圧入法によって測定される直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が  $20\%$  以下である。水銀圧入法によって測定される直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が  $20\%$  を超えるものは、リチウム化合物との反応性が不均一となる。そのため、このような高い細孔体積率を有するマンガン酸化物を原料として用いたリチウムマンガン系複合酸化物は、その二次電池特性、特にサイクル特性及び出力特性が低下する。

【0030】

水銀圧入法により測定される直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率は、好ましくは  $15\%$  以下であり、より好ましくは  $10\%$  以下である。直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が低いほど、リチウム化合物との反応性が均一になりやすい。そのため、このようなマン

10

20

30

40

50

ガン酸化物を原料として得られるリチウムマンガン系複合酸化物も、組成、構造及びサイズの点で高い均一性を有する。一方、直径10  $\mu\text{m}$ 以上の細孔の細孔体積率の下限は特に限定はない。

#### 【0031】

本明細書における「細孔体積率」は、マンガン酸化物の全ての細孔の合計体積に対する所定範囲の直径を有する細孔（例えば、細孔直径10  $\mu\text{m}$ 以上の細孔など）の合計体積の比率である。なお、細孔の直径分布及び細孔体積は、水銀圧入法を採用した市販のポロシメータで測定することができる。

#### 【0032】

本実施形態のマンガン酸化物は、水銀圧入法により測定される直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率が15%以下であることが好ましい。直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の微細細孔が多量に存在すると、マンガン酸化物とリチウム化合物との反応性が不均一となる傾向がある。水銀圧入法によって測定される直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率は15%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。

10

#### 【0033】

なお、通常の条件で得られる電解二酸化マンガンは、水銀圧入法により測定される直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率が高い傾向にある。例えば、電解二酸化マンガンでは、水銀圧入法によって測定される直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率が80%を超える場合もある。

20

#### 【0034】

本実施形態のマンガン酸化物は、水銀圧入法により測定される直径0.05  $\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率が5%以下であることが好ましい。直径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の細孔と同様に、直径0.05  $\mu\text{m}$ 以下の微細な細孔が多量存在すると、リチウム化合物との反応性が不均一となり易い。水銀圧入法により測定される直径0.05  $\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率は5%以下であることが好ましく、1%以下であることがより好ましい。

#### 【0035】

本明細書における「細孔面積率」は、マンガン酸化物の全ての細孔の合計面積に対する所定範囲の直径を有する細孔（例えば、細孔直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の細孔など）の合計面積の比率である。なお、細孔の直径分布及び細孔面積は、水銀圧入法を採用した市販のポロシメータで測定することができる。

30

#### 【0036】

本実施形態のマンガン酸化物は、リチウム化合物との反応性を一層均一にする観点から、粒度分布がシャープであることが好ましい。

#### 【0037】

本実施形態のマンガン酸化物の平均粒子径は特に限定されない。例えば、平均粒子径は1~50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5~30  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【0038】

本実施形態のマンガン酸化物の最頻粒子径（モード径）は5  $\mu\text{m}$ を超えていることが好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、13  $\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、15  $\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。最頻粒子径が5  $\mu\text{m}$ を越えることで、これを原料としてリチウムマンガン系複合酸化物を得た場合、得られるリチウムマンガン系複合酸化物の充填性、特にタップ密度が高くなる傾向にある。

40

#### 【0039】

マンガン酸化物の最頻粒子径の上限に特に制限はない。例えば、その上限は30  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、25  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。最頻粒子径が30  $\mu\text{m}$ 以下であると、このマンガン酸化物をリチウムマンガン系複合酸化物の原料として使用した場合に、リチウムマンガン系複合酸化物の電池特性、特に充放電サイクル特性及び出力特性が一層高くなる傾向にある。

50

## 【0040】

なお、最頻粒子径とは、存在する体積分率が最も高い粒子の粒子径であり、平均粒子径の指標とすることができる。

## 【0041】

本実施形態のマンガン酸化物は、上述の範囲の最頻粒子径を有することに加えて、その粒度の最頻粒子径以下の領域に均一な直径を有する細孔（分布の小さい細孔）を有することが好ましい。例えば、最頻粒子径が10～50 $\mu\text{m}$ の場合、主要な細孔は1～10 $\mu\text{m}$ の範囲に分布し、かつ、それが均一であることが好ましい。さらに、細孔の直径の分布が均一であることが好ましい。

## 【0042】

本実施形態のマンガン酸化物のBET比表面積は、5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、2 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましく、0.8 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましく、0.6 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが特により好ましい。BET比表面積が5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることで、リチウム化合物との反応がより均一になる。BET比表面積は小さいほど、リチウム化合物との反応が均一になりやすい。BET比表面積が好ましくは0.1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは0.2 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは0.3 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積が上記範囲であると、マンガン酸化物とリチウム化合物の反応は一層均一になる傾向にある。

## 【0043】

本実施形態のマンガン酸化物は、金属不純物、特にNaなどのアルカリ金属、Ca、Mgなどのアルカリ土類金属、及び、Feなどの遷移金属が少ないことが好ましい。

## 【0044】

本実施形態のマンガン酸化物のNa含有量は、300重量ppm以下であることが好ましく、250重量ppmであることがより好ましく、200重量ppmであることが更に好ましく、150重量ppmであることが特に好ましく、100重量ppmであることが特により好ましい。マンガン酸化物のNa含有量が300ppm以下であれば、これを原料として得られるリチウムマンガン系複合酸化物中はNa含有量が少なくなる。したがって、これを正極活物質として使用するリチウム二次電池の電池特性、特に充放電サイクル特性が高くなる傾向にある。このような観点から、Na含有量は少ないほど好ましい。ただし、マンガン酸化物が20重量ppmのNaを含有していても、リチウムマンガン系複合酸化物用の原料とした場合の影響はほとんどない。

## 【0045】

充放電サイクル特性を高くする観点から、本実施形態のマンガン酸化物は、Ca含有量が300重量ppm以下であることが好ましく、100重量ppm以下であることがより好ましく、60重量ppm以下であることが更に好ましく、30重量ppm以下であることが特に好ましい。Ca含有量は少ないほど好ましい。ただし、マンガン酸化物が5重量ppmのCaを含有していても、リチウムマンガン系複合酸化物用の原料とした場合の影響はほとんどない。

## 【0046】

充放電サイクル特性を高くする観点から、本実施形態のマンガン酸化物は、Mg含有量が200重量ppm以下であることが好ましく、100重量ppm以下であることがより好ましく、50重量ppm以下であることが更に好ましく、30重量ppm以下であることが特に好ましい。また、Mg含有量は少ないほど好ましい。ただし、マンガン酸化物が1重量ppmのMgを含有していても、リチウムマンガン系複合酸化物用の原料とした場合の影響はほとんどない。

## 【0047】

充放電サイクル特性を高くする観点から、本実施形態のマンガン酸化物は、金属不純物の含有量、特に鉄（Fe）の含有量が少ないことが好ましい。そのため、本実施形態のマンガン酸化物は、鉄の含有量が15重量ppm以下であることが好ましく、10重量ppm以下であることがより好ましく、5重量ppm以下であることがさらに好ましい。

## 【0048】

本実施形態のマンガン酸化物は、充放電サイクル特性を高くする観点から、不純物として金属塩の含有量、特に硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の含有量が少ないことが好ましい。マンガン酸化物における硫酸根の含有量は、1重量%以下であることが好ましく、0.7重量%以下であることがより好ましく、0.5重量%以下であることが更に好ましい。

## 【0049】

本実施形態のマンガン酸化物が、リチウムマンガン系複合酸化物の原料として優れた性能を有する理由は、上述したとおり、高い充填性を有するだけではなく、直径  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の大きな細孔が少ないために、リチウム化合物との反応性の均一性が向上することが挙げられる。さらに、マンガン酸化物の直径  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下の微細な細孔が少ないと、マン

10

## 【0050】

本実施形態のマンガン酸化物は四三酸化マンガン及び三二酸化マンガンの少なくとも一方を含むことが好ましい。四三酸化マンガンの真密度が高い。そのため、マンガン酸化物がこれらの少なくとも一方を含むことで、粉末としても高い充填密度を有する傾向にある。

## 【0051】

四三酸化マンガンの結晶構造はスピネル構造である。この結晶構造は、JCPDS パターンの No. 24-734 の X 線回折パターンと同等の X 線回折パターンを示す。

## 【0052】

四三酸化マンガンの化学式は  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と表わされる。そのため、四三酸化マンガンを  $\text{MnO}_x$  で表記した場合において、そのマンガン元素と酸素元素の比  $x$  は、 $x = 1.33 \sim 1.34$  となる。しかしながら、本実施形態のマンガン酸化物が四三酸化マンガンである場合、四三酸化マンガンのマンガンと酸素の比  $x$  は  $1.33 \sim 1.34$  に限定されるものではない。本実施形態における四三酸化マンガンは、上記の結晶構造を有しており、 $\text{MnO}_x$  で表記した場合において、 $x = 1.20 \sim 1.40$  の範囲で表されるマンガン酸化物であってもよい。 $x$  は  $1.25 \sim 1.40$  であることが好ましく、 $1.30 \sim 1.40$  であることがより好ましい。

20

## 【0053】

一方、三二酸化マンガンの結晶構造は正方晶であることが好ましい。この結晶構造は、JCPDS パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターン ( $\alpha$  型三二酸化マンガン) と同等の X 線回折パターンを示す。

30

## 【0054】

一般的に三二酸化マンガンは化学式で  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と表わされる。そのため、三二酸化マンガンを  $\text{MnO}_x$  で表記した場合において、そのマンガンと酸素の比  $x$  は、 $x = 1.5$  となる。しかしながら、本実施形態のマンガン酸化物が三二酸化マンガンである場合、三二酸化マンガンのマンガンと酸素の比  $x$  は  $1.5$  に限定されるものではない。本実施形態における三二酸化マンガンは、上記の結晶構造を有しており、 $\text{MnO}_x$  で表記した場合において、 $x = 1.45 \sim 1.55$  の範囲であらわされるマンガン酸化物であってもよい。 $x$  は、 $1.48 \sim 1.53$  であることが好ましい。

40

## [マンガン酸化物の製造方法]

本実施形態のマンガン酸化物の製造方法について説明する。従来のマンガン酸化物は、充填性及び細孔構造が十分に制御されていなかった。すなわち、従来のマンガン酸化物は、本実施形態のマンガン酸化物のように、高い充填性を有しておらず、細孔分布も制御されていなかった。この様な細孔構造の制御は、マンガン酸化物の結晶生成を制御することによって初めて可能となったものである。

## 【0055】

本実施形態のマンガン酸化物の製造方法は、マンガン塩水溶液からマンガン水酸化物を経由せずに四三酸化マンガンを晶析させる晶析工程を有する。この晶析工程において、四三酸化マンガンとして製造することができる。

50

## 【0056】

上述の工程、すなわちマンガン塩水溶液からマンガン水酸化物を経由せずに四三酸化マンガンを経由させる工程では、アルカリ性領域でマンガン水酸化物結晶を析出させずにマンガン塩水溶液からマンガン酸化物を製造することができる。すなわち、本実施形態のマンガン酸化物の製造方法は、マンガン塩水溶液からアルカリ性領域でマンガン水酸化物結晶を析出させ、該マンガン水酸化物を酸化剤によって酸化する工程を有さない。すなわち、本実施形態の製造方法は、このような工程を経ることなくマンガン酸化物を製造することができる。

## 【0057】

本実施形態のマンガン酸化物の製造方法は、晶析工程において、マンガン塩水溶液のpHをマンガン水酸化物の生成し難いpHに調整する。これによって、直接、水溶液中のマンガニオンを酸化して四三酸化マンガンを経由させることができる。

10

## 【0058】

なお、本実施形態のマンガン酸化物の製造方法は、晶析工程において、マンガン水酸化物の結晶相が全く生成しない態様、及び、マンガン水酸化物の微結晶が短時間析出した後、それが六角板状の結晶に成長する前に四三酸化マンガンに転化する態様を含む。すなわち、本実施形態のマンガン酸化物の製造方法は、晶析工程において、六角板状のマンガン水酸化物の結晶が生じないことを特徴とする。

## 【0059】

このように六角板状のマンガン水酸化物の結晶が生じたか否かは、得られたマンガン酸化物の粒子形状を観察することによって判断できる。

20

## 【0060】

従来の四三酸化マンガンの製造方法は、マンガン塩水溶液から水酸化マンガンを経由させた後、当該水酸化マンガンを経由して四三酸化マンガンを経由させる。この製造方法では、高い充填性と本願のような細孔分布とを兼ね備えた四三酸化マンガンは得られない。その原因としては、水酸化マンガンに由来する層状マンガン酸化物の真密度が小さいからである。

## 【0061】

マンガン化合物の真密度は、それぞれ、水酸化マンガン ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) が  $3.3 \text{ g/cm}^3$ 、水酸化マンガンを経由して得られる層状構造のオキシ水酸化マンガン ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) が  $3.8 \text{ g/cm}^3$ 、及びオキシ水酸化マンガンが酸化された層状構造のマンガン化合物であるバーネサイト ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) が  $3.7 \text{ g/cm}^3$  である。

30

## 【0062】

このように、これらのマンガン化合物の真密度は、四三酸化マンガンの真密度の  $4.8 \text{ g/cm}^3$  よりも小さい。そのため、これらのマンガン化合物を経由して得られた四三酸化マンガンは、その前駆体である層状マンガン化合物の真密度の影響を受け、その密度が低くなると考えられる。

## 【0063】

本発明の製造方法において、四三酸化マンガンを経由させる際のマンガン塩水溶液のpH又はスラリーのpHは、マンガン水酸化物が生成し難いpHとすることが好ましい。このため、マンガン塩水溶液は弱酸性から弱アルカリ性までのpHとすることがより好ましい。

40

## 【0064】

具体的には、pH 6～pH 9であることが好ましく、pH 6.5～pH 8.5であることがより好ましい。また、pHの中心値がこの範囲であることが更に好ましい。マンガン塩水溶液又はスラリーのpHをこの範囲とすることで、水酸化マンガンが生成しにくくなる。

## 【0065】

マンガン塩水溶液又はスラリーのpHは、晶析工程中、上述の範囲にすることが好ましい。晶析工程中のマンガン塩水溶液又はスラリーのpHのばらつきは小さくすることが好

50

ましい。具体的には、pHを中心値±0.5の範囲、より好ましくは中心値±0.3の範囲、更に好ましくは中心値±0.1の範囲に維持する。

#### 【0066】

本実施形態の製造方法では、晶析工程において、マンガン塩水溶液の酸化還元電位を0～300mVとすることが好ましく、30～150mVの範囲とすることがより好ましい。マンガン塩水溶液の酸化還元電位をこの範囲とすることで、水酸化マンガンが生成しにくくなる。特に、マンガン塩水溶液の酸化還元電位を300mV以下とすることで、針状の粒子形態を有する $\gamma$ -MnOOH（真密度：4.3g/cm<sup>3</sup>）も副生しにくくなり、得られる四三酸化マンガンの充填性が高くなりやすい。

#### 【0067】

晶析工程におけるマンガン塩水溶液又はスラリーの酸化還元電位は、晶析工程中、上述の範囲にすることが好ましい。晶析工程中のマンガン酸塩水溶液又はスラリーの酸化還元電位のばらつきを小さくすることが好ましい。具体的には、酸化還元電位を、好ましくは中心値±50mV、より好ましくは中心値±30mV、更に好ましくは中心値±20mVの範囲に維持する。

#### 【0068】

晶析工程において、pH、酸化還元電位、又はその両者を上記の範囲に維持して晶析するとともに、pH、酸化還元電位、又はその両者の変動幅を小さくすることで、粒度及び細孔分布が十分に均一な四三酸化マンガンを得ることができる。このようにして得られる四三酸化マンガンは、粒子の充填性が高く、リチウム化合物との反応性が十分に均一である。

#### 【0069】

本実施形態の製造方法で使用するマンガン塩水溶液としては、硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガン、及び酢酸マンガンなどの水溶液が例示される。また、金属マンガン、マンガン酸化物等を硫酸、塩酸、硝酸、及び酢酸などの各種の酸水溶液に溶解したものも好適に使用できる。

#### 【0070】

マンガン塩水溶液の濃度に限定は無いが、1モル/L以上であることが好ましい。マンガン塩水溶液の濃度を1モル/L以上とすることで、四三酸化マンガンを効率よく得ることができる。

#### 【0071】

マンガン塩水溶液のpHを調整する場合、アルカリ性の水溶液（以下、アルカリ水溶液）を使用することが好ましい。アルカリ水溶液の種類に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が例示できる。

#### 【0072】

アルカリ水溶液の濃度に限定は無い。しかしながら、反応効率の観点から、アルカリ水溶液のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の濃度は1モル/L以上であることが好ましい。

#### 【0073】

本実施形態の製造方法において、晶析工程では、マンガン塩水溶液の温度は40℃以上であることが好ましく、60～95℃であることがより好ましく、70～80℃であることがさらに好ましい。晶析をする際のマンガン塩水溶液の温度をこの範囲とすることで、四三酸化マンガンの晶析が促進され、かつ、四三酸化マンガンの粒度が均一になりやすくなる。

#### 【0074】

本実施形態の製造方法では、晶析工程において、酸化剤を使用して晶析を行なうことが好ましい。酸化剤の種類は特に限定されないが、酸素含有ガス（空気を含む）、及び過酸化水素等が例示できる。酸化剤として酸素含有ガスを使用することが好ましい。酸素含有ガスをマンガン塩水溶液に吹き込んで晶析することがより好ましい。これにより、四三酸化マンガンの晶析が均一に起こりやすくなる。

10

20

30

40

50

## 【0075】

本実施形態の製造方法では、晶析工程において、マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を混合することが好ましい。これにより、マンガン塩水溶液からの四三酸化マンガンの直接晶析を連続的に行なうことができる。従来の製造方法では、最初に窒素雰囲気下で水酸化マンガンを生成させ、その後、酸素又は空気等の酸化雰囲気下で四三酸化マンガンを生成させていた。このような製造方法では、四三酸化マンガンを得るために反応雰囲気を変更する必要がある。このため、四三酸化マンガンを連続的に製造することができなかった。これに対し、本実施形態の製造方法では、マンガン塩水溶液から四三酸化マンガンを直接晶析する方法を採用しているため、反応雰囲気を工程の途中で変更する必要がない。したがって、マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液とを混合して連続的に四三酸化マンガンを製造することができる。

10

## 【0076】

マンガン塩水溶液とアルカリ性の水溶液の混合方法は、両者を均一に混合できれば特に限定されない。混合方法としては、マンガン塩水溶液にアルカリ水溶液を添加して混合する方法、及びマンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を純水中に添加して混合する方法等が例示できる。マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を十分かつ均一に反応させる観点から、混合方法はマンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を純水中に添加して混合する方法が好ましい。このような混合方法では、マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液とを添加する流量を制御することで、容易に四三酸化マンガンが晶析する速度が制御できる。なお、晶析速度が遅いほど生成する四三酸化マンガンの粒子径が大きくなり、タップ密度が高くなりやすい。

20

## 【0077】

本実施形態の製造方法において、晶析した四三酸化マンガンの粒子が、晶析反応後のスラリー（以下、「反応スラリー」という。）中に滞在する平均時間（以下、「平均滞在時間」という。）は、好ましくは1時間以上であり、より好ましくは3時間以上である。平均滞在時間が1時間以上であると、四三酸化マンガンの粒子成長が進み、得られる四三酸化マンガンのタップ密度が高くなる傾向にある。平均滞在時間が長くなると四三酸化マンガン粒子の粒子成長は進みやすくなる。粒子成長の効率と製造効率とを考慮すると、平均滞在時間は好ましくは30時間以下であり、より好ましくは20時間以下である。

## 【0078】

本実施形態の製造方法では、晶析工程において、錯化剤を共存させずに晶析することが好ましい。本明細書における錯化剤とは、アンモニア、アンモニウム塩、ヒドラジン、及びEDTAの他、これらと同様の錯化能を有するものを指す。

30

## 【0079】

これらの錯化剤は、四三酸化マンガンの晶析挙動に影響を及ぼす。そのため、錯化剤の存在下で得た四三酸化マンガンは、錯化剤を用いずに得た四三酸化マンガンが同様の充填性（タップ密度）を有していても、細孔分布は本発明の四三酸化マンガンと異なる細孔分布となり易い。もしくは、細孔分布が本発明の四三酸化マンガンと同様であっても、充填性が低くなりやすい。

## 【0080】

本実施形態のマンガン酸化物の製造方法は、上述のとおり細孔径が制御された四三酸化マンガンを焼成して、三二酸化マンガンを得る焼成工程を有していてもよい。すなわち、水銀圧入法によって測定される直径10  $\mu\text{m}$ 以上の細孔の細孔体積率が20%以下、タップ密度1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の四三酸化マンガンを焼成することによって、三二酸化マンガンを得ることができる。

40

## 【0081】

本実施形態のマンガン酸化物に含まれる四三酸化マンガンのタップ密度は、1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、1.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。タップ密度は高いほど好ましいが、好ましくは2.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは2.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更に好ましくは2.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ 未満、特に好ましくは2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。このような四三酸化マンガンは、高い充

50

填性を有する。

【0082】

四三酸化マンガンは、水銀圧入法によって測定される直径  $10\ \mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が  $20\%$  以下であり、好ましくは  $15\%$  以下であり、より好ましくは  $10\%$  以下である。

【0083】

四三酸化マンガンは、水銀圧入法によって測定される直径  $0.1\ \mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率が好ましくは  $15\%$  以下であり、より好ましくは  $10\%$  以下であり、さらに好ましくは  $5\%$  以下であり、特に好ましくは  $3\%$  以下である。

【0084】

本実施形態の四三酸化マンガンは、上述の平均粒子径を有する上に、四三酸化マンガンの最頻粒子径以下のサイズを有する均一（分布の小さい）細孔を有することが好ましい。例えば、最頻粒子径が  $10\sim50\ \mu\text{m}$  の場合、主要な細孔の直径は  $1\sim10\ \mu\text{m}$  の範囲に分布することが好ましい。また、その細孔の直径は均一であることが好ましい。

【0085】

四三酸化マンガンの結晶構造はスピネル構造であることが好ましい。これは JCPDS パターンの No. 24-734 の X 線回折パターンと同等の X 線回折パターンを示す構造である。

【0086】

本実施形態における四三酸化マンガンは、上記の結晶構造を有していれば、 $\text{MnO}_x$  で表記した場合において、 $x = 1.20\sim1.40$  であるマンガ酸化物であってもよい。四三酸化マンガンは、 $x = 1.25\sim1.40$  の範囲であることが好ましく、 $x = 1.30\sim1.40$  の範囲であることがより好ましい。

【0087】

四三酸化マンガンの BET 比表面積は、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましく、 $2\ \text{m}^2/\text{g}$  以下であることがより好ましい。BET 比表面積の下限は  $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましく、 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$  以上であることがより好ましく、 $1\ \text{m}^2/\text{g}$  以上であることが更に好ましい。

【0088】

このような四三酸化マンガンの製造方法としては、例えば、マンガ塩水溶液からマンガ水酸化物を經由せずに四三酸化マンガンを晶析させる方法が挙げられる。すなわち、マンガ塩水溶液からマンガ水酸化物を經由せずに四三酸化マンガンを生成させる製造方法が挙げられる。

【0089】

この製造方法では、マンガ塩水溶液からマンガ水酸化物を実質的に經由せずに四三酸化マンガンを生成させる。すなわち、この製造方法では、マンガ塩水溶液からマンガ水酸化物結晶を析出させ、該マンガ水酸化物を酸化剤によって酸化するという工程を実質的に経ることなく四三酸化マンガンを生成させる。この製造方法では、マンガ塩水溶液中の pH をマンガ水酸化物の生成し難い pH として、直接、水溶液中のマンガイオンを酸化して四三酸化マンガンを晶析などにより生成させている。

【0090】

この製造方法では、マンガ水酸化物を実質的に經由せずに四三酸化マンガンを生成させる。これには、マンガ水酸化物の結晶相が全く生成しない態様と、マンガ水酸化物の微結晶が短時間析出した後、それが六角板状の結晶に成長する前に四三酸化マンガんに転化する態様と、が含まれる。

【0091】

本実施形態のマンガ酸化物は、三二酸化マンガンを含んでいてもよい。この三二酸化マンガンは、上述の物性を有する四三酸化マンガンを焼成することによって得ることができる。

【0092】

10

20

30

40

50

四三酸化マンガンの焼成温度は530～940℃であることが好ましく、600～900℃がより好ましく、600～800℃であることが更に好ましい。焼成温度が530℃以上であると、三二酸化マンガンの単相が得られやすい。一方、焼成温度が940℃以下であると、粒子同士の凝結が抑制でき、得られる三二酸化マンガンの充填性、特にタップ密度が高くなりやすい。

#### 【0093】

焼成時間は焼成温度によって異なるが、例えば、1～10時間、好ましくは3～8時間である。焼成雰囲気は大気中、酸素中などが適用でき、大気中で行なうことが簡便であるため好ましい。

#### 【0094】

本実施形態のマンガン酸化物はリチウムマンガン系複合酸化物の原料として好適に用いられる。このマンガン酸化物は、リチウム化合物と混合して熱処理することにより、充填性が高く、組成及び細孔構造の均一性に優れたリチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。

#### （リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法）

本実施形態のリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法は、上述のマンガン酸化物とリチウム及びリチウム化合物の少なくとも一方とを混合する混合工程と、熱処理する加熱工程と、を有する。

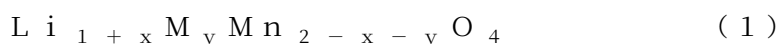
#### 【0095】

混合工程において、マンガン酸化物をリチウム化合物と混合する際に、リチウムマンガン系複合酸化物のリチウム二次電正極材料の特性を改善するために、異種金属化合物を添加してもよい。異種金属化合物は、構成元素としてマンガン及びリチウムとは異なる金属元素を有する。例えば、構成元素としてAl、Mg、Ni、Co、Cr、TiおよびZrの群から選ばれる少なくとも1種以上を含む化合物である。このような異種金属化合物を加えても同様の効果が得られる。

#### 【0096】

リチウムマンガン系複合酸化物は結晶構造がスピネル型であることが好ましい。ありリチウムマンガン系複合酸化物は下記化学式（1）で表される。

#### 【0097】



上記式（1）中、MはLi、Mn、O以外の元素から選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を示し、x、yはそれぞれ下記式（2）、（3）を満たす。

#### 【0098】

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

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

リチウム化合物は、如何なるものを用いてもよい。リチウム化合物として、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、ヨウ化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、及びアルキルリチウム等が例示される。好ましいリチウム化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウム、及び炭酸リチウムなどが例示できる。

#### 【0099】

以上、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0100】

次に、本発明を具体的な実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各実施例及び比較例の評価は以下の通り行った。

#### 〔マンガン酸化物の評価方法〕

#### （細孔分布測定）

本発明では、試料の細孔分布を水銀圧入法によって求めた。細孔分布測定は、マイクロメリティクス社製ポアサイザー9510（商品名）を用い、圧力範囲を大気圧から414

10

20

30

40

50

MPaまで測定した。当該圧力範囲で測定できる細孔の直径の範囲は $0.003\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0101】

細孔分布測定により得られた細孔体積の累積に対する直径 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の体積の割合を求め、これを直径 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔体積率とした。直径 $2\mu\text{m}$ 以下の細孔体積率についても同様にして求めた。

#### 【0102】

細孔分布測定により得られた細孔面積の累積に対する直径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔の面積の割合を求め、これを $10\mu\text{m}$ 以下の細孔面積率とした。直径 $0.05\mu\text{m}$ 以下の細孔面積率についても同様にして求めた。また、細孔分測定の前処理として、試料を $100^\circ\text{C}$ で静置乾燥した。

10

#### 【0103】

(タップ密度)

試料 $5\text{g}$ を $10\text{mL}$ メスシリンダーに充填し、 $200$ 回タッピングした後の密度をタップ密度とした。

#### 【0104】

(平均粒子径)

試料の平均粒子径として、最頻粒子径を測定した。最頻粒子径の測定にはMICROTRAC HRA 9320-X100 (商品名、日機装株式会社)を用いた。なお、測定前に試料を純水に分散させて測定溶液とし、そこにアンモニア水を添加して $\text{pH}8.5$ にした。その後、測定溶液を3分間の超音波分散をした後、最頻粒子径を測定した。

20

#### 【0105】

(BET比表面積)

試料のBET比表面積は、BET1点法の窒素吸着により測定した。なお、BET比表面積の測定に使用した試料は、BET比表面積の測定に先立ち、 $150^\circ\text{C}$ で40分間加熱して脱気処理を行った。

#### 【0106】

(X線回折測定)

試料の結晶相をX線回折によって測定した。測定は一般的なX線回折装置で測定した。線源には $\text{CuK}\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ )を用い、測定モードはステップスキャン、スキャン条件は毎秒 $0.04^\circ$ 、計測時間は3秒、および測定範囲は $2\theta$ として $5^\circ$ から $80^\circ$ の範囲で測定した。

30

#### 【0107】

(化学組成分析)

試料を塩酸と過酸化水素の混合水溶液で溶解し、ICP法によりNa、Mg、Ca、Li、 $\text{SO}_4^{2-}$ 及びMn含有量を求めた。

[マンガン酸化物の製造]

実施例1-1

内容積 $1\text{L}$ の反応槽に純水 $500\text{mL}$ を入れた。この純水を攪拌及び還流しながら $80^\circ\text{C}$ に加温した。 $80^\circ\text{C}$ に加温した純水の酸化還元電位は $150\text{mV}$ であった。当該純水に、酸化還元電位が $100 \pm 20\text{mV}$ になる様に酸素を吹き込みながら、後述する原料液を混合した。これによって、四三酸化マンガンを経析させて、四三酸化マンガンが溶媒中に分散した反応スラリーを得た。

40

#### 【0108】

原料液としては、マンガン塩水溶液と $\text{pH}$ を調整するためのアルカリ水溶液とを用いた。マンガン塩水溶液としては2モル/Lの硫酸マンガン水溶液を、アルカリ水溶液としては2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

#### 【0109】

硫酸マンガン水溶液は、反応槽の純水に一定の流量で連続的に添加した。一方、水酸化ナトリウム水溶液は、反応スラリーの $\text{pH}$ が $6.5$ で一定となるように適宜純水に添加し

50

た。

#### 【0110】

反応スラリーの全量が1 Lになったところで、反応槽から反応スラリーの抜液を開始した。反応スラリーの抜液は、反応スラリーの抜液量と原料液の添加量とが同量となるように連続的に行った。これにより、反応槽内における反応スラリー中の四三酸化マンガンの平均滞在時間を20時間とした。原料液の反応槽への供給を開始してから供給を停止するまでの時間は120時間であった。

#### 【0111】

原料液の混合開始から100～120時間の間に抜液された反応スラリーを回収、ろ過、洗浄して生成物を得た。得られた生成物を100℃で乾燥して実施例1-1のマンガン酸化物とした。その評価結果を表1に示す。

10

#### 【0112】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のX線回折パターンと同等のパターンであり、その結晶相はスピネル構造であった。

#### 【0113】

また、当該マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、 $x=1.3$ であった。これより、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図1に、細孔径と細孔体積の分布を図2に、細孔径と細孔面積の分布を図3に、それぞれ示す。マンガン酸化物の直径 $2\mu m$ 以下の細孔体積率は23.9%以下であった。

20

#### 【0114】

得られたマンガン酸化物のタップ密度は $1.8 g/cm^3$ であった。また、得られたマンガン酸化物について、JIS R1628に準じた測定方法による密度（以下、JIS密度）を求めた。その結果、実施例1-1のマンガン酸化物のJIS密度は $1.98 g/cm^3$ であった。このように、実施例1-1のマンガン酸化物のJIS密度はタップ密度の1.1倍であった。

#### 【0115】

##### 実施例1-2

内容積1 Lの反応槽に純水500 mLを入れた。この純水を攪拌及び還流しながら90℃に加温した。90℃に加温した純水の酸化還元電位は150 mVであった。

30

#### 【0116】

当該純水に、実施例1-1と同様に原料液として2モル/Lの硫酸マンガン水溶液と2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を供給して、四三酸化マンガン粒子を晶析させて、四三酸化マンガンが溶媒中に分散した反応スラリーを得た。この際に、反応スラリーのpHが $7.0 \pm 0.5$ の範囲で推移するように水酸化ナトリウム水溶液の添加量を調整したこと以外は、実施例1-1と同様にして原料液の添加を行なった。また、原料液を添加する際に、反応スラリーへの酸素の吹き込みは行わなかった。

#### 【0117】

原料液の添加に伴い、反応スラリーの酸化還元電位が低下したため、反応スラリーの酸化還元電位が80 mVとなったところで原料液の供給を止めた。

40

#### 【0118】

原料液の供給を止めた後、反応スラリーの酸化還元電位を調整するため、反応スラリーに酸素を吹き込んだ。反応スラリーの酸化還元電位が120 mVになったところで酸素の吹き込みを止め、その後、反応スラリーへの原料液の供給を再開した。

#### 【0119】

上述の反応スラリーへの原料液の供給、及び反応スラリーへの酸素の吹き込みを交互に繰り返し行って、反応スラリーの全量が1000 mLになったところで原料液の供給及び酸素の吹き込みを中断した。

#### 【0120】

原料液の反応槽への供給を開始してから、反応スラリーの全量が1000 mLになるま

50

での時間は30時間であった。反応スラリーの全量が1000mLとなった時点で、反応槽内の反応スラリー500mlを抜液した。

#### 【0121】

抜液後、上述の原料液の供給及び酸素の吹き込みを交互に繰り返して行った。そして、反応スラリーの全量が1000mLになったら、反応槽内の反応スラリー500mlを抜液した。原料液の供給、酸素の吹き込み、及び反応スラリーの抜液の一連の操作を5回繰り返して行った。

#### 【0122】

5回目の抜液が終了した後、上述の原料液の供給、酸素の吹き込みを交互に繰り返した。そして、反応スラリーの全量が1000mLになった後、抜液を行わずに反応スラリーの温度を90℃に維持した。

10

#### 【0123】

反応スラリーを温度90℃に維持したまま、1時間攪拌して反応スラリーを熟成した。反応スラリーの熟成終了後、反応槽内の反応スラリーをろ過、洗浄して生成物を得た。得られた生成物を100℃で乾燥して実施例1-2の四三酸化マンガンとした。評価結果を表1に示した。図7は、実施例1-2で得られたマンガン酸化物の走査型電子顕微鏡写真(倍率:2,000倍)である。

#### 【0124】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo.24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示した。マンガン酸化物の結晶構造はスピネル構造であった。マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合においてxはxは1.34であった。これより、得られた四三酸化マンガンは四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図4に、細孔径と細孔体積の分布を図5に、細孔径と細孔面積の分布を図6に、それぞれ示す。このマンガン酸化物の直径2μm以下の気孔体積率は21.3%であった。得られたマンガン酸化物のタップ密度は1.9g/cm<sup>3</sup>であった。また、このマンガン酸化物のJIS密度は2.09g/cm<sup>3</sup>であった。

20

#### 【0125】

##### 実施例1-3

原料液供給中における反応スラリーのpHを8.0、及び反応温度を70℃に維持したこと以外は、実施例1-1と同様の操作を行なって、実施例1-3のマンガン酸化物を得た。評価結果を表1に示す。

30

#### 【0126】

得られた四三酸化マンガンのX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo.24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示し、当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、xは1.34であった。これらの結果から、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図8に、細孔径と細孔体積の分布を図9に、細孔径と細孔面積の分布を図10に、それぞれ示す。このマンガン酸化物の直径2μm以下の細孔体積率は27.6%であった。また、このマンガン酸化物のタップ密度は2.2g/cm<sup>3</sup>であり、JIS密度は2.42g/cm<sup>3</sup>であった。このように、実施例1-3のマンガン酸化物のJIS密度はタップ密度の1.1倍であった。

40

#### 【0127】

##### 実施例1-4

原料供給中における反応スラリーのpHを7に維持したこと以外は、実施例1-1と同様の操作を行ない、実施例1-4のマンガン酸化物を得た。評価結果を表1に示す。

#### 【0128】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo.24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、

50

x は 1.34 であった。これより、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図 11 に、細孔径と細孔体積の分布を図 12 に、細孔径と細孔面積の分布を図 13 に、それぞれ示す。

#### 【0129】

さらに、得られた四三酸化マンガンの Mg 含有量が 3 重量 ppm、Ca 含有量が 25 重量 ppm、Na 含有量が 41 重量 ppm、Fe 含有量が 3 重量 ppm、及び、 $\text{SO}_4^{2-}$  含有量が 0.54 重量% であった。これらの結果から、実施例 1-4 の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

#### 【0130】

##### 実施例 1-5

原料供給中における反応スラリーの pH を 7.5 に維持したこと以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行なって、実施例 1-5 のマンガン酸化物を得た。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0131】

得られたマンガン酸化物の X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 24-734 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を  $\text{MnO}_x$  で表記した場合、x は 1.33 であった。これより、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図 14 に、細孔径と細孔体積の分布を図 15 に、細孔径と細孔面積の分布を図 16 に、それぞれ示す。

#### 【0132】

さらに、得られた四三酸化マンガンの Mg 含有量が 25 重量 ppm、Ca 含有量が 76 重量 ppm、Na 含有量が 110 重量 ppm、及び、Fe 含有量が 1 重量 ppm であった。これらの結果から、実施例 1-5 の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

#### 【0133】

##### 実施例 1-6

原料液供給中における反応スラリーの pH を 8 に維持したこと以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行ない、実施例 1-6 のマンガン酸化物を得た。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0134】

得られたマンガン酸化物の X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 24-734 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を  $\text{MnO}_x$  で表記した場合、x は 1.34 であった。これより、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。また、実施例 1-6 のマンガン酸化物のタップ密度は  $2.4 \text{ g/cm}^3$  であり、JIS 密度は  $2.62 \text{ g/cm}^3$  であった。このように、実施例 1-6 のマンガン酸化物の JIS 密度はタップ密度の 1.1 倍であった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図 17 に、細孔径と細孔体積の分布を図 18 に、細孔径と細孔面積の分布を図 19 に、それぞれ示す。

#### 【0135】

さらに、得られた四三酸化マンガンの Mg 含有量が 184 重量 ppm、Ca 含有量が 274 重量 ppm、Na 含有量が 188 重量 ppm、Fe 含有量が 1 重量 ppm、及び、 $\text{SO}_4^{2-}$  含有量が 0.16 重量% であった。これより実施例 1-6 の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

#### 【0136】

##### 実施例 1-7

原料液供給中の反応スラリーの pH を 7 に維持したこと、及び、酸化還元電位が 50 mV に維持されるように酸素を吹き込みながら、原料液を供給したこと以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行なった。これによって、実施例 1-7 のマンガン酸化物を得た。評価結果を表 1 に示す。

## 【0137】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、 $x$ は1.33であった。これより、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図20に、細孔径と細孔体積の分布を図21に、細孔径と細孔面積の分布を図22に、それぞれ示す。

## 【0138】

さらに、得られた四三酸化マンガンのMg含有量が12重量ppm、Ca含有量が10重量ppm、Na含有量が274重量ppm、及び、Fe含有量が2重量ppmであった。これらの結果から、実施例1-7の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

10

## 【0139】

## 実施例1-8

原料供給中における反応スラリーのpHを7に維持したこと、及び、酸化還元電位が150mVに維持されるように酸素を吹き込みながら、原料液を供給したこと以外は、実施例1-1と同様の操作を行なった。これによって、実施例1-8の四三酸化マンガンを得た。評価結果を表1に示す。

## 【0140】

得られた四三酸化マンガンのX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。これより、得られた四三酸化マンガンは四三酸化マンガン単相であることが分かった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図23に、細孔径と細孔体積の分布を図24に、細孔径と細孔面積の分布を図25に、それぞれ示す。

20

## 【0141】

さらに、得られた四三酸化マンガンのMg含有量が12重量ppm、Ca含有量が10重量ppm、Na含有量が274重量ppm、及び、Fe含有量が2重量ppmであった。これより実施例1-8の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

## 【0142】

## 実施例1-9

原料液供給中の反応スラリーのpHを7としたこと、及び酸化還元電位が180mVになる様に酸素を吹き込みながら原料液を供給したこと以外は、実施例1-1と同様の操作を行なった。これによって、実施例1-9の四三酸化マンガンを得た。評価結果を表1に示す。

30

## 【0143】

得られた四三酸化マンガンのX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、 $x$ は1.35であった。これらの結果より、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。また、マンガン酸化物の直径 $2\mu m$ 以下の細孔体積率は26.9%であった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図26に、細孔径と細孔体積の分布を図27に、細孔径と細孔面積の分布を図28に、それぞれ示す。

40

## 【0144】

さらに、得られた四三酸化マンガンのMg含有量が12重量ppm、Ca含有量が81重量ppm、Na含有量が146重量ppm、及び、Fe含有量が2重量ppmであった。これより実施例1-9の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

## 【0145】

## 実施例1-10

反応温度を50℃としたこと、反応スラリーのpHを9としたこと、及び、酸化還元電位が60mVになる様に酸素を吹き込みながら原料液を供給したこと以外は、実施例1-

50

1と同様の操作を行なった。これにより、実施例1-10のマンガン酸化物を得た。評価結果を表1に示す。

#### 【0146】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のX線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、 $x$ は1.35であった。これより、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。また、得られた四三酸化マンガンのJIS密度は $1.75\text{ g/cm}^3$ であった。この四三酸化マンガンの粒度分布を図29に、細孔径と細孔体積の分布を図30に、細孔径と細孔面積の分布を図31に、それぞれ示す。

10

#### 【0147】

さらに、得られた四三酸化マンガンのMg含有量が500重量ppm、Ca含有量が450重量ppm、Na含有量が205重量ppm、及び、Fe含有量が7重量ppmであった。これらの値から、実施例1-10の四三酸化マンガンは不純物含有量が少ないことが分かった。

#### 【0148】

##### 比較例1-1

市販の電解二酸化マンガン（東ソー日向株式会社製）を粉碎及び分級して、最頻粒子径 $11\text{ }\mu\text{m}$ の電解二酸化マンガン粒子を得た。評価結果を表1に示す。得られた電解二酸化マンガン粒子のタップ密度は $1.9\text{ g/cm}^3$ であったが、BET比表面積は $40\text{ m}^2/\text{g}$ であり、高い値を示した。

20

#### 【0149】

電解二酸化マンガン粒子において、直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である細孔の細孔体積率は22.8%であった。また、直径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である細孔の細孔面積率は81.3%であった。また、直径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下である細孔の細孔面積率は77.6%であった。この電解二酸化マンガン粒子の粒度分布を図32に、細孔径と細孔体積の分布を図33に、細孔径と細孔面積の分布を図34に、それぞれ示す。

#### 【0150】

##### 比較例1-2

比較例1-1の電解二酸化マンガン粒子を $1050^\circ\text{C}$ で焼成して、比較例1-2のマンガン酸化物を得た。評価結果を表1に示す。

30

#### 【0151】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、四三酸化マンガンであるJCPDSパターンのNo. 24-734と同様なパターン、及び僅かながら三二酸化マンガンであるNo. 41-1442と同様なパターンを示した。このように、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガンと三二酸化マンガンの混合物であった。当該マンガン酸化物のマンガンの酸化度を $MnO_x$ で表記した場合、 $x$ は1.35であった。

#### 【0152】

このマンガン酸化物のBET比表面積は $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、タップ密度は $1.4\text{ g/cm}^3$ であり、低い値であった。マンガン酸化物の最頻粒子径は $13\text{ }\mu\text{m}$ であり、直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな細孔の細孔体積率は66.1%であった。直径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔は細孔面積率で0%であった。また、直径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率は0%であった。このように、電解二酸化マンガンを焼成して得られた四三酸化マンガンは直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔が多かった。この電解二酸化マンガン粒子の粒度分布を図35に、細孔径と細孔体積の分布を図36に、細孔径と細孔面積の分布を図37に、それぞれ示す。

40

#### 【0153】

##### 比較例1-3

内容積1Lの反応槽に純水500mLを入れた。この純水に1L/分の流量で窒素ガスを1時間吹き込んだ。窒素ガスの吹き込む際、純水の温度は $25^\circ\text{C}$ とした。窒素ガスを吹

50

き込んだ後の純水の酸化還元電位は $-15\text{ mV}$ であった。

【0154】

次に、原料液として、 $2\text{ mol/L}$ の硫酸マンガン水溶液と $2\text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を、酸とアルカリが当量になるように同じ流量で純水に供給して混合し、反応スラリーを得た。なお、原料液の混合は、窒素ガスを吹き込みながら行なった。

【0155】

反応スラリーの量が $1000\text{ mL}$ になったところで原料液の混合を止めた。原料液の供給を開始してから終了するまでの時間は $30$ 時間であった。この間の反応スラリーの $\text{pH}$ は $\text{pH}$ が $4\sim 12$ であり、酸化還元電位は酸化還元電位が $-40\sim -20\text{ mV}$ であった。

【0156】

さらに、反応スラリーを温度 $25^\circ\text{C}$ で攪拌しながら、 $6\text{ 重量}\%$ 過酸化水素水溶液 $200\text{ mL}$ を $2$ 時間で添加して反応スラリーを酸化した。過酸化水素水溶液の添加終了後、さらに $1$ 時間攪拌して反応スラリーを熟成した。熟成後、反応槽内の反応スラリーをろ過、及び洗浄して生成物を得た。得られた生成物を $100^\circ\text{C}$ で乾燥し、比較例 $1\sim 3$ のマンガン酸化物とした。評価結果を表 $1$ に示す。

【0157】

得られたマンガン酸化物のX線回折パターンは、JCPDSパターンのNo.  $24-734$ のX線回折パターンと同等のパターンを示した。当該マンガン酸化物の構造はスピネル構造であった。また、マンガンの酸化度を $\text{MnO}_x$ と表記した場合、 $x$ は $1.33$ であった。これらの結果から、得られたマンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。しかしながら、当該マンガン酸化物のタップ密度は $1.0\text{ g/cm}^3$ と低かった。また、BET比表面積は $18.9\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0158】

このマンガン酸化物の最頻粒子径は $6.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 付近および $50\text{ }\mu\text{m}$ 付近にもピークが観測され、広い粒子径分布を有していた。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 付近のピークは、水酸化マンガンから四三酸化マンガンへの構造変化時の未成長粒子に起因すると考えられる。一方、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 付近のピークは酸化前の水酸化マンガン粒子の形骸、およびそれが酸化されたマンガン酸化物に起因すると考えられる。

【0159】

直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな細孔の細孔体積率は $23.6\%$ であり、直径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率は $21.6\%$ であった。また、直径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔面積率は $5.2\%$ であった。

【0160】

さらに、原料液の供給終了後、かつ、過酸化水素水溶液の添加前の反応スラリーを一部回収し、速やかにろ過して洗浄し、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥して生成物を得た。

【0161】

当該生成物のXRDパターンを測定したところ、層状マンガン酸化物である $\beta\text{-MnOOH}$ と四三酸化マンガンのピークが確認された。当該生成物は $\beta\text{-MnOOH}$ と四三酸化マンガンの混合物であった。これらは水酸化マンガンが不均一に酸化して生成したものであった。

【0162】

図 $41$ は、過酸化水素添加前の反応スラリーを乾燥して得られた生成物の走査型電子顕微鏡写真（倍率： $10,000$ 倍）である。図 $42$ は、比較例 $1\sim 3$ で得られたマンガン酸化物の走査型電子顕微鏡写真（倍率： $10,000$ 倍）である。図 $42$ に示すように、SEM観察では、マンガン酸化物には水酸化マンガン結晶に由来する六角板状の粒子が観測された。この結果から、水酸化マンガンが析出したことが確認できた。

【0163】

したがって、比較例 $1\sim 3$ のマンガン酸化物は、析出した層状の水酸化マンガンが酸化されることで得られた四三酸化マンガンであることが分かった。このように、水酸化マンガンから得られた四三酸化マンガンはタップ密度が著しく低く、かつ、広い細孔分布を有

10

20

30

40

50

していた。このマンガン酸化物の粒度分布を図 3 8 に、細孔径と細孔体積の分布を図 3 9 に、細孔径と細孔面積の分布を図 4 0 に、それぞれ示す。

#### 【0164】

##### 比較例 1-4

過酸化水素水溶液による反応スラリーの酸化の際の温度を 80℃とした以外は比較例 1-3 と同様な方法でマンガン酸化物を得た。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0165】

得られたマンガン酸化物の X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 24-734 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。マンガンの酸化度を  $MnO_x$  と表記した場合、 $x$  は 1.34 であった。これらの結果から、当該マンガン酸化物は四三酸化マンガン単相であることが分かった。

10

#### 【0166】

このマンガン酸化物のタップ密度は  $0.9 \text{ g/cm}^3$  と低く、BET 比表面積は  $37.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。このマンガン酸化物の最頻粒子径は  $0.4 \mu\text{m}$  であった。また、 $3 \mu\text{m}$  付近および  $30 \mu\text{m}$  付近にもピークが観測され、当該マンガン酸化物は広い粒子径分布を持っていた。

#### 【0167】

直径  $10 \mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率は 30.5% であり、直径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率は 19.4% であった。また、直径  $0.05 \mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率は 5.5% であった。

20

#### 【0168】

当該マンガン酸化物は比較例 1-3 と同様に水酸化マンガンが酸化されて得られた四三酸化マンガンであった。このため、充填密度が低く、かつ、広い細孔分布を有していた。このマンガン酸化物の粒度分布を図 4 3 に、細孔径と細孔体積の分布を図 4 4 に、細孔径と細孔面積の分布を図 4 5 に、それぞれ示す。

#### 【0169】

##### 比較例 1-5

原料液供給中における反応スラリーの pH を 7 に維持したこと、及び、酸化還元電位が 50 mV に維持されるように酸素を吹き込みながら、原料液を供給したこと以外は実施例 1-1 と同様にしてマンガン酸化物を得た。

30

#### 【0170】

得られたマンガン酸化物は密度が低く、なおかつ、その結晶相は  $Mn_3O_4$  とバーネサイトの混相であった。バーネサイトは水酸化マンガンが酸化されたマンガン酸化物である。そのため、比較例 1-5 のマンガン酸化物は水酸化マンガンを経由して得られたものであることが分かった。このマンガン酸化物の粒度分布を図 4 6 に、細孔径と細孔体積の分布を図 4 7 に、細孔径と細孔面積の分布を図 4 8 に、それぞれ示す。

#### 【0171】

##### 比較例 1-6

原料供給中における反応スラリーの温度を 50℃に維持したこと、pH を 8 に維持したこと、及び、アルカリ水溶液としてアンモニア水を使用したこと以外は実施例 1-1 と同様にしてマンガン酸化物を得た。

40

#### 【0172】

得られたマンガン酸化物は  $Mn_3O_4$  の単相であった。しかしながら、アンモニアが共存していたため、硫酸マンガンから  $Mn_3O_4$  が直接晶析せず、水酸化マンガンを経由していた。このため、得られたマンガン酸化物の充填密度が低かった。このマンガン酸化物の粒度分布を図 4 9 に、細孔径と細孔体積の分布を図 5 0 に、細孔径と細孔面積の分布を図 5 1 に、それぞれ示す。

#### 【0173】

【表 1】

| 試料       | x in $MnO_x$ | 結晶相                                 | BET<br>比表面積<br>( $m^2/g$ ) | タップ<br>密度<br>( $g/cm^3$ ) | 最頻<br>粒子径<br>( $\mu m$ ) | 10 $\mu m$<br>以上の細孔の<br>体積率<br>(%) | 0.1 $\mu m$<br>以下の細孔の<br>面積率<br>(%) | 0.05 $\mu m$<br>以下の細孔の<br>面積率<br>(%) |
|----------|--------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 実施例 1-1  | 1.33         | $Mn_3O_4$                           | 1.5                        | 1.8                       | 8                        | 9.6                                | 1.2                                 | 0                                    |
| 実施例 1-2  | 1.34         | $Mn_3O_4$                           | 1.4                        | 1.9                       | 10                       | 8.6                                | 1.7                                 | 0                                    |
| 実施例 1-3  | 1.34         | $Mn_3O_4$                           | 1.0                        | 2.2                       | 20                       | 9.1                                | 5.1                                 | 0                                    |
| 実施例 1-4  | 1.34         | $Mn_3O_4$                           | 1.1                        | 1.7                       | 9                        | 7.7                                | 0                                   | 0                                    |
| 実施例 1-5  | 1.33         | $Mn_3O_4$                           | 0.4                        | 2.3                       | 20                       | 13.8                               | 0                                   | 0                                    |
| 実施例 1-6  | 1.34         | $Mn_3O_4$                           | 0.3                        | 2.4                       | 22                       | 15.3                               | 0                                   | 0                                    |
| 実施例 1-7  | 1.33         | $Mn_3O_4$                           | 0.6                        | 1.8                       | 12                       | 7.5                                | 0                                   | 0                                    |
| 実施例 1-8  | 1.38         | $Mn_3O_4$                           | 1.3                        | 1.7                       | 14                       | 10.0                               | 0                                   | 0                                    |
| 実施例 1-9  | 1.35         | $Mn_3O_4$                           | 2.0                        | 2.4                       | 14                       | 10.0                               | 0                                   | 0                                    |
| 実施例 1-10 | 1.35         | $Mn_3O_4$                           | 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         | $Mn_3O_4$<br>+ $Mn_2O_3$            | 0.3                        | 1.4                       | 13                       | 66.1                               | 0                                   | 0                                    |
| 比較例 1-3  | 1.33         | $Mn_3O_4$                           | 18.9                       | 1.0                       | 6.5                      | 23.6                               | 21.6                                | 5.2                                  |
| 比較例 1-4  | 1.33         | $Mn_3O_4$                           | 37.0                       | 0.9                       | 0.4                      | 30.5                               | 19.4                                | 5.5                                  |
| 比較例 1-5  | —            | $Mn_3O_4$<br>+ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ | 1.8                        | 1.4                       | 26                       | 42.2                               | 14                                  | 2.9                                  |
| 比較例 1-6  | 1.35         | $Mn_2O_3$                           | 1.7                        | 1.5                       | 31                       | 0.3                                | 0                                   | 0                                    |

## 【0174】

[リチウムマンガン系酸化物の合成]

実施例 1-11

実施例 1-1 で得られた四三酸化マンガンと炭酸リチウムとを乳鉢で混合し、空気流中 800℃で 12 時間焼成し、構成元素として Li 及び Mn を有する複合酸化物を得た。

## 【0175】

得られたリチウムマンガン系複合酸化物はスピネル構造の単相であり、組成は  $Li_{1.12}Mn_{1.78}O_4$  であった。

## 【0176】

表 2 に得られたリチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を示す。

## 【0177】

比較例 1-7

比較例 1-1 で得られた四三酸化マンガンを使用した以外は、実施例 1-11 と同様の方法で構成元素として Li 及び Mn を有する複合酸化物を得た。

## 【0178】

得られたリチウムマンガン系複合酸化物はスピネル構造の単相であり、組成は  $Li_{1.12}Mn_{1.78}O_4$  であった。

## 【0179】

表 2 に得られたリチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を示す。

## 【0180】

## 【表 2】

| 試料       | 結晶相        | 組成                      | 格子定数<br>(Å) | BET<br>比表面積<br>( $m^2/g$ ) | 最頻<br>粒子径<br>( $\mu m$ ) | タップ<br>密度<br>( $g/cm^3$ ) |
|----------|------------|-------------------------|-------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 実施例 1-11 | LiMnスピネル単相 | $Li_{1.12}Mn_{1.78}O_4$ | 8.21        | 0.4                        | 11                       | 1.73                      |
| 比較例 1-7  | LiMnスピネル単相 | $Li_{1.12}Mn_{1.78}O_4$ | 8.21        | 1.5                        | 10                       | 1.70                      |

## 【0181】

# [リチウム二次電池の作製]

実施例 1-11 および比較例 1-7 で得られたリチウムマンガン系複合酸化物と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンと、溶媒である N メチルピロリドンと、を混合した。混合の比率は以下のとおりとした。

## 【0182】

リチウムマンガン系複合酸化物：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン＝66 重量％：17 重量％：17 重量％である。

## 【0183】

得られた合剤スラリーをアルミニウム箔上に塗布した後、温度 150℃で16 時間真空乾燥し、正極合剤シートを作製した。乾燥した正極合剤シートのアルミニウム箔を除いた厚みは約 40 μm であった。

## 【0184】

この正極合剤シートを直径 16 mm の円形に打ち抜いて電池用正極を作製した。得られた電池用正極と金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm）からなる負極、および電解液を用いて、図 52 に示すリチウム二次電池のモデル電池を構成した。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを 1 mol/dm<sup>3</sup> の濃度で溶解して調製した。

## 【0185】

図 52 に示すリチウム二次電池は、セパレーター 6 と、セパレーター 6 の一方面に、セパレーター 6 側から負極 5 と、負極集電体 4 と、が順次積層されるとともに、セパレーター 6 の他方面に、セパレーター 6 側から正極 7 と、正極集電体 8 と、が順次積層された積層構造を有する。また、このリチウム電池は、セパレーター 6 の一方面上に設けられ、負極 5 及び負極集電体 4 を覆う封口板 1 と、セパレーター 6、正極 7、及び正極集電体 8 のそれぞれの端面と封口板 1 の一部を覆うガスケット 2 と、を有する。

# [リチウム二次電池特性の評価]

このモデル電池を用いて電池特性を次の条件で評価した。正極活性物質のリチウムマンガン系複合酸化物 1 g 当たりの放電電流を一定の 0.1 A/g とし、電圧 4.5～3.0 V で定電流放電し、放電容量 C<sub>0.1</sub> (mAh/g) を測定した。一方、放電電流 5 A/g、電圧 4.5～1.0 V で定電流放電し、放電容量を C<sub>5</sub> とした。得られた放電容量の割合 (%) を求め利用率とした。また、電圧 3.0～4.5 V、充放電電流を 0.1 A/g とし、充放電を繰り返し、10 回目の放電の際の放電容量に対する 1000 回目の放電の際の放電容量の割合をサイクル特性 (%) として求めた。

## 【0186】

なお、利用率の測定に際し、C<sub>5</sub> の測定の後、再度 0.1 A/g で測定し、いずれのリチウムマンガン系複合酸化物も放電容量に変化がないこと、及び利用率の測定においてリチウムマンガン系複合酸化物が劣化していないことを確認した。評価結果を表 3 に示す。

## 【0187】

## 【表 3】

| 試料       | 初期容量<br>(mAh/g) | サイクル特性<br>(%, 1000 <sup>th</sup> /10 <sup>th</sup> ) | 出力特性<br>(%, C <sub>5</sub> [5 A/g] / C <sub>0.1</sub> [0.1 A/g]) |
|----------|-----------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 実施例 1-11 | 100             | 84                                                   | 15                                                               |
| 比較例 1-7  | 102             | 72                                                   | 13                                                               |

## 【0188】

実施例 1-11 のリチウムマンガン系複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池は良好な電池特性を示した。特にサイクル特性及び出力特性に優れていた。

# [マンガン酸化物の製造]

## 実施例 2-1

## (四三酸化マンガンの製造)

純水 300 ml に、2 モル/L の硫酸マンガン水溶液と 2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素を吹き込みながら反応させた。反応は、反応温度を 80 °C に、pH を  $\text{pH} = 6.5 \pm 0.5$  に維持して行なった。

## 【0189】

反応中、適宜反応液をサンプリングし、反応生成物を電子顕微鏡及び X 線回折で観察した。反応生成物には  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  由来の六角板状粒子、或いは  $\gamma\text{-MnOOH}$  由来の針状粒子が含まれていなかった。この結果から、実施例 2-1 の反応生成物は、マンガン水酸化物を経由せずに生成したことが確認された。

## 【0190】

100 時間の反応後、反応液を回収、ろ過、洗浄して生成物を得た。得られた生成物を 100 °C で乾燥して四三酸化マンガンを得た。得られた四三酸化マンガンの結晶相は、JCPDS パターンの No. 24-734 と同等であり、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の単相であった。当該四三酸化マンガンの酸化度を  $\text{MnO}_x$  で表記した場合、x は 1.33 であった。得られた四三酸化マンガンの評価結果を表 4 に示す。

## 【0191】

## (三二酸化マンガンの製造)

得られた四三酸化マンガンを、大気中、600 °C で 6 時間焼成し、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表 5 に示す。

## 【0192】

得られた三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。実施例 2-1 の三二酸化マンガンは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図 53 に、細孔径と細孔体積の分布を図 54 に、細孔径と細孔面積の分布を図 55 に、それぞれ示す。

## 【0193】

## 実施例 2-2

反応中の pH を  $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$ 、反応温度を 70 °C とした以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行なって、マンガン酸化物を得た。

## 【0194】

反応中、適宜反応液をサンプリングし、反応生成物を電子顕微鏡及び X 線回折で観察した。反応生成物には  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  由来の六角板状粒子、或いは  $\gamma\text{-MnOOH}$  由来の針状粒子が含まれていなかった。この結果から、実施例 2-1 の反応生成物は、マンガン水酸化物を経由せずに生成したものであることが確認された。

## 【0195】

得られたマンガン酸化物の結晶相は、JCPDS パターンの No. 24-734 と同等であり、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の単相であった。当該四三酸化マンガンの酸化度を  $\text{MnO}_x$  で表記した場合、x は 1.34 であった。

## 【0196】

得られた四三酸化マンガンの評価結果を表 4 に示す。

## 【0197】

得られた四三酸化マンガンを実施例 2-1 と同様な条件で焼成して、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表 5 に示す。

## 【0198】

得られた三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。実施例 2-2 の三二酸化マンガンは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図 56 に、細孔径と細孔体積の分布を図 57 に、細孔径と細孔面積の分布を図 58 に、それぞれ示す。

## 【0199】

## 実施例 2-3

実施例 2-1 と同様な方法で得られた四三酸化マンガンを、大気中、800℃で6時間焼成して、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。

## 【0200】

得られた 三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、J C P D S パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。実施例 2-3 の三二酸化マンガンは、 $\alpha$  型 三二酸化マンガンの単相であった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図59に、細孔径と細孔体積の分布を図60に、細孔径と細孔面積の分布を図61に、それぞれ示す。

## 【0201】

10

## 実施例 2-4

反応中の pH を  $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$ 、反応温度を 50℃として、四三酸化マンガンを合成したこと以外は、実施例 2-1 と同様な方法で 三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。

## 【0202】

## 実施例 2-5

反応中の pH を  $\text{pH} = 7.5 \pm 0.3$ 、反応温度を 60℃として四三酸化マンガンを合成したこと以外は、実施例 2-1 と同様な方法で 三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。

## 【0203】

20

## 比較例 2-1

市販の電解二酸化マンガン（東ソー日向株式会社製）を粉砕して、最頻粒子径 10  $\mu\text{m}$  の電解二酸化マンガン粒子を得た。得られた電解二酸化マンガンを、大気中、600℃で6時間焼成し、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。

## 【0204】

得られた 三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、J C P D S パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。比較例 2-1 の三二酸化マンガンは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。この 三二酸化マンガンは、直径 10  $\mu\text{m}$  以上の細孔は細孔体積率が高く、かつ、タップ密度が低いものであった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図62に、細孔径と細孔体積の分布を図63に、細孔径と細孔面積の分布を図64に、それぞれ示す。

30

## 【0205】

## 比較例 2-2

市販の電解二酸化マンガン（東ソー日向株式会社製）を粉砕して、最頻粒子径 20  $\mu\text{m}$  の電解二酸化マンガン粒子を得た。さらに、電解二酸化マンガンを、大気中、600℃で6時間焼成し、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。

## 【0206】

得られた 三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、J C P D S パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。比較例 2-2 の三二酸化マンガンは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。

40

## 【0207】

この 三二酸化マンガンの直径 10  $\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が 27%であった。また、直径 0.1  $\mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率は 71%であった。また、直径 0.05  $\mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率は 4%であった。このように、得られた三二酸化マンガンのタップ密度は高かったが、10  $\mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率及び 0.1  $\mu\text{m}$  以下の細孔の細孔面積率も高かった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図65に、細孔径と細孔体積の分布を図66に、細孔径と細孔面積の分布を図67に、それぞれ示す。

## 【0208】

## 比較例 2-3

80℃の純水に 2 モル/L の硫酸マンガン水溶液と 2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶

50

液を添加し、窒素ガスを吹き込みながら pH を 4 ～ 12 に維持して水酸化マンガンを含む反応スラリーを得た。その後、この反応スラリーに 6 重量% 過酸化水素水溶液 200 ml を添加して、反応スラリー中の水酸化マンガンを酸化した。

#### 【0209】

酸化後の反応スラリーをろ過及び洗浄し、100℃で乾燥して水酸化マンガンを酸化した四三酸化マンガンを得た。評価結果を表4に示す。

#### 【0210】

得られた四三酸化マンガンの X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 24-734 の X 線回折パターンと同等のパターンであった。比較例 2-3 の四三酸化マンガンは、スピネル構造の単相であった。また、マンガンの酸化度を  $MnO_x$  と表記した場合、 $x$  は 1.33 であった。

10

#### 【0211】

この四三酸化マンガン、大気中、600℃で6時間焼成して、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。得られた三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。これの結果から比較例 2-3 の三二酸化マンガンは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。

#### 【0212】

10  $\mu m$  以上の細孔の細孔体積率が 15% を越える四三酸化マンガンを原料として得られた三二酸化マンガンは、10  $\mu m$  以上の細孔の細孔体積率が高いだけでなく、タップ密度も低かった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図68に、細孔と細孔体積率の分布を図69に、細孔径と細孔面積の分布を図70に、それぞれ示す。

20

#### 【0213】

##### 比較例 2-4

最頻粒子径 2  $\mu m$  及びタップ密度 1.1  $g/cm^3$  の炭酸マンガン、窒素中（酸素濃度は 1% 以下）、650℃で1時間焼成した。その後、大気中（酸素濃度は 21%）、650℃で2時間焼成し、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示した。また、この三二酸化マンガンの粒度分布を図71に、細孔径と細孔体積の分布を図72に、細孔径と細孔面積の分布を図73に、それぞれに示す。

#### 【0214】

得られた三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。これは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。

30

#### 【0215】

三二酸化マンガンの直径 10  $\mu m$  以上の細孔の細孔体積率は 35% であった。このように、酸素濃度を調整した雰囲気中で炭酸マンガン焼成して得られた三二酸化マンガンは、直径 10  $\mu m$  以上の細孔体積率が 30% 以上と高い値であった。

#### 【0216】

##### 比較例 2-5

化学合成二酸化マンガン（国際共通試料 No. 12）を粉砕及び分級して、最頻粒子径 26  $\mu m$  の化学合成二酸化マンガン粒子を得た。

40

#### 【0217】

得られた化学合成二酸化マンガン、大気中、600℃で6時間焼成して、三二酸化マンガンを得た。評価結果を表5に示す。

#### 【0218】

得られた三二酸化マンガンの X 線回折パターンは、JCPDS パターンの No. 41-1442 の X 線回折パターンと同等のパターンを示した。これは、 $\alpha$  型三二酸化マンガンの単相であった。

#### 【0219】

三二酸化マンガンの直径 10  $\mu m$  以上の細孔の細孔体積率は 8% であった。化学合成

50

二酸化マンガンを焼成して得られた三二酸化マンガンは、直径  $10\ \mu\text{m}$  以上の細孔の細孔体積率が低かったものの、タップ密度が低かった。さらに、その細孔のほとんどは直径  $0.1\ \mu\text{m}$  以下、さらには直径  $0.05\ \mu\text{m}$  以下の微細なものであった。この三二酸化マンガンの粒度分布を図 7 4 に、細孔径と細孔体積の分布を図 7 5 に、細孔径と細孔面積の分布を図 7 6 に、それぞれ示す。

【0 2 2 0】

【表 4】

| 実施例<br>／比較例        | 結晶相                     | Na 含有量<br>(ppm) | BET 比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | タップ密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 最頻粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | $10\ \mu\text{m}$ 以上の<br>細孔の体積率<br>(%) | $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の<br>細孔の面積率<br>(%) | $0.05\ \mu\text{m}$ 以下の<br>細孔の面積率<br>(%) |
|--------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| 実施例 2-1<br>実施例 2-3 | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | 60              | 1.3                                   | 1.81                                | 11                         | 9                                      | 1                                       | 0                                        |
| 実施例 2-2            | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | 110             | 0.4                                   | 2.38                                | 22                         | 7                                      | 0                                       | 0                                        |
| 実施例 2-4            | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | 310             | 1.9                                   | 1.81                                | 11                         | 8                                      | 0                                       | 0                                        |
| 実施例 2-5            | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | 130             | 1.3                                   | 2.00                                | 13                         | 7                                      | 0                                       | 0                                        |
| 比較例 2-3            | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | 190             | 21.3                                  | 1.23                                | 11                         | 21                                     | 12                                      | 2                                        |

10

【0 2 2 1】

【表 5】

| 実施例<br>／比較例 | 結晶相                               | Na 含有量<br>(ppm) | BET 比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | タップ密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 最頻粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | $10\ \mu\text{m}$ 以上の<br>細孔の体積率<br>(%) | $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の<br>細孔の面積率<br>(%) | $0.05\ \mu\text{m}$ 以下の<br>細孔の面積率<br>(%) |
|-------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| 実施例 2-1     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 70              | 1.0                                   | 1.83                                | 11                         | 14                                     | 5                                       | 0                                        |
| 実施例 2-2     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 100             | 0.2                                   | 2.48                                | 22                         | 15                                     | 0                                       | 0                                        |
| 実施例 2-3     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 70              | 0.6                                   | 1.84                                | 11                         | 15                                     | 0                                       | 0                                        |
| 実施例 2-4     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 340             | 0.8                                   | 1.84                                | 11                         | 12                                     | 0                                       | 0                                        |
| 実施例 2-5     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 140             | 0.5                                   | 2.03                                | 13                         | 15                                     | 0                                       | 0                                        |
| 比較例 2-1     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 230             | 4.1                                   | 1.61                                | 10                         | 31                                     | 68                                      | 7                                        |
| 比較例 2-2     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 220             | 4.4                                   | 1.81                                | 20                         | 27                                     | 71                                      | 4                                        |
| 比較例 2-3     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 180             | 9.9                                   | 1.23                                | 11                         | 23                                     | 18                                      | 4                                        |
| 比較例 2-4     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 20              | 18.3                                  | 1.22                                | 3                          | 35                                     | 69                                      | 57                                       |
| 比較例 2-5     | $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 単相 | 380             | 24.4                                  | 1.44                                | 26                         | 8                                      | 99                                      | 74                                       |

20

【0 2 2 2】

〔リチウムマンガン系複合酸化物の合成〕

実施例 2-6

実施例 2-1 で得られた三二酸化マンガンと炭酸リチウムとを乳鉢で混合して、空気流中  $800^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成し、構成元素として Li 及び Mn 有するリチウムマンガン系複合酸化物を得た。得られたリチウムマンガン系複合酸化物はスピネル構造の単相であった。この組成は  $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$  であった。表 6 に得られたリチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を示す。

30

【0 2 2 3】

比較例 2-6

実施例 2-1 で得られた三二酸化マンガンの代わりに比較例 2-1 で得られた三二酸化マンガンを使用した以外は、実施例 2-6 と同様の方法で構成元素として Li 及び Mn を有するリチウムマンガン系複合酸化物を得た。表 6 に得られたリチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を示す。

【0 2 2 4】

比較例 2-7

実施例 2-1 で得られた三二酸化マンガンの代わりに比較例 2-2 で得られた三二酸化マンガンを使用した以外は、実施例 2-6 と同様の方法で構成元素として Li 及び Mn を有するリチウムマンガン系複合酸化物を得た。表 6 に得られたリチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を示す。

40

【0 2 2 5】

比較例 2-8

実施例 2-1 で得られた三二酸化マンガンの代わりに比較例 2-5 で得られた三二酸化マンガンを使用した以外は、実施例 2-6 と同様な方法で構成元素として Li 及び Mn を有するリチウムマンガン系複合酸化物を得た。表 6 に得られたリチウムマンガン系複合酸

50

化物の評価結果を示す。

【0226】

【表6】

| 実施例<br>／比較例 | 結晶相        | 組成                                                   | Na含有量<br>(ppm) | 格子定数<br>(Å) | BET比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 最頻粒子径<br>(μm) | タップ密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------|------------|------------------------------------------------------|----------------|-------------|--------------------------------|---------------|-------------------------------|
| 実施例2-6      | LiMnスピネル単相 | Li <sub>1.12</sub> Mn <sub>1.88</sub> O <sub>4</sub> | 51             | 8.209       | 0.4                            | 10            | 1.83                          |
| 比較例2-6      | LiMnスピネル単相 | Li <sub>1.12</sub> Mn <sub>1.88</sub> O <sub>4</sub> | 210            | 8.208       | 0.6                            | 10            | 1.54                          |
| 比較例2-7      | LiMnスピネル単相 | Li <sub>1.12</sub> Mn <sub>1.88</sub> O <sub>4</sub> | 220            | 8.210       | 0.6                            | 20            | 1.76                          |
| 比較例2-8      | LiMnスピネル単相 | Li <sub>1.12</sub> Mn <sub>1.88</sub> O <sub>4</sub> | 130            | 8.212       | 2.4                            | 26            | 1.49                          |

【0227】

〔リチウム二次電池の作製〕

(リチウム二次電池の作製)

実施例2-6および比較例2-6～2-8で得られたリチウムマンガン系複合酸化物と、導電剤であるポリテトラフルオロエチレン及びアセチレンブラックとの混合物（商品名：TAB-2）とを、重量比で2：1の割合で混合した。この混合粉体を、1ton/cm<sup>2</sup>（98.0665MPa）の圧力でペレット状に成型した。これをメッシュ（SUS316製）上に置いて150℃で減圧乾燥し、電池用正極を作製した。得られた電池用正極と金属リチウム箔（厚さ0.2mm）からなる負極、及びエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒（体積比1：2）に六フッ化リン酸リチウムを1mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解した電解液を用いてCR2032型コインセルを構成した。

【0228】

この電池を用いて、0.4mA/cm<sup>2</sup>（0.3時間放電率に相当）の定電流で電池電圧が4.3Vから3.0Vの間で1回充放電させ、初期充放電容量とした。次に、4.3Vから3.0Vの間で0.3時間充放電率で500回充放電させた。10回目の放電容量に対する500回目の放電容量の比率を放電容量維持率とした。温度は60℃とした。評価結果を表7に示す。

【0229】

【表7】

| 実施例<br>／比較例 | 初期容量<br>(mAh/g) | サイクル特性<br>(%, 500th/10th) |
|-------------|-----------------|---------------------------|
| 実施例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                        |

【0230】

これらの結果より、実施例2-6のリチウムマンガン系複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池は、比較例と比べて、良好な電池特性、特に高温でも良好な放電容量維持率（サイクル特性）を示した。

【0231】

充填性が高くても、直径10μm以上の細孔の細孔体積率が高い三二酸化マンガン为原料として得られたリチウムマンガン系複合酸化物は、サイクル特性、特に高温でのサイクル特性が著しく低くなることがわかった。

【0232】

直径10μm以上の細孔の細孔体積率が10%より低くても、充填性が低い三二酸化マンガン为原料として得られたリチウムマンガン系複合酸化物は、サイクル特性、特に高温でのサイクル特性が著しく低くなることがわかった。

【0233】

これらの実施例及び比較例から、マンガン原料として、高い充填性を有しつつ、直径10μm以上の細孔の細孔体積率が低い三二酸化マンガンを用いることで、リチウムマンガン系複合酸化物のサイクル特性を向上できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0234】

本発明によれば、リチウム二次電池の正極活物質として用いられるリチウムマンガン系複合酸化物、特に、放電容量維持率に優れたリチウムマンガン系複合酸化物の原料として使用できるマンガン酸化物を提供できる。

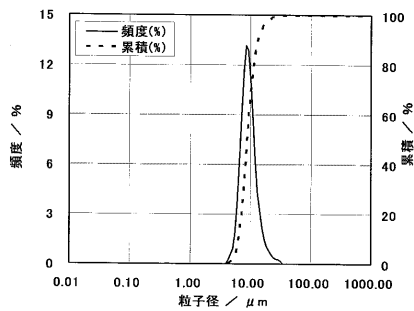
【符号の説明】

【0235】

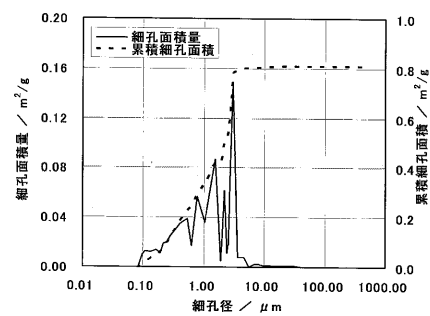
- 1：封口板
- 2：ガスケット
- 3：ケース
- 4：負極集電体
- 5：負極
- 6：セパレーター
- 7：正極
- 8：正極集電体

10

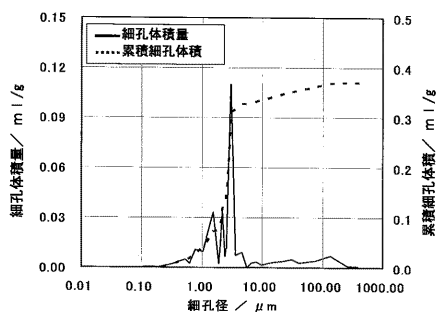
【図1】



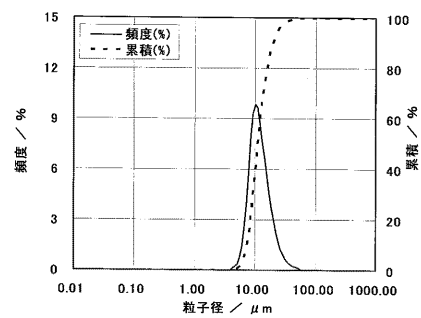
【図3】



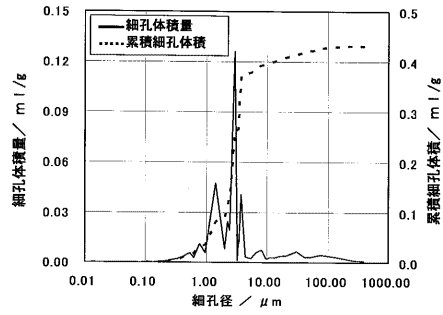
【図2】



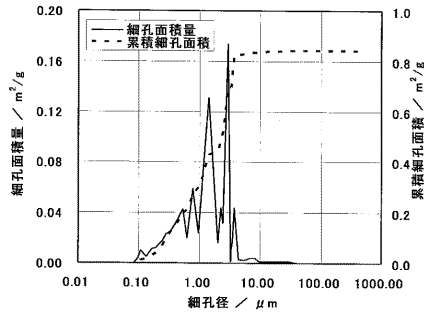
【図4】



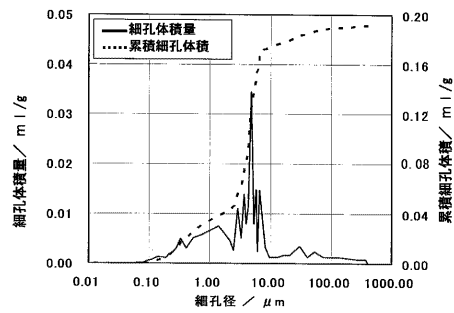
【図 5】



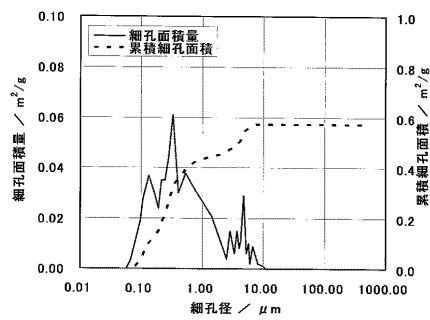
【図 6】



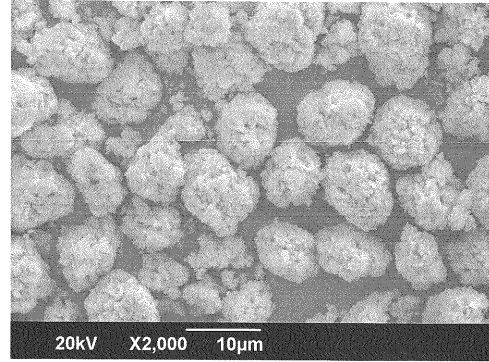
【図 9】



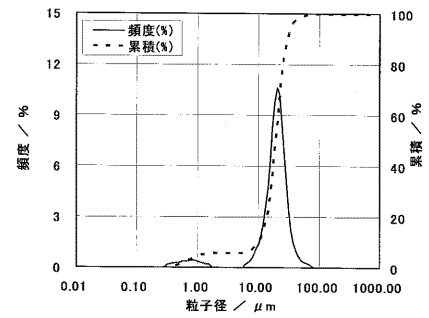
【図 10】



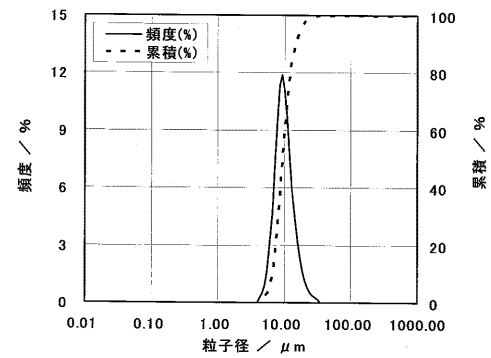
【図 7】



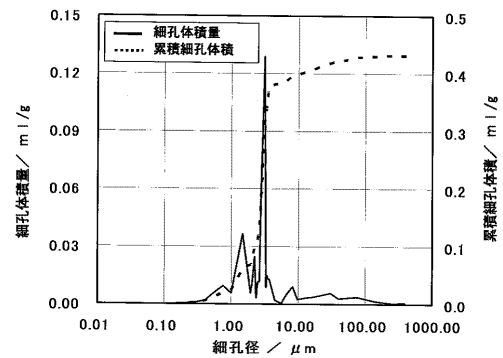
【図 8】



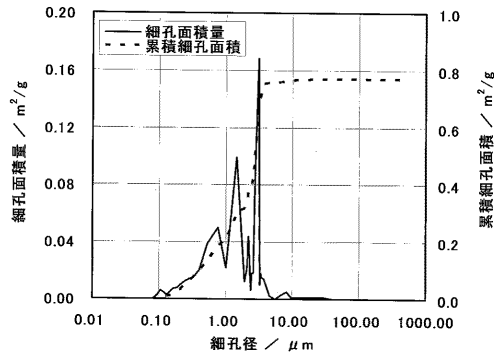
【図 11】



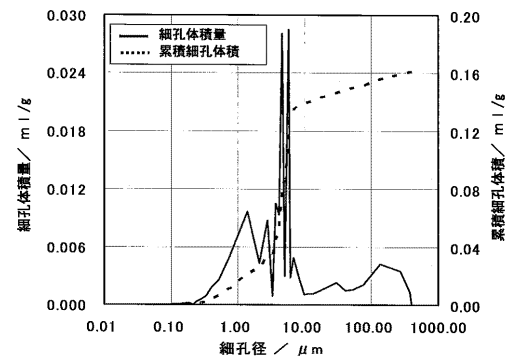
【図 12】



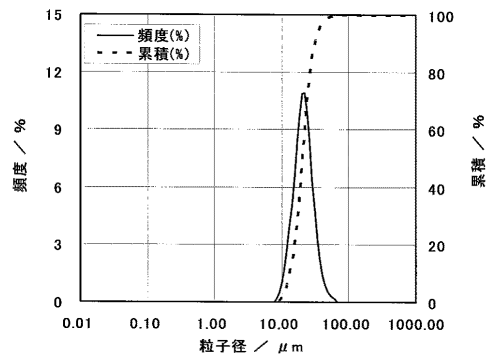
【図 13】



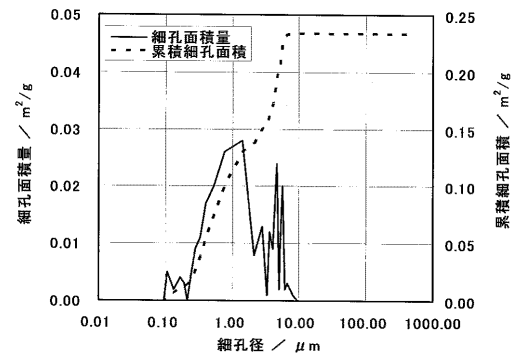
【図 15】



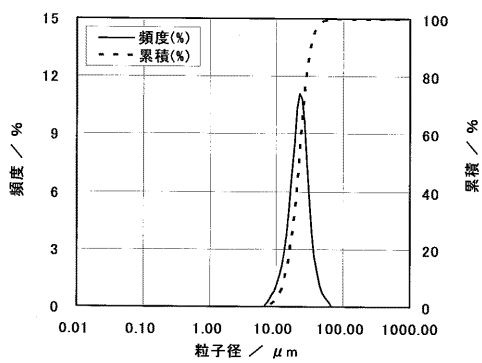
【図 14】



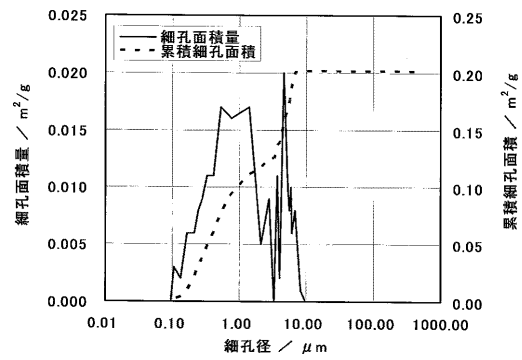
【図 16】



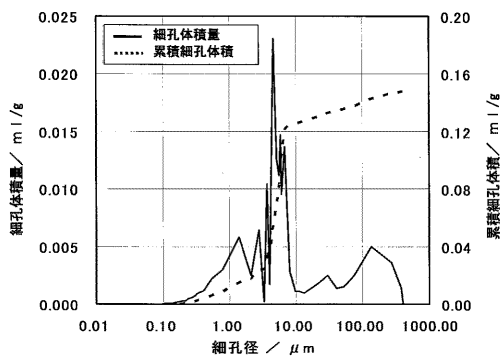
【図 17】



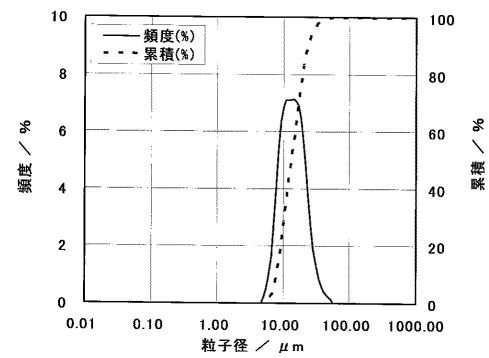
【図 19】



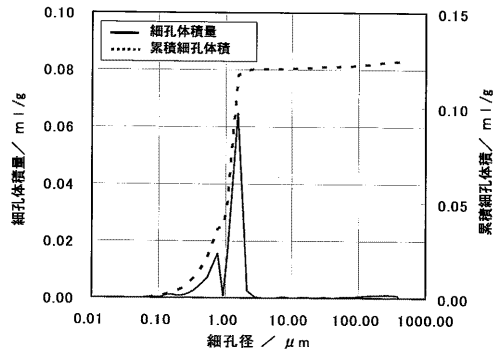
【図 18】



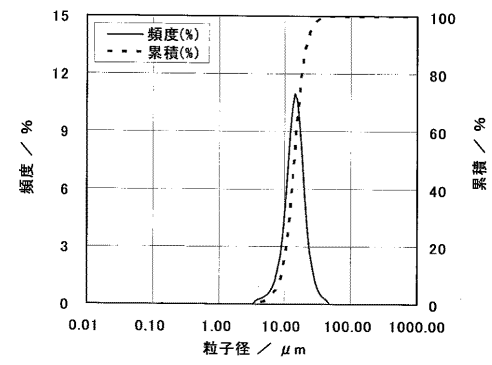
【図 20】



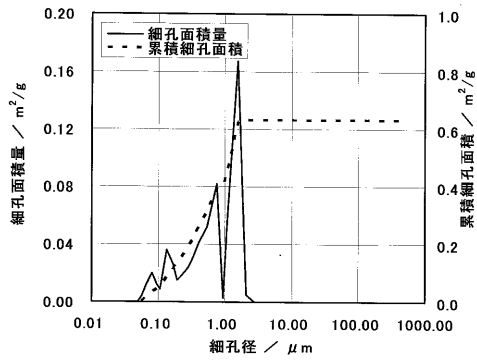
【図 2 1】



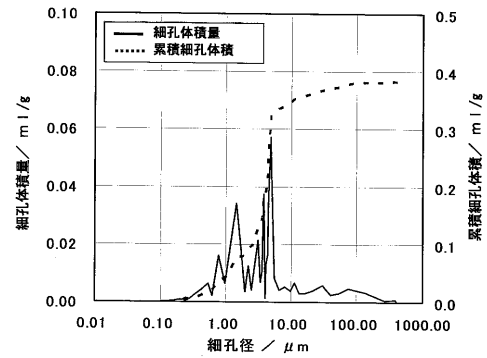
【図 2 3】



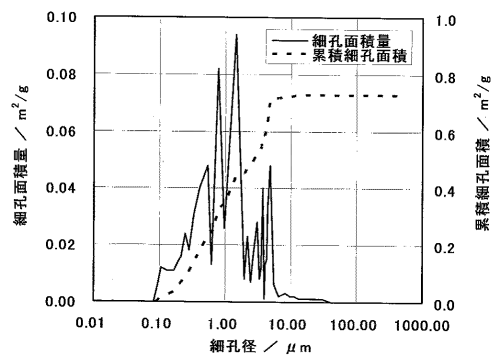
【図 2 2】



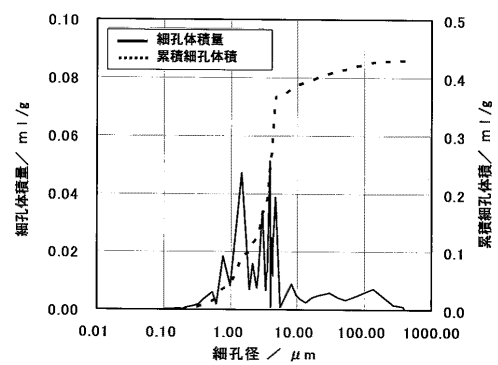
【図 2 4】



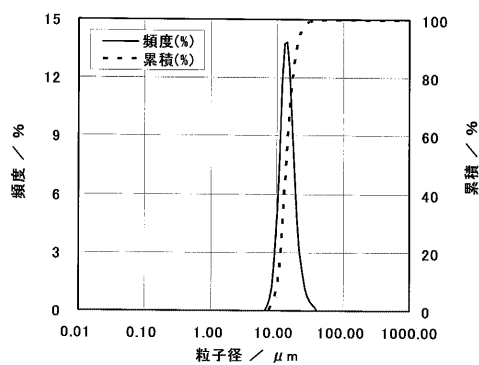
【図 2 5】



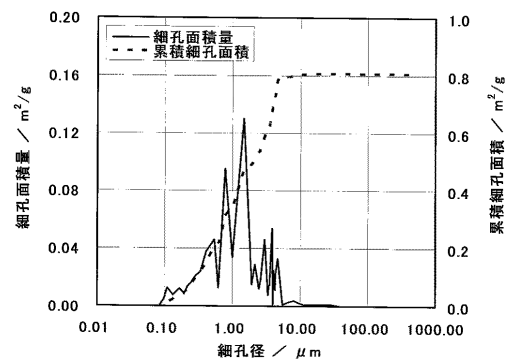
【図 2 7】



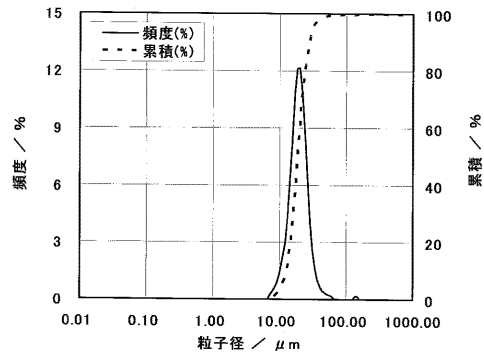
【図 2 6】



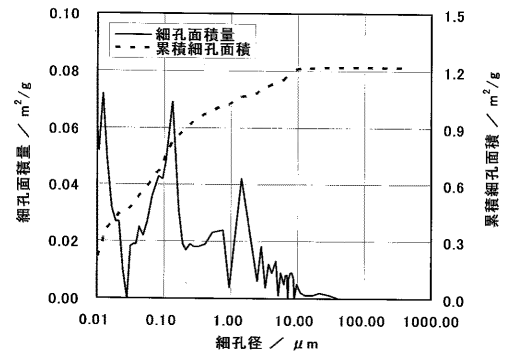
【図 2 8】



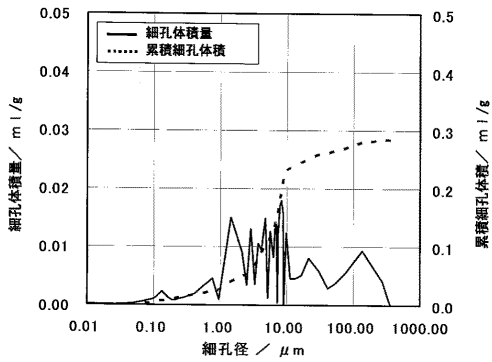
【図 29】



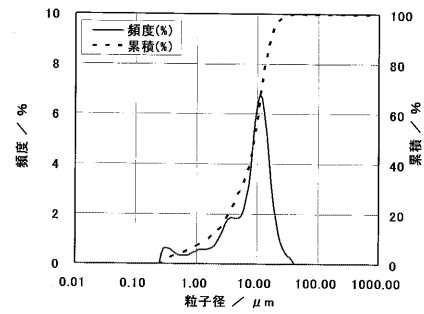
【図 31】



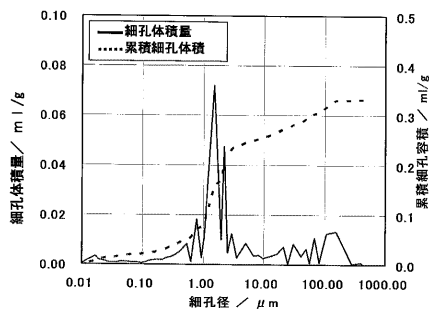
【図 30】



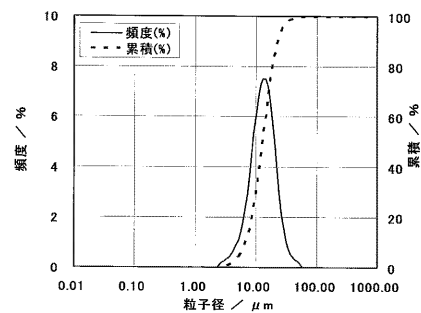
【図 32】



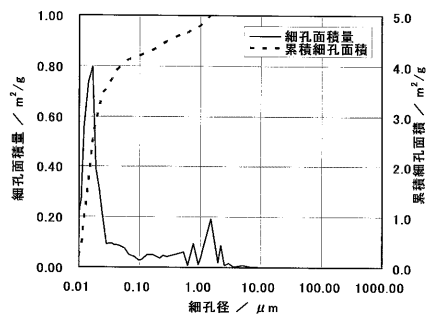
【図 33】



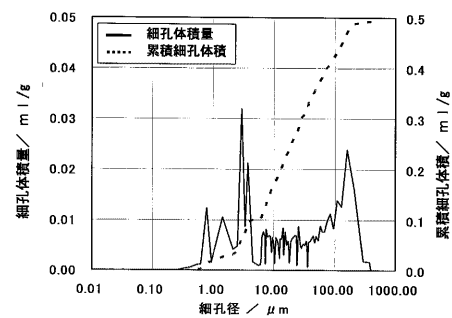
【図 35】



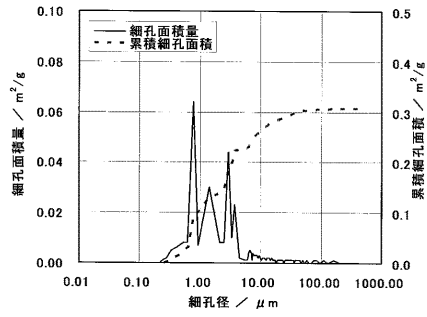
【図 34】



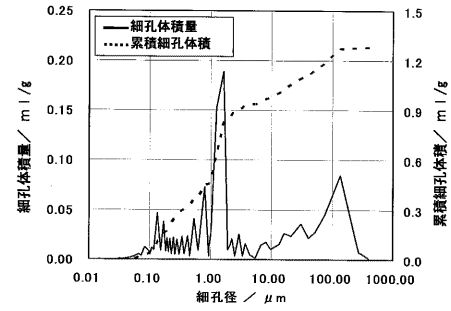
【図 36】



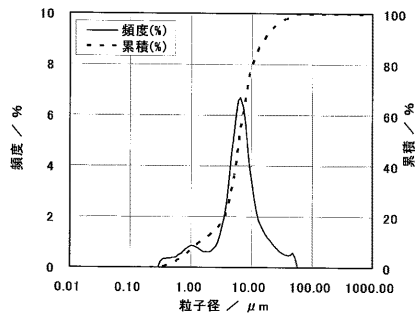
【図 3 7】



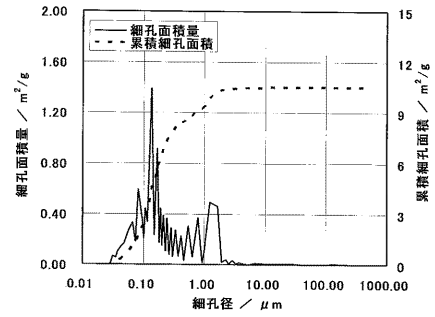
【図 3 9】



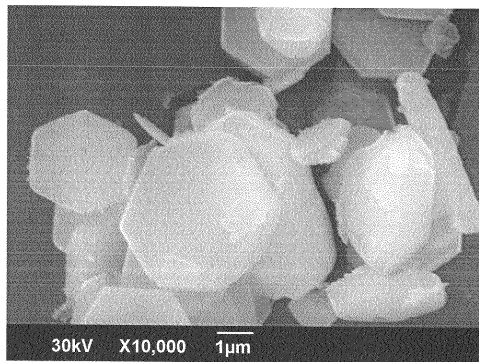
【図 3 8】



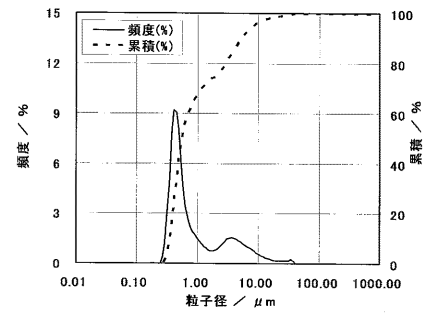
【図 4 0】



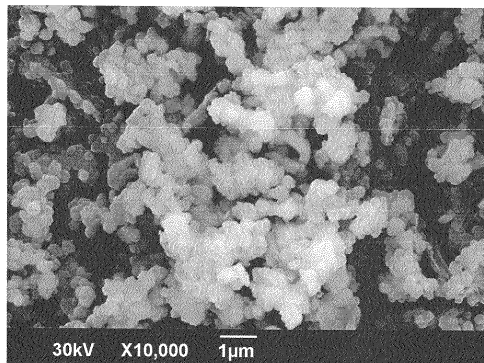
【図 4 1】



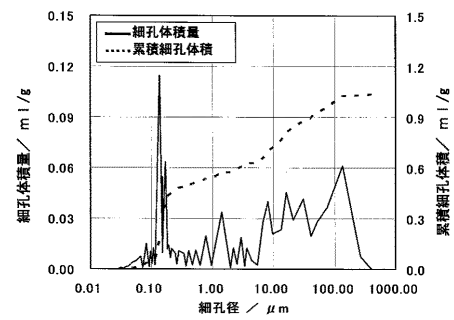
【図 4 3】



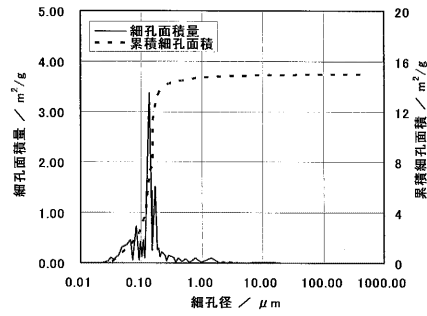
【図 4 2】



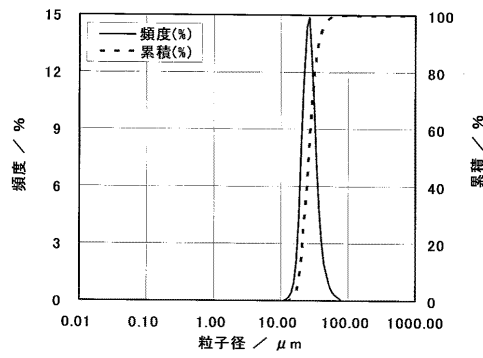
【図 4 4】



【図 4 5】

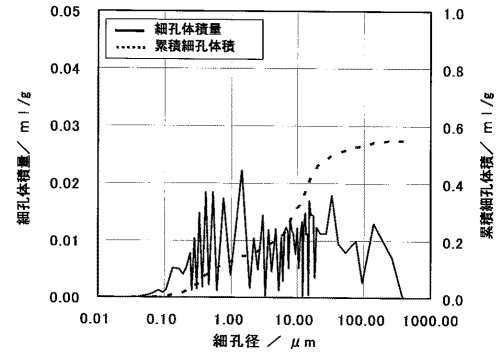


【図 4 6】

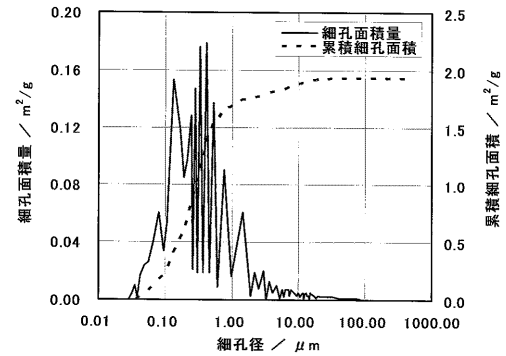


1》

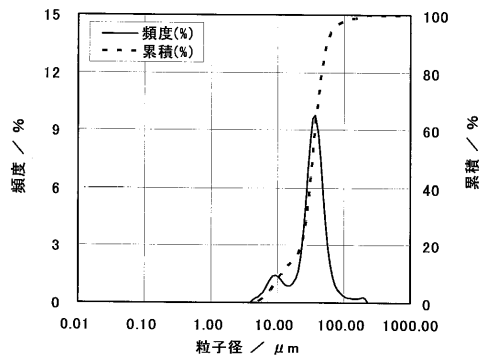
【図 4 7】



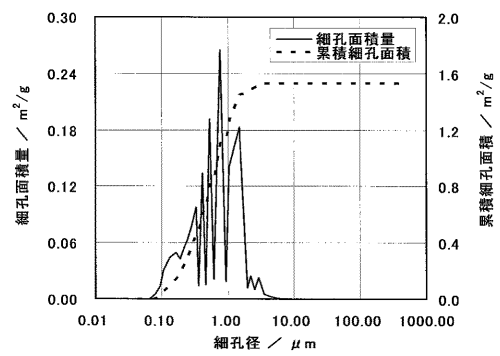
【図 4 8】



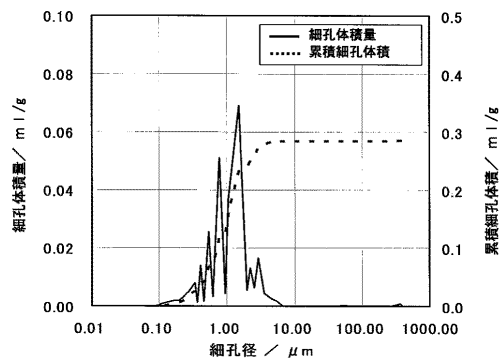
【図 4 9】



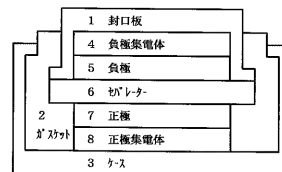
【図 5 1】



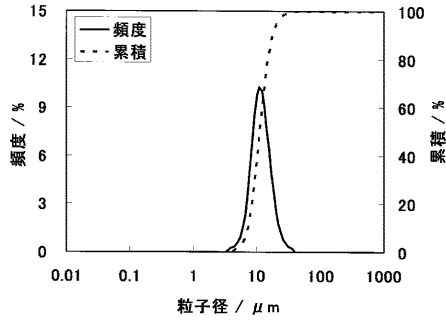
【図 5 0】



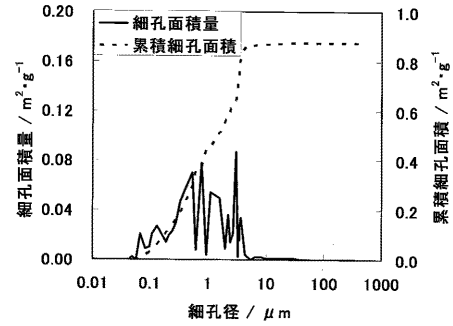
【図 5 2】



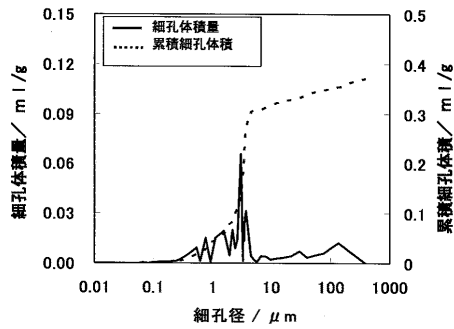
【図 5 3】



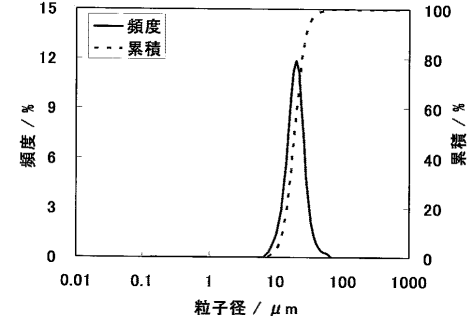
【図 5 5】



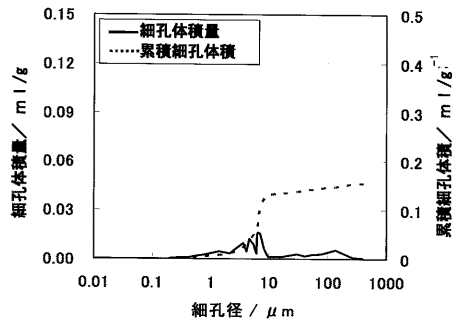
【図 5 4】



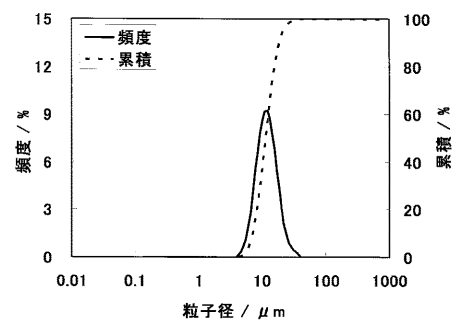
【図 5 6】



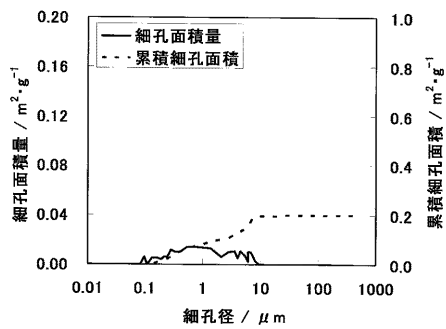
【図 5 7】



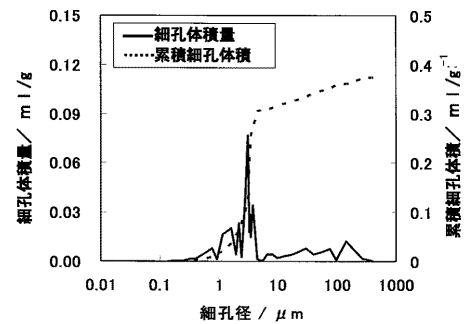
【図 5 9】



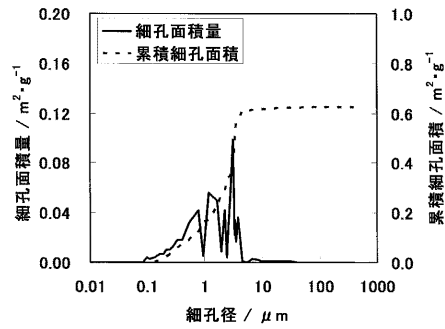
【図 5 8】



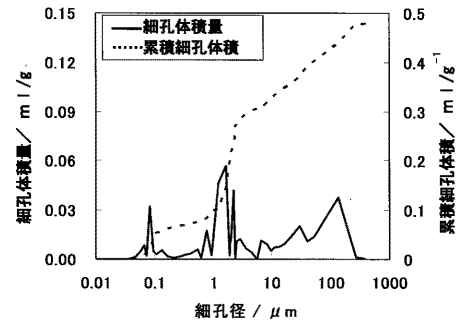
【図 6 0】



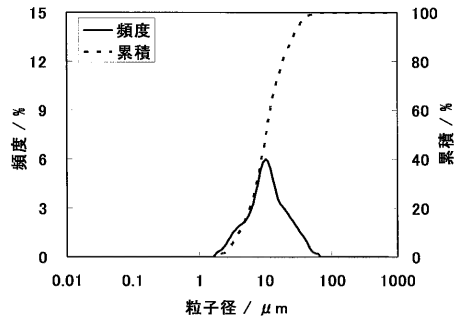
【図 6 1】



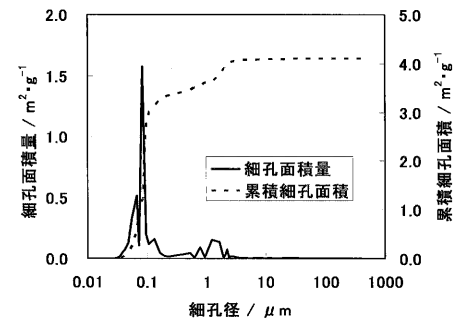
【図 6 3】



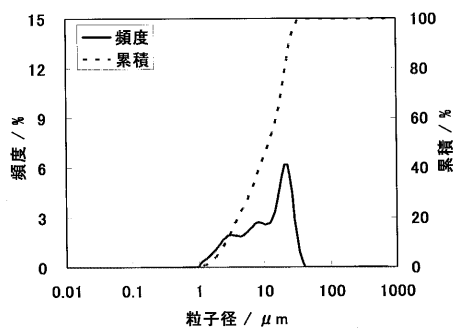
【図 6 2】



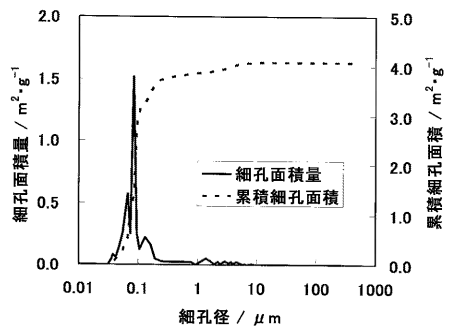
【図 6 4】



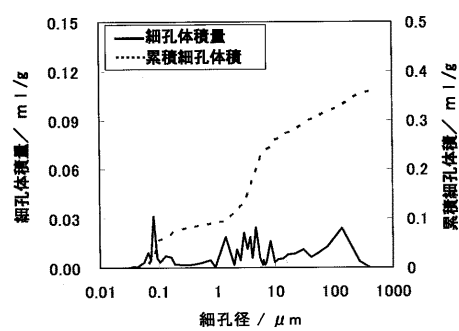
【図 6 5】



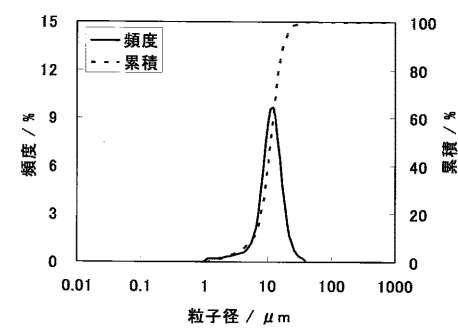
【図 6 7】



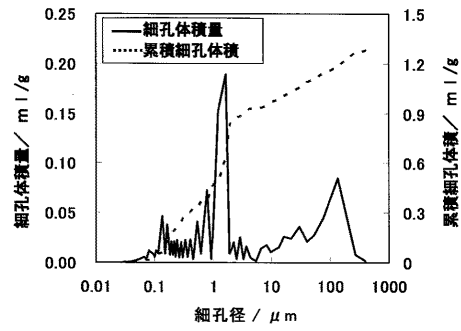
【図 6 6】



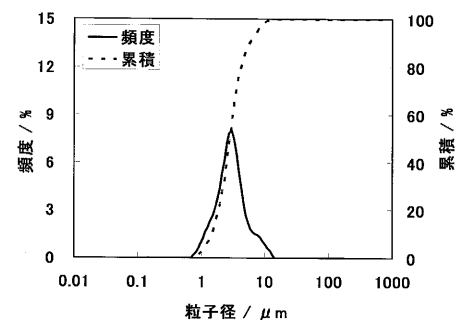
【図 6 8】



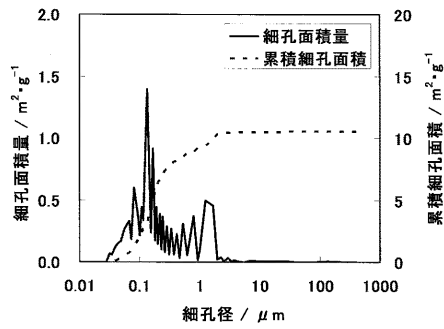
【図 69】



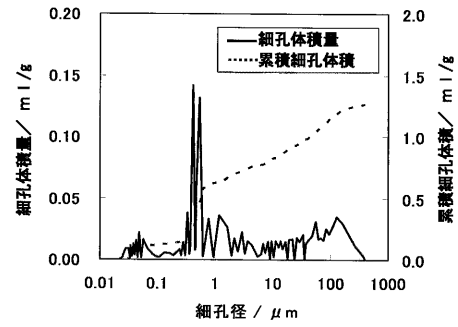
【図 71】



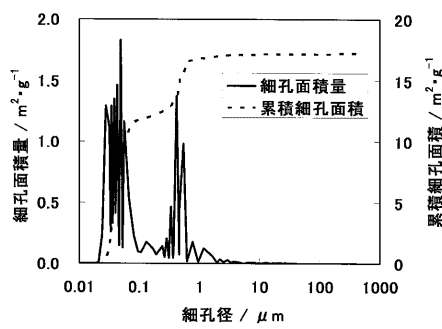
【図 70】



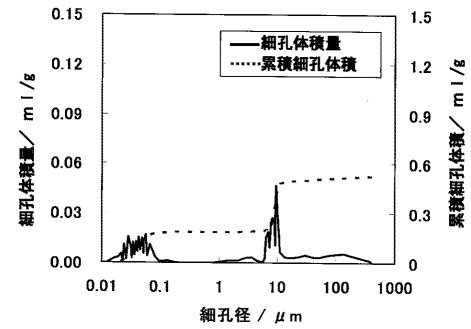
【図 72】



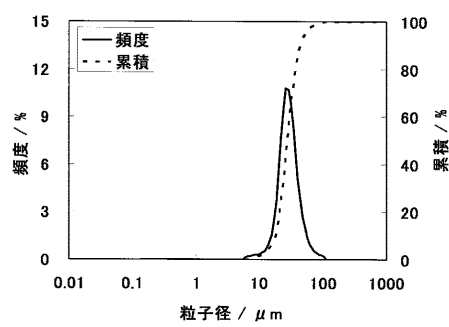
【図 73】



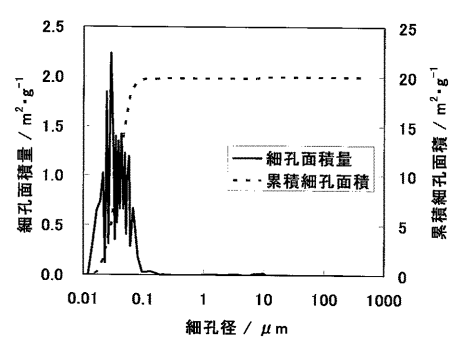
【図 75】



【図 74】



【図 76】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17 CA09 CB12 DA02 GA02  
GA12 GA27 HA01 HA02 HA05 HA06 HA07 HA08 HA10 HA14  
HA18