

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月10日(10.10.2013)



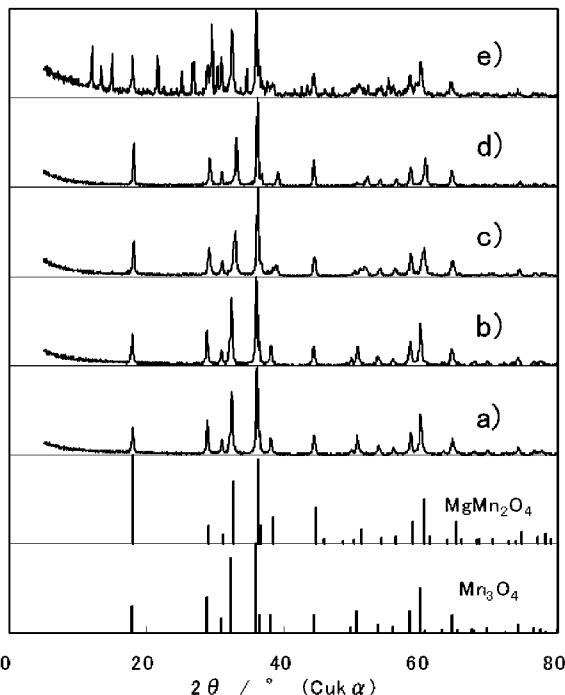
(10) 国際公開番号
WO 2013/150987 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 45/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059675
- (22) 国際出願日: 2013年3月29日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-086903 2012年4月5日(05.04.2012) JP
特願 2012-086904 2012年4月5日(05.04.2012) JP
特願 2012-086905 2012年4月5日(05.04.2012) JP
特願 2012-086906 2012年4月5日(05.04.2012) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 岩田 英一(IWATA, Eiichi); 〒7468501 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 Yamaguchi (JP). 山下 三貴(YAMASHITA, Miki); 〒7468501 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 Yamaguchi (JP). 藤井 康浩(FUJII, Yasuhiro); 〒7468501 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 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METAL-CONTAINING TRIMANGANESE TETRAOXIDE COMPOSITE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 金属含有四三酸化マンガン複合化粒子及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are: metal-containing trimanganese tetraoxide composite particles which are capable of providing a metal substituted lithium manganese complex oxide that serves as an excellent positive electrode material for lithium secondary batteries; and a method for producing metal-containing trimanganese tetraoxide composite particles. Metal-containing trimanganese tetraoxide composite particles, which are characterized by containing a metal element (excluding lithium and manganese). The metal-containing trimanganese tetraoxide composite particles are obtained by a production method which comprises a crystallization step wherein a metal-substituted trimanganese tetraoxide is crystallized, without passing through a metal-substituted manganese hydroxide, from an aqueous manganese salt solution that contains manganese ions and metal ions other than manganese ions.

(57) 要約: リチウム二次電池用の正極材料として優れた金属置換リチウムマンガン系複合酸化物が得られる、金属含有四三酸化マンガン複合化粒子及びその製造方法を提供する。金属元素（リチウム及びマンガンを除く）を含有することを特徴とする金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。かかる金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、マンガンイオンとマンガン以外の金属イオンとを含有するマンガン塩水溶液から金属置換マンガン水酸化物を經由せずに金属置換四三酸化マンガンを経由させる晶析工程を有する製造方法により得ら

れる。

WO 2013/150987 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

金属含有四三酸化マンガン複合化粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属含有マンガン酸化物複合化粒子及びその製造方法、並びにそれを用いた金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] マンガン酸化物 (MnO_x) は、リチウム二次電池の正極材料として使用されるリチウムマンガン系複合酸化物の原料として使用されている。より電池性能の高いリチウム二次電池の正極材料を得るため、マンガンの一部が他の金属に置換した、いわゆる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物が報告されている。

この様な金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法として、リチウム原料及びマンガン原料以外に、他元素化合物を添加して混合、焼成する方法や（特許文献1）、各原料を微粉碎して、これをスラリーとしたものを乾燥して得られた凝集体を焼成する方法が報告されている（特許文献2）。

[0003] また、マンガン酸化物の合成時にカルシウムやマグネシウムが添加された水溶液からこれらを含むマンガン水酸化物を得、これを酸化することにより、カルシウムやマグネシウムを含むマンガン酸化物を得る方法が報告されている（特許文献3）。

また、より電池性能の高いリチウム二次電池の正極材料として、複合化したりチウム複合酸化物も報告されている。

[0004] 複合酸化物を用いた正極材料として、水酸化リチウム、 $\gamma-MnOOH$ 、四三酸化コバルト及び水酸化ニッケルを混合し、これを焼成する方法が報告されている（特許文献4）。

また、マンガン、ニッケル及びコバルトを含む溶液を、錯化剤の共存化で析出させ、これらの元素が均一に分散したコバルトマンガン共沈水酸化

ニッケル粒子を得、これを正極材料の原料とすることが報告されている（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開2001-307724号公報
特許文献2：日本国特開平11-171551号公報
特許文献3：日本国特開2000-128540号公報
特許文献4：日本国特開平08-37007号公報
特許文献5：日本国特開2002-201028号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1や特許文献2は、原料をそれぞれ混合するリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法である。このような製造方法では、原料が均一に混合しにくい。さらには、得られるリチウムマンガン系複合酸化物は原料の混合度合いに依存し、その電池特性はバラつきやすい。
- [0007] 特許文献3の製造方法では、粒度分布は均一となるが小さい粒子しか得られない。そのため、操作性が困難である。さらには、この製造方法ではカルシウム等の添加量が2.50mol%を超えると不純物が混入し、均一なりチウムマンガン系複合酸化物用のマンガン原料は得られない。このような均一性の低いマンガン原料から得られるリチウムマンガン系複合酸化物は電池特性が低い。
- [0008] 特許文献4で開示されたりチウム、マンガン、ニッケル及びコバルトの各原料を混合する正極材料の製造方法では、均一に原料を混合することは困難である。そのため、得られる正極材料は電池特性が十分ではないだけでなく、正極材料のロットごとのバラつきも多く、安定して同じ電池特性を有する正極材料を得ることができない。
- [0009] 一方、特許文献5に開示されたコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子

は、各種原料を混合して得られたものと比べて、元素が均一になる。しかし、均一なコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を得るためには、還元剤としてアンモニアやヒドラジンを必要としており、工業的規模での生産は困難である。

[0010] 本発明は、リチウム二次電池用の正極材料として優れた金属置換リチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる、金属含有四三酸化マンガン複合化粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。さらには、このような金属含有四三酸化マンガン複合化粒子用いた金属置換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

[0011] 本発明者等は、リチウム二次電池の正極である金属置換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、特定の金属元素を含有し、好ましくは粒子径を制御される金属含有四三酸化マンガン複合化粒子により、上記目的が達成できることを見出した。

[0012] さらには、このような金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、マンガニオンと、マンガン及びリチウム以外の金属元素を含む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止した条件下において四三酸化マンガンを経由させる工程を有する製造方法により得られることを見出した。

[0013] すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) 金属元素（リチウム及びマンガンを除く）を含有することを特徴とする金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(2) 金属元素が、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In及びSnの群から選ばれる少なくとも1種である上記1に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(3) 金属元素が、Al又はMgのいずれか1種以上である上記1又は2に

記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(4) 平均粒子径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以下である上記1乃至3のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(5) 粒子径の標準偏差変動係数が50%以下である上記1乃至4のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(6) 四三酸化マンガンの結晶構造中のマンガンが金属元素により置換された粒子である上記1乃至5のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(7) 下式(1)で表される上記(6)に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。



(式中、Aはリチウム及びマンガンを除く金属元素であり、xは1以下である。)

(8) 金属元素を含む化合物と四三酸化マンガンとが粒子状で複合化されている上記(1)乃至(5)のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(9) 前記金属元素を含む化合物が、水酸化アルミニウム及びニッケルコバルト複合水酸化物の少なくともいずれかである上記(8)に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

(10) 上記1乃至9のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法であって、マンガンイオンと、マンガン及びリチウム以外の金属元素とを含有するマンガン塩水溶液から、マンガン水酸化物を經由することなく、又は、マンガン水酸化物の結晶成長を抑制した条件下で四三酸化マンガンを晶析させる晶析工程を有することを特徴とする製造方法。

(11) 金属元素が、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In及びSnの群から選ばれる少なくとも1種のイオン又は化合物である上記(10)に記載の製造方法。

(12) 前記晶析工程において、pHが6以上9以下、及び酸化還元電位が0mV以上300mV以下の少なくとも一方を満たす条件で金属置換四三酸化マンガンを晶析させる上記(10)又は(11)に記載の製造方法。

(13) 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上記(10)乃至(12)のいずれか一項に記載の製造方法。

(14) 上記(1)乃至(9)のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子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、を有する金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法。

(15) 上記(1)乃至(9)のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を使用して得られるリチウムマンガン系複合酸化物。

(16) 上記(15)に記載のリチウムマンガン系複合酸化物を含む正極活物質。

発明の効果

[0014] 本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、リチウム二次電池用の正極活物質であるリチウム複合酸化物、特に金属置換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。

さらに、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子が、金属置換四三酸化マンガンである場合、これは金属を均一に含有し、なおかつ、取扱性（ハンドリング性）に優れた粒子径を有している。さらには、置換金属が数m.o.l%と多くなっても均一な組成を有する。そのため、リチウム二次電池の正極材料であり、高い電池特性を有する金属置換リチウムマンガン系複合酸化物を製造するための原料として用いることができる。

[0015] また、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子が金属含有四三酸化マンガン粒子複合化粒子である場合、金属化合物粒子が10 μ m以下となることで、金属含有四三酸化マンガン粒子複合化粒子中の金属化合物がより均一に分散する。そのため、リチウム二次電池の正極材料であり、高い電池特性を有する金属置換リチウムマンガン系複合酸化物を製造するための原料として用いることができる。

- [0016] 本発明の製造方法によれば、金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は晶析、ろ過、乾燥と簡便な工程により得ることができる。したがって、スラリーを高温で熱分解して酸化物を得る、いわゆるスプレー法で必要とされる高温などを必要とせず、簡便に得ることができる。
- [0017] さらに、本発明の製造方法では、錯化剤、還元剤、雰囲気制御等を必要とせず、従来のリチウム複合酸化物用の原料と比べ、簡便な方法で金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]実施例1～4及び比較例1の粉末X線回折パターン。a)：実施例1、b)：実施例2、c)：実施例3、d)：実施例4、e)：比較例1)
- [図2]実施例2のMg置換四三酸化マンガンの粒子径分布。
- [図3]実施例5～8及び比較例1の粉末X線回折パターン。h)：実施例5、i)：実施例6、j)：実施例7、k)：実施例8、e)：比較例1
- [図4]実施例8のMg置換四三酸化マンガンの粒子径分布。
- [図5]比較例1のMg含有四三酸化マンガンの粒子径分布。
- [0019] [図6]実施例9、10のMg置換リチウムマンガン複合酸化物の粉末X線回折パターン。a)：実施例9、b)：実施例10
- [図7]実施例及び比較例の粉末X線回折パターン。a)：実施例11、b)：実施例12、c)：実施例13、d)：実施例14、e)：実施例15、f)：実施例16、g)：実施例17
- [0020] [図8]実施例11の四三酸化マンガン複合化粒子の微細構造（図中スケールは1 μ m）。
- [図9]実施例11の四三酸化マンガン複合化粒子の粒子径分布。
- [図10]実施例17のAl含有マンガン酸化物の微細構造（図中スケールは1 μ m）。
- [図11]実施例15のAl含有マンガン酸化物の粒子径分布。
- [図12]実施例18、19のリチウムマンガン系複合酸化物の粉末X線回折パターン。a)：実施例18、b)：実施例19

[0021] [図13]実施例20の四三酸化マンガン被覆ニッケル-コバルト複合水酸化物の粒子径分布。

[図14]実施例20の四三酸化マンガン被覆ニッケル-コバルト複合水酸化物の粉末X線回折パターン。

[図15]実施例20の四三酸化マンガン被覆ニッケル-コバルト複合水酸化物のSEM観察結果（図中スケールは1 μm ）。

[0022] [図16]実施例20で得られたニッケル-コバルト複合水酸化物のSEM観察結果（図中スケールは1 μm ）。

[図17]実施例20のリチウム複合酸化物の粉末X線回折図。

[図18]実施例21のニッケル-コバルト水酸化物被覆四三酸化マンガン複合化粒子の粉末X線回折パターン

[図19]実施例21のニッケル-コバルト水酸化物被覆四三酸化マンガン複合化粒子の粒子径分布。

[図20]実施例21の四三酸化マンガンの粉末X線回折パターン。

[図21]実施例21のリチウム複合酸化物の粉末X線回折パターン。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、マンガン及びリチウム以外の金属元素（以下、単に「金属元素」ともいう。）を含有する四三酸化マンガンである。金属元素を含有することで、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を原料として得られる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の電池特性が向上しやすい。

[0024] 本発明において金属元素には、金属元素のみならず、金属イオン、金属化合物、及び金属化合物粒子を含む。

本発明において「金属元素を含有する」とは、四三酸化マンガンの結晶構造において金属元素がマンガンと置換した形態のみならず、金属元素を含む化合物（以下、単に「金属化合物」ともいう。）と四三酸化マンガンとが粒子状で複合化することにより四三酸化マンガンが金属元素を含有する形態を含む。

[0025] 「粒子状で複合化される」とは、金属化合物と四三酸化マンガンとが少なくともいずれか一方の一次粒子が他方の粒子と凝集して二次粒子を形成していることを意味する。したがって、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、これを溶媒中に分散しても、金属化合物と四三酸化マンガンとが分離することがない。そのため、例えば、四三酸化マンガン粒子と金属化合物粒子を混合して得られる、粒子を物理混合して得られた混合物と、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子とは異なる。

[0026] 本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子が含有する金属元素は、マンガン (Mn) 及びリチウム (Li) 以外の金属元素であり、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、シリカ (Si)、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、インジウム (In) 及びスズ (Sn) の群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの金属元素を含有することで、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を原料として得られる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の電池特性が向上しやすい。金属置換リチウムマンガン系複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、金属元素はニッケル、コバルト、マグネシウム及びアルミニウムの群から選ばれる少なくとも一種以上であることがより好ましい。

[0027] 本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の粒子径は1 μm 以上であり、好ましくは2 μm 以上であり、より好ましくは3 μm 以上である。1 μm 未満の微細な粒子を実質的に含まないことで、リチウム化合物との混合性の向上や、使用時の操作性（ハンドリング性）が高くなる。なお、複合化粒子の粒子径は、通常50 μm 以下が好ましい。

[0028] 平均粒子径は、1 μm 以上であることが好ましく、3 μm 以上であることがより好ましい。平均粒子径が1 μm 以上であることで、これを原料として得られる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の保存安定性が高くなりやす

い。平均粒子径は30 μm以下、さらには20 μm以下、また更には15 μm以下であれば、金属置換リチウムマンガ系複合酸化物の原料として使用しやすくなる。

本発明において、平均粒子径とは、体積基準で50%になる粒子径（所謂D50）である。複合化粒子の粒子径分布が単分散である場合、その最頻粒子径と平均粒子径が一致する。この場合、最頻粒子径をもって平均粒子径とすることができる。

[0029] 本発明の金属含有四三酸化マンガ複合化粒子は粒子径の標準偏差変動係数（以下、「Cv」とする）が50%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましく、30%以下であることが更に好ましい。Cvが50%以下であることで粒子径が均一となる。これにより、本発明の金属含有四三酸化マンガ複合化粒子とリチウム原料との反応がより均一に進行し易い。

なお、Cvは以下の式で求めることができる。

$$Cv (\%) = (\text{粒子径の標準偏差} \div \text{平均粒子径}) \times 100$$

[0030] 金属含有四三酸化マンガ複合化粒子の充填性は高いことが好ましい。しかしながら、金属含有四三酸化マンガ複合化粒子の充填性は、含有する金属元素の種類及びその量により変動する。金属含有四三酸化マンガ複合化粒子の好ましいタップ密度として1.0 g/cm³以上、さらには、1.1 g/cm³以上であることを例示することができる。

[0031] 四三酸化マンガは、その結晶構造はスピネル構造を有する。より詳細には、四三酸化マンガはHausmannite型結晶構造であり、この構造は、空間群I41/amdに帰属されるものである。本発明の金属含有四三酸化マンガ複合化粒子はこのような結晶構造を含むことが好ましい。この結晶構造は、JCPDSパターンのNo. 24-734の粉末X線回折（以下、「XRD」とする。）パターン又はこれに類似のXRDパターンを示す。

[0032] 充放電サイクル特性を高くする観点から、金属含有四三酸化マンガ複合

化粒子は、硫酸根（ SO_4^{2-} ）の含有量が少ないことが好ましい。金属含有四三酸化マンガン複合化粒子における硫酸根の含有量は、5重量%以下であることが好ましく、1.5重量%以下であることがより好ましく、1重量%以下であることが更に好ましい。

[0033] <金属置換四三酸化マンガン>

次に、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子が、金属元素が四三酸化マンガンの結晶構造中のマンガンと置換されたもの（以下、金属置換四三酸化マンガンとする。）について説明する。

金属置換四三酸化マンガンは、以下の式（1）で表されるマンガン酸化物であることが好ましい。



[0034] 金属置換四三酸化マンガンは、式（1）における x が1以下であることが好ましい。 x が1を超えるとMnが減りすぎ、これを原料として得られる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の電気容量が低くなりやすい。式（1）における x は0.5以下であることが好ましく、0.35以下であることがより好ましい。一方、式（1）における x が0.01以上、更には0.05以上、また更には0.1以上、また更には0.2以上であることで置換元素の効果が得られやすくなる。

[0035] 式（1）において、Aは金属元素のいずれか1種以上の金属元素である。金属置換四三酸化マンガン为原料として得られる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、AはMg又はAlのいずれか一種以上であることがより好ましく、Mgであることが更に好ましい。

[0036] 金属置換四三酸化マンガンがMg置換四三酸化マンガンである場合、Mgの含有量が増加することにより、四三酸化マンガンの充填性が低下する傾向にある。しかしながら、本発明の金属置換四三酸化マンガンでは、タップ密度が 1.1 g/cm^3 以上、更には 1.5 g/cm^3 以上、また更には 1.7 g/cm^3 以上と、金属が置換されていない四三酸化マンガンに劣らない充填

性を有することが好ましい。

[0037] 金属置換四三酸化マンガンはスピネル構造であることが好ましい。なお、金属置換四三酸化マンガンは、金属イオンがマンガンイオンと置換することにより結晶構造が変化する傾向にある。したがって、XRD測定における金属置換四三酸化マンガンは、四三酸化マンガンXRDパターンのピークがシフトしたパターンとなる傾向にある。

[0038] 金属置換四三酸化マンガンは、BET比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積が $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることで、金属置換四三酸化マンガンが高い充填性を有し、なおかつ、リチウム化合物との反応性が均一になり易い。さらに、金属置換四三酸化マンガンは、BET比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、また $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更には $1 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。

[0039] <粒子型四三酸化マンガン>

本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子において、金属元素を含む化合物（以下、単に「金属化合物」ともいう。）と四三酸化マンガンとが粒子状で複合化された場合（以下、「粒子型四三酸化マンガン」ともいう。）について説明する。

[0040] 粒子型四三酸化マンガンは、金属化合物と四三酸化マンガンとが少なくともいずれか一方の一次粒子が他方の粒子と凝集して二次粒子を形成していればよい。粒子型四三酸化マンガンにおいて、四三酸化マンガンは金属置換四三酸化マンガンであってもよい。

[0041] 粒子型四三酸化マンガンは、金属化合物粒子を四三酸化マンガンが包含した粒子形態の四三酸化マンガン粒子複合化粒子（以下、「粒子含有四三酸化マンガン」という。）、金属化合物を表面に有する四三酸化マンガン粒子である四三酸化マンガン複合化粒子（以下、「金属被覆四三酸化マンガン」という。）、及び、四三酸化マンガン表面に有する金属化合物粒子である四三酸化マンガン（以下、「四三酸化マンガン被覆金属化合物」という。）を挙げることができる。

[0042] ここで、「四三酸化マンガンが包含する」とは、二次粒子中に金属化合物粒子を含み、かつ、当該粒子の表面の50%以上が四三酸化マンガンであること、「四三酸化マンガンを表面に有する」とは、二次粒子中に金属化合物粒子を含み、かつ当該粒子の表面の50%未満が四三酸化マンガンであることをいう。また、「金属酸化物を表面に有する」とは、二次粒子中に四三酸化マンガン粒子を含み、かつ当該粒子の表面の50%未満が金属酸化物であることを、をいう。

[0043] <粒子含有四三酸化マンガン>

粒子含有四三酸化マンガンは、金属化合物粒子を含んだ四三酸化マンガンからなる四三酸化マンガン粒子複合化粒子であることが好ましい。

金属化合物粒子は金属化合物の酸化物、水酸化物、炭酸塩などの粒子を挙げることができ、水酸化物の粒子であることが好ましい。

[0044] 金属化合物は、金属元素のいずれか1種以上の化合物であることが好ましい。金属置換リチウムマンガン系複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、金属化合物粒子はMg又はAlのいずれか一種以上の化合物粒子であることがより好ましく、Alの化合物粒子であることが好ましく、水酸化アルミニウム粒子であることがより好ましい。

[0045] 粒子含有四三酸化マンガンは、金属元素／マンガンのモル比が0.33以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。金属元素／マンガンのモル比が0.33以下となることで電池反応に関与できるマンガンの量が多くなるため、これを原料として得られる金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の電気容量が高くなる傾向にある。

[0046] 粒子含有四三酸化マンガンは、四三酸化マンガン及び金属化合物を含む。したがって、粒子含有四三酸化マンガンのXRDパターンは、スピネル構造のXRDパターンと、金属化合物のXRDパターンの両者を含む。

粒子含有四三酸化マンガンの平均粒子径は、1 μ m以上であることが好ましく、3 μ m以上であることがより好ましい。平均粒子径が1 μ m以上であ

ることで、これを原料として得られるチウムマンガ系複合酸化物の保存安定性が高くなりやすい。平均粒子径が $30\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、金属置換リチウムマンガ系複合酸化物の原料として使用しやすくなる。

[0047] 粒子含有四三酸化マンガンは、BET比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、BET比表面積が $4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることで、粒子含有四三酸化マンガン複合化粒子が高い充填性を有し、なおかつ、リチウム化合物との反応性が均一になり易い。

[0048] 粒子含有四三酸化マンガンは、同程度の粒子径を有している金属化合物粒子と四三酸化マンガン粒子とが複合していることが多い。一方、いずれかの粒子径が他方の粒子径と異なる場合、粒子含有四三酸化マンガンは、金属化合物粒子若しくは四三酸化マンガン粒子が、他方の粒子の表面上に存在する形態、すなわち、一方が被覆された形態となり易い。

[0049] <金属被覆四三酸化マンガン>

金属被覆四三酸化マンガンは、表面に金属化合物を有する四三酸化マンガンであることが好ましい。これにより、金属被覆四三酸化マンガンを原料として得られる金属置換リチウムマンガ系複合酸化物の電池特性、特に充放電サイクル特性が高くなる。

金属被覆四三酸化マンガンでは、金属化合物は四三酸化マンガン粒子の表面に存在する。具体的な存在形態としては、四三酸化マンガン粒子表面に金属化合物が存在する、いわゆるコアシェル構造を挙げることができる。

[0050] 金属被覆四三酸化マンガンは、四三酸化マンガン及び金属化合物を含む。したがって、金属被覆四三酸化マンガンのX線回折パターンは、スピネル構造のXRDパターンと、金属化合物のXRDパターンの両者を含む。

金属化合物としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩を挙げることができ、水酸化物であることが好ましい。

[0051] 金属化合物は、金属元素のいずれか1種以上の化合物であることが好まし

い。

リチウム複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、金属化合物は、コバルト又はニッケルの少なくともいずれかであることがより好ましく、コバルト及びニッケルであることが好ましく、ニッケル-コバルト複合水酸化物であることが好ましい。

[0052] 金属化合物が複数金属からなる複合金属化合物である場合、各金属の割合は任意である。例えば、金属酸化物がニッケル-コバルト複合金属化合物である場合、ニッケル/コバルトのモル比として1/5~5/1、更には4/5~6/5を挙げることができる。

金属被覆四三酸化マンガン複合化粒子において、四三酸化マンガンと金属化合物中の金属 (Me) の比率は、モル比でMn/Meが4/1~1/4であることが好ましい。

[0053] 金属被覆四三酸化マンガンは、その平均粒子径が5 μmを超えることが好ましく、10 μm以上であることがより好ましい。平均粒子径の上限は、最終的に目的とするリチウム複合酸化物の粒子径により任意に設定することができる。平均粒子径の上限として、20 μm以下を例示することができる。

金属被覆四三酸化マンガンは、そのBET比表面積が10 m²/gを超えることが好ましく、15 m²/g以上であることがより好ましい。BET比表面積が10 m²/gを超えることでリチウム化合物との反応性が向上する傾向にある。

[0054] <四三酸化マンガン被覆金属化合物>

四三酸化マンガン被覆金属化合物は、金属化合物粒子上に四三酸化マンガンを含む複合化粒子であることが好ましい。これにより、本発明の四三酸化マンガン被覆金属化合物を原料として得られる金属置換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が高くなる。

[0055] 金属化合物としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩を挙げることができ、水酸化物であることが好ましい。金属化合物粒子は、金属元素のいずれか1種以上の化合物の粒子であることが好ましい。

リチウム複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、金属化合物粒子は、コバルト又はニッケルの少なくともいずれかの化合物の粒子であることがより好ましく、コバルト及びニッケルの化合物の粒子であることが好ましく、ニッケル-コバルト複合水酸化物粒子であることがより好ましい。

- [0056] 金属化合物粒子が複数金属からなる複合金属化合物の粒子である場合、各金属の割合は任意である。例えば、金属酸化物粒子がニッケル-コバルト複合金属化合物粒子である場合、ニッケル/コバルトのモル比として1/5から5/1、更には4/5から6/5を挙げることができる。

四三酸化マンガン被覆金属化合物は、四三酸化マンガン及び金属化合物を含む。したがって、そのXRDパターンは、スピネル構造のXRDパターンと、金属化合物のXRDパターンの両者を含む。

- [0057] 四三酸化マンガン被覆金属化合物において、四三酸化マンガンと金属化合物中の金属 (Me) の比率は、モル比でMn/Meが4/1~4/4であることが好ましい。

四三酸化マンガン被覆金属化合物において、四三酸化マンガンの存在形態の1つとして、単一の金属化合物粒子の表面に四三酸化マンガンが存在して構成される、いわゆるコアシェル構造が挙げられる。このような存在形態において、多孔性の金属化合物を用いることで、四三酸化マンガンが金属酸化物粒子の細孔内部まで分散することができる。そのため、本発明の金属化合物複合化粒子が含む金属酸化物粒子は多孔質であることが好ましい。

- [0058] 四三酸化マンガン被覆金属化合物は、その平均粒子径が5 μm を超えることが好ましく、10 μm 以上であることがより好ましい。これにより、四三酸化マンガンが金属化合物粒子上に分散しやすくなる。平均粒子径の上限は、最終的に目的とするリチウム複合酸化物の粒子径により任意に設定することができる。平均粒子径の上限として、20 μm 以下を例示することができる。

四三酸化マンガン被覆金属化合物は、そのBET比表面積が10 m^2/g を

超えることが好ましく、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。BET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えることでリチウム化合物との反応性が向上する傾向にある。

[0059] <金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法>

本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、マンガンイオンと、マンガン及びリチウム以外の金属元素とを含有するマンガン塩水溶液（以下、「金属元素含有マンガン塩水溶液」とする）からマンガン水酸化物を経由することなく、又は、マンガン水酸化物の結晶成長を十分に抑止した条件下において四三酸化マンガンを経由させる晶析工程を有する製造方法により得ることができる。

[0060] 上記の金属元素含有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、金属元素含有マンガン塩水溶液から、マンガン水酸化物の結晶をアルカリ性領域で析出させずに四三酸化マンガンを経由させる。

[0061] したがって、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法は、金属元素含有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や金属含有マンガン水酸化物などのマンガンの水酸化物（以下、これらをまとめて「マンガン水酸化物」ともいう。）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経ることなく金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を製造する。これにより、金属元素含有マンガン塩水溶液から、連続的に金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を得ることができる。

[0062] なお、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法は、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、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、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法は、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。マンガン水酸化物の結晶が生じないことで、表面積及び充填性が適度に制御された金属含有四三酸化

マンガン複合化粒子を得ることができる。

[0063] 六角板状のマンガン水酸化物の結晶が生じたか否かは、得られた金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の粒子形状を観察することによって判断できる。

晶析工程において、金属元素含有マンガン塩水溶液に含まれる金属元素は金属化合物粒子又は金属イオンの少なくともいずれかである。金属元素含有マンガン塩水溶液が金属元素として金属イオンを含む場合、晶析工程において、晶析する四三酸化マンガンは、マンガンの一部が当該金属元素で置換された金属置換四三酸化マンガンでもよい。

[0064] 晶析工程において、四三酸化マンガンを晶析させる際の金属元素含有マンガン塩水溶液のpH又は晶析した四三酸化マンガンを含むスラリーの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く、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。

[0065] 具体的には、pHが6以上、9以下であることが好ましく、pH6.5以上、pH8.5以下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。金属元素含有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。

[0066] 金属元素含有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。晶析工程中の金属元素含有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。

[0067] 本発明の製造方法では、晶析工程において、金属元素含有マンガン塩水溶液の標準水素電極に対する酸化還元電位（以下、単に「酸化還元電位」ともいう）を0mV以上、300mV以下とすることが好ましく、30mV以上、150mV以下とすることがより好ましい。金属元素含有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、マンガン水酸化物が生成しにくくなる。さらに、金属元素含有マンガン塩水溶液の酸化還元電位を300

mV以下とすることで、針状の粒子形態を有する γ -MnOOHが副生しにくくなり、得られる金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の充填性がより高くなりやすい。

[0068] 晶析工程における金属元素含有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。さらには、晶析工程中の金属元素含有マンガン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 ± 50 mV、より好ましくは中心値 ± 30 mV、更に好ましくは中心値 ± 20 mVの範囲に維持する。

[0069] 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と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、粒子径が均一な金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を得ることができる。このようにして得られる金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は充填性が高く、なおかつ、リチウム化合物と均一に反応しやすくなる。

[0070] 晶析工程において使用する金属元素含有マンガン塩水溶液は、マンガンイオンと金属元素とを含有する。

金属元素としては、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In及びSnの群から選ばれる少なくとも1種のイオン又は化合物であることが好ましい。これらの金属元素を含有することで、本発明の製造方法により得られる金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を原料とする金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の電池特性が向上しやすい。金属置換リチウムマンガン系複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、金属元素はNi、Co、Mg又はAlのいずれか一種以上のイオン又は化合物の粒子であることがより好ましい。

[0071] 金属置換四三酸化マンガンを製造する場合、金属元素含有マンガン塩水溶液は少なくとも金属イオンを含有していればよく、金属イオンがMg又はAlのいずれか一種以上のイオンであることが好ましく、Mgのイオンである

ことがより好ましい。

一方、四三酸化マンガン粒子複合化粒子を製造する場合、金属元素含有マンガン塩水溶液は少なくとも金属化合物粒子を含有していればよく、金属化合物粒子はAl、Ni又はCoのいずれか一種以上の化合物粒子であることが好ましく、水酸化アルミニウム粒子又はニッケル-コバルト複合酸化物粒子のいずれかであることがより好ましい。

[0072] 金属元素含有マンガン塩溶液が金属元素のイオンを含む場合は、マンガンや金属元素の硫酸塩、塩化物、硝酸塩、及び酢酸塩の水溶液、及び、これらの金属や酸化物等を硫酸、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を使用できる。

金属元素含有マンガン塩溶液が金属元素を金属化合物粒子として含む場合、金属化合物粒子は、金属元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩などの粒子を挙げることができる。

[0073] 四三酸化マンガン粒子複合化粒子を製造する場合、金属化合物粒子の粒子径は1 μm 以上であることが好ましい。

さらに、粒子含有四三酸化マンガン複合化粒子を製造する場合、金属化合物粒子は、平均粒子径が5 μm 以下であることが好ましく、3 μm 以下であることがより好ましい。平均粒子径が5 μm 以下であることで四三酸化マンガンが金属化合物粒子を包含するように析出しやすくなる。

[0074] 一方、四三酸化マンガン被覆複合化粒子を製造する場合、金属化合物粒子は、平均粒子径が5 μm を超えることが好ましく、10 μm 以上であることがより好ましい。平均粒子径が5 μm 以下であると、四三酸化マンガンが晶析する際に、四三酸化マンガンが複数の金属化合物粒子を取り込んだ状態で単一粒子となり、粒子含有四三酸化マンガン複合化粒子となり易くなる。金属化合物粒子の平均粒子径の上限は、目的とする四三酸化マンガン被覆複合化粒子の粒子径により任意に選択することができる。例えば、平均粒子径の上限として20 μm 以下を挙げることができる。

[0075] 金属元素含有マンガン塩水溶液は任意な濃度とすることができるが、マン

ガンイオン及び金属元素の金属イオンの合計濃度として 1 mol/L 以上であることが例示できる。金属元素含有マンガン塩水溶液の金属イオンの合計濃度を 1 mol/L 以上とすることで、金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を効率よく得ることができる。

[0076] 金属元素含有マンガン塩溶液において、マンガンイオンと金属元素のイオンの割合は任意とすることができる。例えば、マンガンイオンのモル濃度に対する金属元素のイオンのモル濃度の比 ($M_e/M_n \text{ (mol/mol)}$) として、金属元素がイオンのみの場合は $0 < M_e/M_n \leq 0.5$ (M_e は金属元素)、金属元素が金属化合物粒子を含む場合は $0 \leq M_e/M_n \leq 0.5$ を例示することができる。

[0077] 金属元素含有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、アルカリ水溶液とする）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。

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 mol/L 以上を例示することができる。

[0078] 本発明の製造方法において、晶析工程では、金属元素含有マンガン塩水溶液の温度は 60°C 以上、 95°C 以下、好ましくは 70°C 以上、 80°C 以下を例示することができる。晶析をする際の金属元素含有マンガン塩水溶液の温度をこの範囲とすることで、金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の粒度が均一になりやすくなる。

[0079] 本発明の製造方法では、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。酸化剤として、酸素含有ガス等の気体酸化剤や、過酸化水素等の液体酸化剤を例示することができる。操作性を簡便にする観点から、酸化剤は気体酸化剤であることが好ましく、酸素含有ガスであることがより好ましく、空気であることが更に好ましい。さらには、気体酸化剤を金属元素含有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より均一に起こりやすくなる。

[0080] 本発明の製造方法では、晶析工程において、金属元素含有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。

金属元素含有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、金属元素含有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、及び金属元素含有マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を、純水などの溶媒中に添加して混合する方法等が例示できる。金属元素含有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、混合方法は金属元素含有マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を溶媒に添加して混合する方法が好ましい。

[0081] 従来の四三酸化マンガンの製造方法では、窒素雰囲気下で水酸化マンガンを生成させた後、酸化雰囲気下で四三酸化マンガンを生成させていた。そのため、従来の製造方法では四三酸化マンガンの生成のために反応雰囲気の変更が必須であり、金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を連続的に製造することができなかった。これに対し、本発明の製造方法では、金属元素含有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。そのため、反応雰囲気を工程の途中で変更する必要がない。従って、金属元素含有マンガン塩水溶液から直接、連続的に金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を製造することができる。

[0082] 本発明の製造方法では、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。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である。

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金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、錯化剤を用いずに得た金属含有四三酸化マンガン複合化粒子が同様の組成を有していても粒子径などの粉末物性が異なる。

[0083] 一方、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子が、四三酸化マンガン被覆複合化粒子である場合、金属化合物の析出は、四三酸化マンガン又は金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の少なくともいずれかを含むスラリー

と、金属塩水溶液及びアルカリ水溶液とを混合させることが好ましい。

金属塩水溶液としては、各種金属の硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等の水溶液が例示される。また、各種金属又はその酸化物等を硫酸、塩酸、硝酸、酢酸などの各種の酸水溶液に溶解したのも好適に使用できる。

[0084] 金属塩水溶液の金属は、金属元素の少なくとも1種のイオンであることが好ましい。これらの金属塩を含有することで、得られる四三酸化マンガン被覆複合化粒子を原料としてする金属置換リチウム複合酸化物の電池特性が向上しやすい。

[0085] 金属置換リチウム複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、金属塩水溶液の金属はコバルト又はニッケルの少なくともいずれかであることがより好ましく、コバルト及びニッケルであることが好ましい。

金属塩水溶液の濃度は、生産性の観点から、金属イオン濃度として1 mol/L以上であることが好ましい。

[0086] アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の水溶液が例示することができる。簡便であるため、アルカリ水溶液は水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。また、アルカリ水溶液の濃度は、水酸化物濃度として1 mol/L以上を例示することができる。

本発明の製造方法では、四三酸化マンガン又は金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を含むスラリーと、金属塩水溶液及びアルカリ水溶液を混合することで、これらの表面上に金属化合物を析出させる。

[0087] 四三酸化マンガン被覆複合化粒子の充填性を高くするため、混合温度は40℃以上とすることが好ましく、60℃以上とすることがより好ましい。また、反応時間は1時間以上であることが好ましい。

四三酸化マンガン又は金属含有四三酸化マンガン複合化粒子に金属化合物を析出させるためのpHは、任意であるが、pHが7.5以上、10以下を例示できる。

本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法は、得られた金

属含有四三酸化マンガン複合化粒子を焼成して、金属含有三二酸化マンガン複合化粒子を得る焼成工程を有していてもよい。

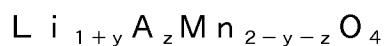
[0088] (金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法)

本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の原料として使用することができる。さらに、これにより得られた金属置換リチウムマンガン系複合酸化物は正極活物質などの正極材料として、好ましくはリチウム二次電池の正極活物質として使用することができる。

[0089] 本発明の金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法は、上述の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子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。

[0090] 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。

[0091] 金属置換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又は層状岩塩構造であることが好ましい。また、結晶構造がスピネル型である場合、その組成は以下の式で表されることがより好ましい。



[0092] 上記式中、AはMn以外の金属元素、好ましくは少なくとも1種の金属元素の金属元素であり、y, zはそれぞれ以下の式を満たす。

$$0 \leq y \leq 0.33$$

$$0 \leq z \leq 0.67$$

実施例

[0093] 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。

(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Ni、Co、Na、Mg、Ca、Li、 SO_4^{2-} 及びMnの含有量を求めた。

[0094] (粉末X線回折測定)

試料の結晶相を粉末X線回折（以下、「XRD」という。）によって測定した。測定は一般的なX線回折装置を使用した。線源にはCuK α 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° 、計測時間は3秒、および測定範囲は 2θ として 5° から 80° の範囲で測定した。

[0095] (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（日機装社商品名）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pH8.5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。

(タップ密度測定)

試料2gを10mlのガラス製メスシリンダーに充填し、手動で200回タッピングした。重量およびタッピング後の体積から、タップ密度を算出した。

[0096] (電池性能評価)

リチウム複合酸化物の正極としての電池特性試験を行った。

リチウム複合酸化物と導電剤（ポリテトラフルオロエチレンと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4：1の割合で混合し、 1 ton/cm^2 の圧力でメッシュ（SUS316製）上にペレット状に成型した後、 150°C 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、金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm ）からなる負極、および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^3 の濃度で溶解した電解液を用いて電池を構成した。当該電池を用いて定電流で電池電圧が 4.3 V から 2.5 V の間、室温で充放電

させた。初回および10回充放電時の放電容量を評価した。

[0097] [金属置換四三酸化マンガンの製造]

[実施例1]

硫酸マンガン（和光純薬社製，試薬特級）及び硫酸マグネシウム（和光純薬社製，試薬特級）を純水に溶解し、 1.98 mol/L （リットル）の硫酸マンガン及び 0.02 mol/L の硫酸マグネシウムを含む原料溶液を得た。原料溶液中の Mg/Mn モル比は 0.01 であった。

[0098] 得られた原料溶液を 80°C の純水に添加し、これにより酸化物を晶析させた反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、純水（反応スラリー）中の酸化還元電位が $100 \pm 20\text{ mV}$ になる様に酸素ガスを純水（反応スラリー）に吹き込み、また、純水（反応スラリー）の pH が 8.0 で一定となるように 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。

得られた反応スラリーをろ過し、純水で洗浄後、大気中、 120°C で乾燥して実施例1の酸化物を得た。

[0099] 本実施例の酸化物の組成は、 Mg/Mn モル比 $=0.008$ であった。また、実施例1の酸化物のXRD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XRDパターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDSパターンのNo. 23-392のXRDパターンにシフトしていることが分かった。

これらの結果より、実施例1の酸化物は式 $\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{2.98}\text{O}_4$ で表されるMg置換四三酸化マンガンであることが分かった。

本実施例のMg置換四三酸化マンガンの評価結果を表1に示し、また、XRDパターンを図1に示す。

[0100] [実施例2]

原料溶液として 1.9 mol/L の硫酸マンガン及び 0.1 mol/L の硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと以外は実施例1と同様な方法

により、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中のMg/Mnモル比は0.05であった。

本実施例の酸化物の組成は、Mg/Mnモル比=0.045であった。また、実施例1の酸化物のXRD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XRDパターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDSパターンのNo. 23-392のXRDパターン、即ち、組成式 $MgMn_2O_4$ で表されるスピネル構造のXRDパターンに近づいていた。

[0101] これらの結果より、本実施例の酸化物は式 $Mg_{0.13}Mn_{2.87}O_4$ で表されるMg置換四三酸化マンガンであることが分かった。

本実施例のMg含有マンガン酸化物の評価結果を表1に、XRDパターンを図1に、粒子径分布を図2に示す。

[0102] [実施例3]

原料溶液として1.8mol/Lの硫酸マンガン及び0.2mol/Lの硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと以外は実施例1と同様な方法により、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中のMg/Mnモル比は0.11であった。

本実施例の酸化物の組成は、Mg/Mnモル比=0.08であった。また、実施例1の酸化物のXRDパターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のXRDパターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDSパターンのNo. 23-392のXRDパターンにシフトしていることが分かった。

これらの結果より、本実施例の酸化物は式 $Mg_{0.22}Mn_{2.78}O_4$ で表されるMg置換四三酸化マンガンであることが分かった。本実施例のMg含有マンガン酸化物の評価結果を表1に示し、XRDパターンを図1に示す。

[0103] [実施例4]

原料溶液として1.75mol/Lの硫酸マンガン及び0.25mol/Lの硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと以外は実施例1と同様な

方法により、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中のMg/Mnモル比は0.14であった。

本実施例の酸化物の組成は、Mg/Mnモル比=0.13であった。また、本実施例の酸化物のXRDパターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のXRDパターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDSパターンのNo. 23-392のXRDパターンにシフトしていることが分った。

[0104] これらの結果より、本実施例の酸化物は式 $Mg_{0.35}Mn_{2.65}O_4$ で表されるMg置換四三酸化マンガンであることが分った。本実施例のMg含有マンガン酸化物の評価結果を表1に、XRDパターンを図1に示す。

実施例1～4のXRDパターンから、マンガン酸化物中のMg含有量の増加に伴い、XRDピークが高角度側にシフトすることがわかった。これにより、これらのMg置換四三酸化マンガンは、四三酸化マンガンのスピネル結晶構造内にMgが置換されていることがわかった。

[0105] [実施例5]

原料溶液として1.94mol/Lの硫酸マンガン及び0.06mol/Lの硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと、及び、原料溶液の添加速度と同じ速度で反応スラリーを抜液しながら連続的に100時間反応させたこと以外は実施例1と同様な方法で、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中のMg/Mnモル比は0.03であった。

本実施例の酸化物の組成は、Mg/Mnモル比=0.02であった。また、本実施例の酸化物のXRDパターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のXRDパターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDSパターンのNo. 23-392のXRDパターンにシフトしていることが分った。

これらの結果より、本実施例の酸化物は式 $Mg_{0.07}Mn_{2.93}O_4$ で表されるMg置換四三酸化マンガンであることが分った。本実施例のMg含有マンガン酸化物の評価結果を表1に、XRDパターンを図3に示す。

[0106] [実施例 6]

原料溶液として 1.68 mol/L の硫酸マンガン及び 0.32 mol/L の硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと以外は実施例 5 と同様な方法により、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中の Mg/Mn モル比は 0.16 であった。

本実施例の酸化物の組成は、 Mg/Mn モル比 $= 0.03$ であった。また、本実施例の酸化物の XRD パターンは、JCPDS パターンの No. 24-734 の XRD パターンと同等の XRD パターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDS パターンの No. 23-392 の XRD パターンにシフトしていることが分った。

これらの結果より、追加例 2 の酸化物は式 $\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{2.92}\text{O}_4$ で表される Mg 置換四三酸化マンガンであることが分かった。本実施例の Mg 含有マンガン酸化物の評価結果を表 1 に、XRD パターンを図 3 に示す。

[0107] [実施例 7]

原料溶液として 1.86 mol/L の硫酸マンガン及び 0.14 mol/L の硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと以外は実施例 5 と同様な方法により、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中の Mg/Mn モル比は 0.07 であった。

本実施例の酸化物の組成は、 Mg/Mn モル比 $= 0.03$ であった。また、本実施例の酸化物の XRD パターンは、JCPDS パターンの No. 24-734 の XRD パターンと同等の XRD パターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDS パターンの No. 23-392 の XRD パターンにシフトしていることが分った。

これらの結果より、本実施例の酸化物は式 $\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{2.9}\text{O}_4$ で表される Mg 置換四三酸化マンガンであることが分かった。本実施例の Mg 含有マンガン酸化物の評価結果を表 1 に、XRD パターンを図 3 に示す。

[0108] [実施例 8]

原料溶液として 1.68 mol/L の硫酸マンガン及び 0.32 mol/L の

Lの硫酸マグネシウムを含む水溶液を使用したこと以外は実施例5と同様な方法により、本実施例の酸化物を得た。原料溶液中のMg/Mnモル比は0.16であった。

本実施例の酸化物の組成は、Mg/Mnモル比=0.07であった。また、本実施例の酸化物のXRDパターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のXRDパターンのスピネル構造であるが、ピークが高角側にシフトし、ピーク強度比も変化し、JCPDSパターンのNo. 23-392のXRDパターンにシフトしていることが分った。

これらの結果より、本実施例の酸化物は式 $Mg_{0.2}Mn_{2.8}O_4$ で表されるMg置換四三酸化マンガンであることが分かった。本実施例のMg含有マンガン酸化物の評価結果を表1に、XRDパターンを図3に、粒子径分布を図4に示す。

これらの実施例の結果より、本発明の製造方法により100時間以上の長時間にわたり、連続的に金属置換四三酸化マンガンが製造できることが確認できた。

[0109] [比較例1]

実施例2と同様な方法で原料溶液を得た。原料溶液中のMg/Mnモル比は0.05であった。

得られた原料溶液を80℃の純水に添加し、これにより水酸化物を生成させ、反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、窒素ガスを純水（反応スラリー）に吹き込み、また、純水（反応スラリー）のpHが10で一定となるように2mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。

水酸化物が生成した後、窒素ガスの吹き込みを中止し、空気を反応スラリー中へ吹き込み酸化物を含有する反応スラリーを得た。

[0110] 得られた反応スラリーをろ過し、純水で洗浄後、大気中、120℃で乾燥して比較例1の酸化物を得た。

本比較例の酸化物の組成は、Mg/Mnモル比=0.001であり、Mg

を含有するMg含有マンガン酸化物であった。

[0111] 本比較例のMg含有マンガン酸化物のXRD回折パターンは、JCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターン以外に層状のマンガン酸化物などのXRDパターンが確認され、混合物からなることが分かった。本比較例のMg含有マンガン酸化物の評価結果を表1に、XRDパターンを図1に、粒子径分布を図5に示す。

[0112]

[表1]

	最小粒子径 (μm)	平均粒子径 (μm)	粒子径の 標準偏差 (μm)	標準偏差 変動係数 (%)	BET 比表面積 (m^2/g)	タツブ密度 (g/cm^3)	Mn (重量%)	Mg (重量%)	x in $\text{Mg}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$
実施例1	4.2	9.0	2.61	29	4	1.1	66.6	0.23	0.02
実施例2	1.8	4.4	1.24	28	5	1.1	64.8	1.30	0.13
実施例3	1.1	9.8	4.51	46	4	1.1	62.0	2.20	0.22
実施例4	2.1	8.5	3.83	45	4	1.1	58.9	3.40	0.35
実施例5	3.6	11.3	3.87	34	0.2	2.3	68.6	0.73	0.07
実施例6	3.6	7.7	2.33	30	1.9	1.7	67.2	0.78	0.08
実施例7	3.0	9.2	4.49	49	0.5	1.9	66.8	0.96	0.10
実施例8	3.6	7.2	1.99	28	0.9	1.7	64.2	2.00	0.20
比較例1	0.3	7.0	4.45	64	7	0.6	66.6	0.03	-

[0113] [金属置換リチウムマンガン系複合酸化物]

[実施例9]

実施例 1 の Mg 置換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 850℃ で 12 時間焼成した。これにより、Li, Mg 及び Mn を有する、Mg 置換リチウムマンガン複合酸化物を得た。

得られた Mg 置換リチウムマンガン系複合酸化物は、その結晶相はスピネル構造の単相であり、その組成は $\text{Li}_{1.10}\text{Mg}_{0.09}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$ であった。

本実施例の Mg 置換リチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を表 2 に示し、また、XRD 図を図 6 に示す。

[0114] [実施例 10]

実施例 2 の Mg 置換四三酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 9 と同様な方法で、Li, Mg 及び Mn を有する、Mg 置換リチウムマンガン複合酸化物を得た。

得られた Mg 置換リチウムマンガン系複合酸化物は、その結晶相はスピネル構造の単相であり、その組成は $\text{Li}_{1.10}\text{Mg}_{0.09}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$ であった。

本実施例の Mg 置換リチウムマンガン系複合酸化物の評価結果を表 2 に、XRD 図を図 6 に示す。

[0115] [表2]

	Mn (重量%)	Mg (重量%)	Li (重量%)	組成式
実施例 9	56.6	1.1	3.8	$\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$
実施例 10	53.8	3.3	3.9	$\text{LiMg}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

これらの結果より、本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子から、副生相が生じず、結晶性の高い金属置換リチウムマンガン系複合酸化物が得られることが分かった。

[粒子含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造]

[0116] [実施例 11]

硫酸マンガン（和光純薬社製、試薬特級）を純水に溶解し、2 mol/L の硫酸マンガン溶液を調製した。得られた硫酸マンガン溶液に、平均粒子径が 3 μm の水酸化アルミニウム粒子を混合して原料溶液を得た。原料溶液中

のAl/Mnモル比は0.05であった。

得られた原料溶液を80℃の純水に添加し、20時間反応させることにより、水酸化アルミニウム粒子上にマンガン酸化物を晶析させた粒子を含む反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、純水（反応スラリー）中の酸化還元電位が 100 ± 20 mVになる様に酸素ガスを純水（反応スラリー）に吹き込み、また、純水（反応スラリー）のpHが8.0で一定となるように2 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。

[0117] 得られた反応スラリーをろ過し、純水で洗浄後、大気中、120℃で乾燥して本実施例の複合化粒子を得た。

本実施例の複合化粒子はAl/Mnモル比=0.03であった。当該粒子の結晶相は、スピネル構造に相当するJCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のパターンと、水酸化アルミニウムのXRDパターンが確認された。

[0118] これらの結果より、本実施例の複合化粒子は水酸化アルミニウム及び四三酸化マンガンからなる四三酸化マンガン複合化粒子であることが分かった。また、当該複合化粒子はSO₄が1.1重量%と不純物が低かった。

本実施例の四三酸化マンガン複合化粒子の評価結果を表3に、XRD測定の結果を図7に、SEM観察の結果を図8に、粒子径分布を図9に示した。

SEM観察の結果において、本実施例の四三酸化マンガン複合化粒子は、四三酸化マンガンの一次粒子が水酸化アルミニウム粒子を包含するように強固にこれと凝集して二次粒子を構成していた。

[0119] [実施例12]

硫酸マンガン溶液に、Al/Mnモル比=0.1となるように水酸化アルミニウム粒子を混合したこと以外は実施例11と同様な方法で本実施例の複合化粒子を得た。

本実施例の複合化粒子は、Al/Mnモル比=0.11であった。当該複合化粒子の結晶相は、スピネル構造に相当するJCPDSパターンのNo.

24-734のXRDパターンと同等のパターンと、水酸化アルミニウムのXRDパターンが確認された。

これらの結果より、本実施例の複合化粒子は水酸化アルミニウム及び四三酸化マンガンからなる四三酸化マンガン複合化粒子であった。また、当該複合化粒子は SO_4 が0.8重量%と低かった。本実施例の四三酸化マンガン複合化粒子の評価結果を表3に、XRD測定結果を図7に示した。

[0120] [実施例13]

原料溶液の添加速度と同じ速度で反応スラリーを抜液しながら連続的に100時間反応させたこと以外は実施例11と同様な方法で複合化粒子を得た。

本実施例の複合化粒子は、 Al/Mn モル比=0.05であった。当該粒子の結晶相は、スピネル構造に相当するJCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のパターンと、水酸化アルミニウムのパターンが確認された。

これらの結果より、本実施例の複合化粒子は水酸化アルミニウム及び四三酸化マンガンからなる四三酸化マンガン複合化粒子であった。また、当該複合化粒子は SO_4 が0.5重量%と低かった。本実施例の四三酸化マンガンの評価結果を表3に、XRD測定結果を図7に示した。

[0121] [実施例14]

硫酸マンガン溶液に、 Al/Mn モル比=0.1となるように水酸化アルミニウム粒子を混合したこと以外は実施例13と同様な方法で本実施例の酸化物を得た。

本実施例の複合化粒子は、 Al/Mn モル比=0.08であった。当該粒子の結晶相は、スピネル構造に相当するJCPDSパターンのNo. 24-734のXRDパターンと同等のパターンと、水酸化アルミニウムのXRDパターンが確認された。

これらの結果より、本実施例の複合化粒子は水酸化アルミニウム及び四三酸化マンガンからなる四三酸化マンガン複合化粒子であった。また、当該複

合化粒子は SO_4 が0.4重量%と低かった。本実施例の四三酸化マンガンの評価結果を表3に、XRD測定結果を図7に示した。

[0122] [実施例15]

純水に硫酸マンガン（和光純薬社，試薬特級）及び硫酸アルミニウム（和光純薬社，試薬特級）を溶解し、 2mol/L の硫酸マンガン及び、硫酸アルミニウム 0.4mol/L を含有する原料溶液を得た。原料溶液中の Al/Mn モル比は0.2であった。

当該原料溶液を用いたこと以外は実施例11と同様な方法で酸化物を得た。

本実施例の酸化物は、 Al/Mn モル比=0.3であった。また、当該酸化物は、スピネル構造と他の構造とを含有する結晶相であり、なおかつ、いずれもブロードなXRDパターンを示す非晶質に近い結晶であることがわかった。

これにより、本実施例の酸化物はAl含有四三酸化マンガンであることが分かった。また、当該Al含有四三酸化マンガンは SO_4 が1.4重量%であった。本実施例のAl含有四三酸化マンガンの評価結果を表3に、XRD測定結果を図7に示した。

[0123] [実施例16]

2mol/L の硫酸マンガン及び、硫酸アルミニウム 0.2mol/L を含有する原料溶液を用いたこと以外は、実施例15と同様な方法で本実施例の酸化物を得た。原料溶液中の Al/Mn モル比の0.1であった。

本実施例の酸化物は、 Al/Mn モル比=0.14であった。また、当該酸化物は、スピネル構造と他の構造とを含有する結晶相であり、なおかつ、いずれもブロードなXRDパターンを示す非晶質に近い結晶であることがわかった。

[0124] これにより、本実施例の酸化物はAl含有四三酸化マンガンであることが分かった。また、当該Al含有四三酸化マンガンは SO_4 が0.64重量%であった。

さらに、SEM観察像より、本実施例のAl含有マンガン酸化物は、六角板状の結晶が積層した構造の粒子、いわゆるカードハウス型構造の粒子であることがわかった。本比較例のAl含有四三酸化マンガンの評価結果を表3に、XRD測定結果を図7に示した。

[0125] [実施例17]

2 mol/Lの硫酸マンガン及び、硫酸アルミニウム0.4 mol/Lを含有する原料溶液を用いたこと以外は、実施例15と同様な方法で本実施例の酸化物を得た。原料溶液のAl/Mnモル比は0.1であった。

本実施例の酸化物は、Al/Mnモル比=0.29、SO₄が11.4重量%のAl含有マンガン酸化物であった。

XRD測定の結果、本実施例のAl含有マンガン酸化物の結晶相は、ブロードなXRDパターンを示し、スピネル構造と他の構造とを含有する非晶質に近いものであることがわかった。

さらに、SEM観察像より、本実施例のAl含有マンガン酸化物は、カードハウス型構造の粒子であることがわかった。本実施例のAl含有マンガン酸化物の評価結果を表3に、XRD測定結果を図7に、SEM観察の結果を図10に示した。

[0126]

[表3]

	平均粒子径 (μm)	粒子径の 標準偏差 (μm)	Cv (標準偏差変動係数) (%)	BET 比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)	Mn (重量%)	Al (重量%)	Al/Mn (モル比)	SO ₄ (重量%)
実施例11	10.7	4.4	41	2.7	1.1	64.7	1.0	0.03	1.1
実施例12	9.5	4.6	48	3.8	1.0	59.9	3.1	0.11	0.8
実施例13	7.5	2.6	34	1.8	1.5	64.4	1.5	0.05	0.5
実施例14	6.8	1.9	28	1.6	1.4	65.6	2.7	0.08	0.4
実施例15	8.5	7.2	84	21.7	0.6	40.2	6.0	0.30	14.0
実施例16	16.0	5.6	35	16.8	0.5	53.2	3.6	0.14	6.4
実施例17	14.5	4.0	28	17.5	0.4	42.0	5.9	0.29	11.4

[0127] これらの結果より、本発明の四三酸化マンガン複合化粒子は、マンガンと

アルミニウムとを含有する溶液から得られたアルミニウム置換四三酸化マンガ
ンと比べ、結晶性が高いだけでなく、SO₄含有量が非常に少なくなることが
分かった。さらには、溶液から得られるAl含有四三酸化マンガンと比べ
充填性が高くなることが分かった。

[リチウムマンガ系酸化物の合成]

[0128] [実施例18]

実施例11で得られた四三酸化マンガ複合化粒子と炭酸リチウムとを乳
鉢で混合し、空気流中850℃で12時間焼成し、Li、Al及びMnを有
する複合酸化物を得た。

得られた金属置換リチウムマンガ系複合酸化物はスピネル構造の単相で
あり、その組成はLi_{1.04}Al_{0.07}Mn_{1.89}O₄であった。

表4に得られた金属置換リチウムマンガ系複合酸化物の組成分析結果を
、図12にXRD図を示す。

[0129] [実施例19]

実施例12で得られた四三酸化マンガ複合化粒子を使用したこと以外は
実施例18と同様な方法により、金属置換リチウムマンガ系複合酸化物を
得た。

得られた金属置換リチウムマンガ系複合酸化物はスピネル構造の単相で
あり、その組成はLi_{1.02}Al_{0.19}Mn_{1.79}O₄であった。

表4に得られた金属置換リチウムマンガ系複合酸化物の組成分析結果を
、図12にXRD図を示す。

[0130] [表4]

	Mn (重量%)	Al (重量%)	Li (重量%)	組成式
実施例18	57.7	0.99	4.0	Li _{1.04} Al _{0.07} Mn _{1.89} O ₄
実施例19	54.3	2.90	3.9	Li _{1.02} Al _{0.19} Mn _{1.79} O ₄

[0131] [実施例20]

[四三酸化マンガ被覆複合化粒子の製造]

硫酸ニッケル（和光純薬社製，試薬特級）及び硫酸コバルト（和光純薬社製，試薬特級）を純水に溶解し、 2 mol/L の硫酸ニッケル及び 2 mol/L の硫酸コバルトを含む原料溶液を調製した。原料溶液中のNi/Coモル比は1であった。

得られた原料溶液67.3gを 80°C の純水に添加して共沈化合物を析出させ、反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、純水（反応スラリー）のpHが8.0となるように 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。原料溶液の添加後、反応スラリーの攪拌を1時間行った。これにより、原料溶液中のニッケル及びコバルトの99.9%が共沈化合物として析出した。

当該反応スラリーの一部を採取し、ろ過、洗浄、乾燥することで、共沈化合物の乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末は、組成がNi/Coモル比=1:1、結晶相が層状構造（空間群P-31m）であり、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ で表されるニッケルコバルト複合水酸化物であることがわかった。また、SEM観察の結果、当該複合酸化物は板状粒子が凝集して粒子を形成していることが分かった。

[0132] 一方、攪拌後のニッケルコバルト複合水酸化物を含有する反応スラリーに、 2 mol/L の硫酸マンガン水溶液32.8gを添加することで、複合共沈物を得た。なお、硫酸マンガン水溶液の添加は、反応スラリー中の酸化還元電位が $100 \pm 20\text{ mV}$ になる様に酸素ガスを反応スラリーに吹き込み、また、反応スラリーのpHが7.0で一定となるように 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を反応スラリーに添加しながら行った。

硫酸マンガン溶液の添加後、反応スラリーを1時間攪拌した後、当該反応スラリーをろ過、洗浄し、得られた複合共沈物を 110°C で乾燥することで本実施例の複合金属化合物複合化粒子を得た。

[0133] 本実施例の複合金属化合物複合化粒子は、金属元素としてNiを21.1重量%、Coを21.2重量%、Mnを20.3重量%含有し、Ni/Co/Mnモル比=1.0/1.0/1.0であった。

さらに、当該複合金属化合物複合化粒子の結晶相は、四三酸化マンガン（Hausmannite、空間群 $I41/amd$ ）とニッケルコバルト複合水酸化物（層状構造、空間群 $P-3m1$ ）との混合相であることがわかった。

[0134] さらに、SEM観察の結果により、板状のニッケルコバルト複合水酸化物上に不定形の粒子が確認された。また、水酸化マンガン及び、これに由来する六角板状の形状をした四三酸化マンガンは確認できなかった。これにより、本実施例における四三酸化マンガンは、水酸化マンガンを経由せずに晶析したことが確認できた。これらの結果より本実施例の複合金属化合物は、 $Ni_{0.5}Co_{0.5}(OH)_2$ 状上に Mn_3O_4 が析出した、四三酸化マンガン被覆ニッケルコバルト複合水酸化物であることが確認できた。

本実施例の四三酸化マンガン被覆ニッケルコバルト複合水酸化物の評価結果を表5に示し、粒子径分布を図13に、XRD図を図14に、SEM観察結果を図15に示す。

また、本実施例で得られたニッケルコバルト複合水酸化物のSEM観察結果を図16に示す。

[表5]

	化学組成 (重量%)			結晶相	平均粒子径 (μm)	BET比表面積 (m^2 / g)
	Ni	Co	Mn			
実施例20	21.1	21.2	20.3	(Ni, Co) (OH) ₂ 層状、空間群P -3 m 1 Mn ₃ O ₄ Hausmannite型	8.5	18.8

[0135] [リチウム複合酸化物の製造]

得られた四三酸化マンガン被覆ニッケルコバルト複合水酸化物と、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ の炭酸リチウムとを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ モル比 = 1.

0.5となるように混合した後、大気中900℃で24時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。

得られたリチウム複合酸化物は、組成が $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_{2.0}$ 、結晶相が層状岩塩型構造（空間群R-3m）の単一相、タップ密度が 2.0 g/cm^3 であった。

得られたリチウム複合酸化物の電池特性評価の結果、初回放電容量は158.5mAh/g、10回目の放電容量は156.9mAh/gであった。初回および10回目の容量比率は99.0%であった。本実施例のリチウム複合酸化物の評価結果を表6に、XRD図を図17示した。

[0136] [比較例2]

Mn_3O_4 粉末（ブラウノックス：東ソー社商品名）、実施例20で得られたニッケルコバルト複合水酸化物、及び、炭酸リチウムを、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})/\text{Mn}$ モル比=1.05/(0.33+0.33)/0.34となるように混合し、大気中900℃で24時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。

[0137] 得られたリチウム複合酸化物は、組成が $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_x$ であった。また、当該リチウム複合酸化物は、結晶相が層状岩塩型構造（空間群R-3m）であったが、 Li_2MnO_3 （空間群C2/m）及びNiOを含有する混合物であった。

得られたリチウム複合酸化物の電池特性評価の結果、初回放電容量は126.0mAh/g、10回目の放電容量は70.7mAh/gであった。初回および10回目の容量比率は56.1%であった。

本比較例のリチウム複合酸化物の評価結果を表6に示した。

[0138] [比較例3]

塩化ニッケル（和光純薬社製、試薬特級）、塩化コバルト（和光純薬社製、試薬特級）、及び塩化マンガン（和光純薬社製、試薬特級）を純水に溶解し、0.5mol/Lの塩化ニッケル、0.5mol/Lの塩化コバルト、及び0.5mol/Lの塩化マンガンを含む原料溶液を得た。

得られた原料溶液を60℃の純水に添加し、これにより共沈水酸化物を析出させた反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、純水（反応スラリー）のpHが9.0で一定となるように3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。

[0139] 得られた共沈化合物スラリーをろ過した後、純水で洗浄し、乾燥し、本比較例の共沈化合物を得た。

得られた共沈化合物は、組成がNi : Co : Mnモル比 = 1 : 1 : 1であり、結晶相が層状構造であった。これらの結果より、当該共沈化合物は、 $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ で表される、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物であることがわかった。粒度分布曲線はシャープな単一ピークを示し、平均粒子径は8.5μmであった。本比較例のニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物の評価結果を表6に示した。

[0140] [リチウム複合酸化物の製造]

得られたニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物と炭酸リチウムとを、 $Li / (Ni + Co + Mn)$ モル比 = 1.05 / 1となるように混合し、大気中900℃で12時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。

得られたリチウム複合酸化物は、組成が $Li_{1.04}[Ni_{0.33}Mn_{0.34}Co_{0.33}]O_2$ であった。また、当該リチウム複合酸化物は、結晶相が層状岩塩構造（空間群R-3m）であることがわかった。また、粒子径分布は広範であり、タップ密度は2.84g/cm³であった。

[0141] 得られたリチウム複合酸化物の電池性能評価の結果、初回放電容量は150.0mAh/g、10回目の放電容量は148.0mAh/gであった。初回および10回目の容量比率は98.7%であった。

本比較例のリチウム複合酸化物の評価結果を表6に示した。

[0142]

[表6]

	初回放電容量 (mA h / g)	10回目放電容量 (mA h / g)	放電容量比率 (%) 10回 / 初回
実施例 20	158.5	156.9	99.0
比較例 2	126.0	70.7	56.1
比較例 3	150.0	148.5	98.5

実施例及び比較例の結果より、本発明の四三酸化マンガン被覆複合化粒子を使用して得られたリチウム系複合酸化物は、乾式混合や、共沈法により得られたリチウム系複合酸化物と比較しても充放電サイクル寿命が高かった。さらに、本発明の実施例のリチウム複合酸化物は、初回放電容量が比較例3のリチウム複合酸化物よりも大かった。これにより、本発明の四三酸化マンガン被覆複合化粒子を使用して得られたリチウム複合酸化物は、充放電サイクル寿命のみならず、放電容量も大きくなることが分かった。

[0143] [実施例 21]

[金属被覆四三酸化マンガン複合化粒子の製造]

硫酸マンガン（和光純薬社製，試薬特級）を純水に溶解し、2 mol / L の硫酸マンガンを含有する原料溶液を得た。

得られた原料溶液を 80°C の純水に添加し、これによりマンガン酸化物を晶析させた反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、反応スラリーの酸化還元電位が 100 mV となるように空気を吹き込み、また、反応スラリーの pH が 8.0 で一定となるように 2 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液を添加しながら行った。原料溶液の添加後、反応スラリーの攪拌を 1 時間行った。

[0144] 攪拌後、反応スラリーの一部を採取し、これをろ過、洗浄、乾燥することでマンガン酸化物を得た。得られたマンガン酸化物は、結晶相がスピネル構造に相当する 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、組成が MnO_x で表した場合の $x = 1.33$ であった。これにより、当該マンガン酸化物は四三酸化マンガンであることが分

かった。

次いで、硫酸ニッケル（和光純薬社製，試薬特級）及び硫酸コバルト（和光純薬社製，試薬特級）を純水に溶解し、 2 mol/L の硫酸ニッケル及び 2 mol/L の硫酸コバルトを含む複合原料溶液を調製した。なお、複合原料溶液中の Ni/Co モル比は1であった。

[0145] 上記の四三酸化マンガンを含む攪拌後の反応スラリーに、複合原料溶液67.2gを添加することで、複合化粒子を得た。なお、複合原料溶液の添加は、反応スラリーのpHが7.5で一定となるように 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を反応スラリーに添加しながら行った。

複合原料溶液の添加後、反応スラリーを1時間攪拌した後、当該反応スラリーをろ過、洗浄し、得られた複合化粒子を 110°C で乾燥することで本実施例の金属被覆四三酸化マンガン複合化粒子とした。

[0146] 本実施例の金属被覆四三酸化マンガン複合化粒子は、金属元素としてNiを21.1重量%、Coを21.6重量%、Mnを20.4重量%含有し、 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$ モル比=1.0/1.0/1.0であった。

さらに、当該金属被覆四三酸化マンガン複合化粒子は、結晶相が四三酸化マンガン（Hausmannite、空間群 $I41/amd$ ）とニッケルコバルト複合水酸化物（層状構造、空間群 $P-3m1$ ）を含んでいた。

[0147] これらの結果より、本実施例の金属被覆四三酸化マンガン複合化粒子は、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ 及び、 Mn_3O_4 からなるニッケルーコバルト水酸化物被覆四三酸化マンガン複合化粒子であることがわかった。

本実施例のニッケルーコバルト水酸化物被覆四三酸化マンガン複合化粒子の評価結果を表7に、XRD図を図18に、粒子径分布を図19示す。また、実施例21で得られた四三酸化マンガンのXRD図を図20に示す。

[表7]

	化学組成(重量%)			結晶相	平均粒子径 (μm)	BET比表面積 (m^2 / g)
	Ni	Co	Mn			
実施例21	21.1	21.6	20.4	(Ni, Co)(OH) ₂ 層状、空間群P -3 m 1 Mn ₃ O ₄ Hausmannite型	13.0	14.3

[0148] [リチウム複合酸化物の製造]

得られたニッケル-コバルト水酸化物被覆四三酸化マンガン複合化粒子と

、平均粒子径0.3 μmの炭酸リチウムとをLi / (Ni + Co + Mn) モル比 = 1.05となるように混合した後、大気中900℃で24時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。

得られたリチウム複合酸化物は、組成が $Li_{1.04}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O_{2.0}$ 、結晶相が層状岩塩型構造（空間群R-3m）の単一相であった。

[0149] 得られたリチウム複合酸化物の電池特性評価の結果、初回放電容量は150.0 mAh/g、10回目の放電容量は148.5 mAh/gであった。初回および10回目の容量比率は99.0%であった。

本実施例のリチウム複合酸化物並びに比較例2及び3の評価結果を表8に、本実施例のリチウム複合酸化物のXRD図を図21に示した

[0150] [表8]

	初回放電容量 (mAh/g)	10回目放電容量 (mAh/g)	放電容量比率 (%) 10回/初回
実施例 21	150.0	148.5	99.0
比較例 2	126.0	70.7	56.1
比較例 3	150.0	148.0	98.7

[0151] 実施例及び比較例の結果より、本発明の四三酸化マンガン複合化粒子を使用して得られたリチウム系複合酸化物は、固相混合や、共沈法により得られたリチウム複合酸化物と比較しても初期放電容量が大きいだけでなく、充放電サイクル寿命が高かった。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子は、リチウム二次電池用の正極活物質であるリチウム複合酸化物、特に金属置換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。

[0153] なお、2012年4月5日に出願された日本特許出願2012-086903号、2012年4月5日に出願された日本特許出願2012-086904号、2012年4月5日に出願された日本特許出願2012-086905号、及び2012年4月5日に出願された日本特許出願2012-08

6906号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

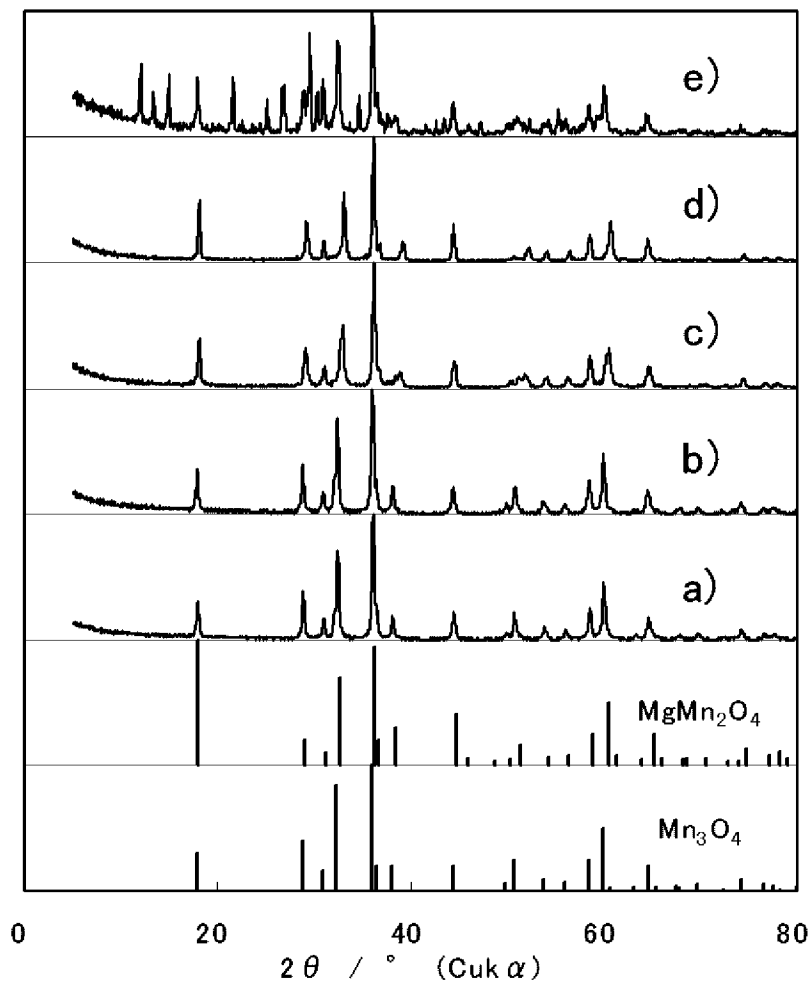
請求の範囲

- [請求項1] 金属元素（リチウム及びマンガンを除く）を含有することを特徴とする金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項2] 金属元素が、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In及びSnの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項3] 金属元素が、Al又はMgのいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項4] 平均粒子径が、1 μm 以上、30 μm 以下であることを記載とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項5] 粒子径の標準偏差変動係数が50%以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項6] 四三酸化マンガンの結晶構造中のマンガンが金属元素により置換された粒子である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項7] 下式（1）で表される請求項6に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- $$A_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4 \quad \dots \quad (1)$$
- （式中、Aはリチウム及びマンガンを除く金属元素であり、xは1以下である。）
- [請求項8] 金属元素を含む化合物と四三酸化マンガンとが粒子状で複合化された粒子であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。
- [請求項9] 前記金属元素を含む化合物が、水酸化アルミニウム及びニッケルコバルト複合水酸化物の少なくともいずれかであることを特徴とする

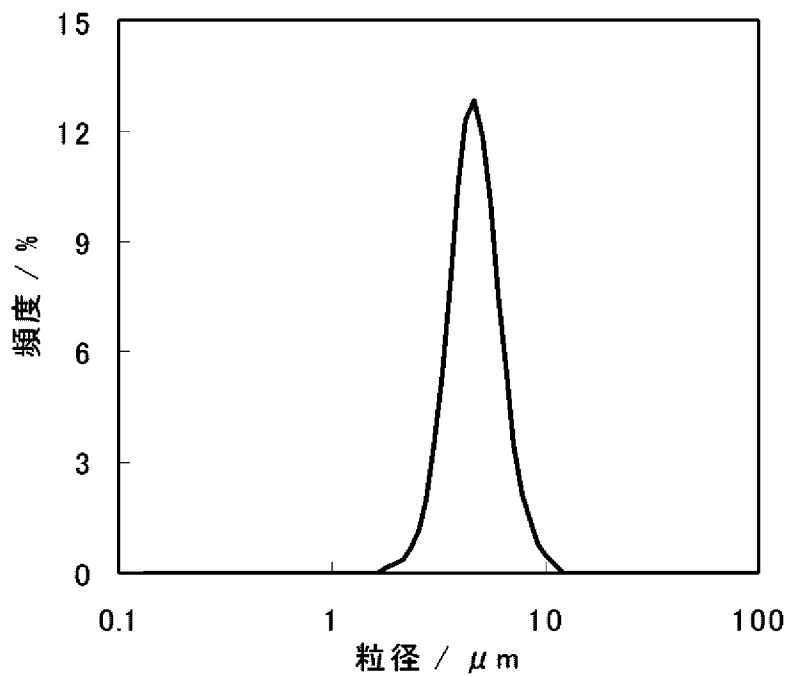
請求項 8 に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子。

- [請求項10] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子の製造方法であって、マンガンイオンと、マンガン及びリチウム以外の金属元素とを含有する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、マンガン水酸化物の結晶成長を抑制した条件下で四三酸化マンガンを晶析させる晶析工程を有することを特徴とする製造方法。
- [請求項11] 金属元素が、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In及びSnの群から選ばれる少なくとも1種のイオン又は化合物であることを特徴とする請求項 10 に記載の製造方法。
- [請求項12] 前記晶析工程において、pHが6以上9以下、及び酸化還元電位が0mV以上300mV以下の少なくとも一方を満たす条件で金属置換四三酸化マンガンを晶析させることを特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載の製造方法。
- [請求項13] 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ことを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項14] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子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、を有することを特徴とする金属置換リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法。
- [請求項15] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の金属含有四三酸化マンガン複合化粒子を使用して得られることを特徴とするリチウムマンガン系複合酸化物。
- [請求項16] 請求項 15 に記載のリチウムマンガン系複合酸化物を含むことを特徴とする正極活物質。

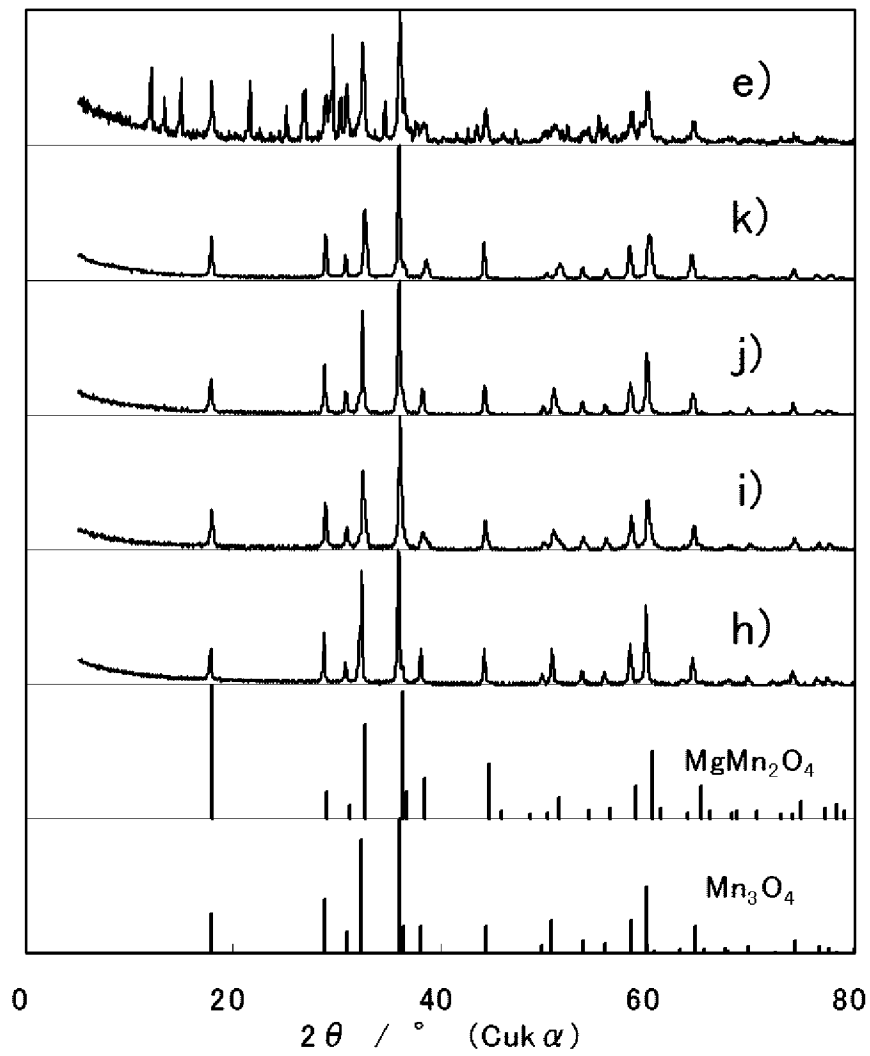
[図1]



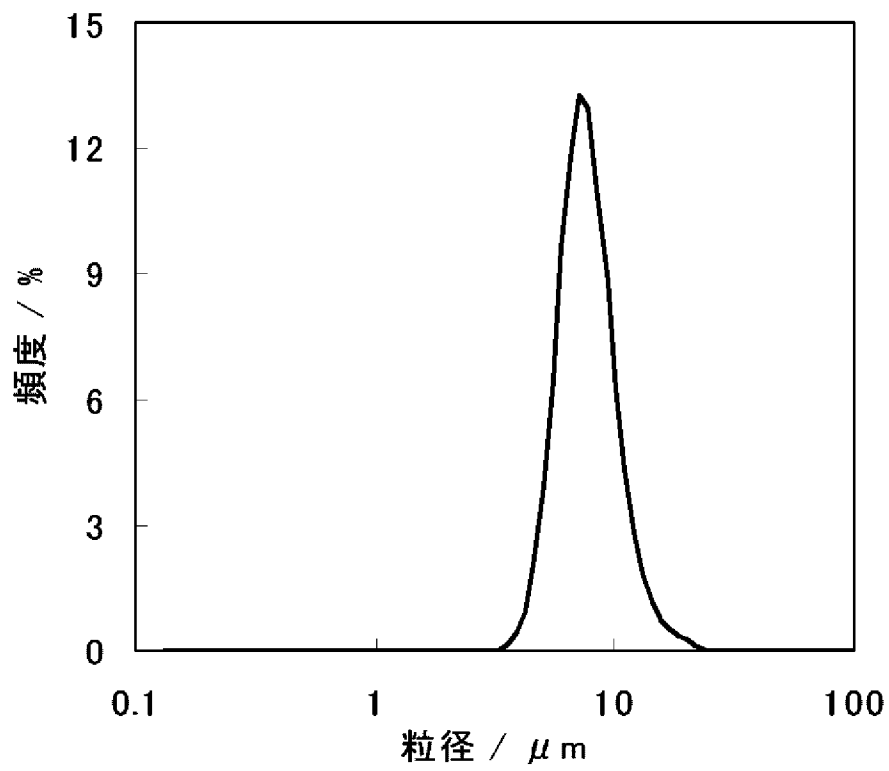
[図2]



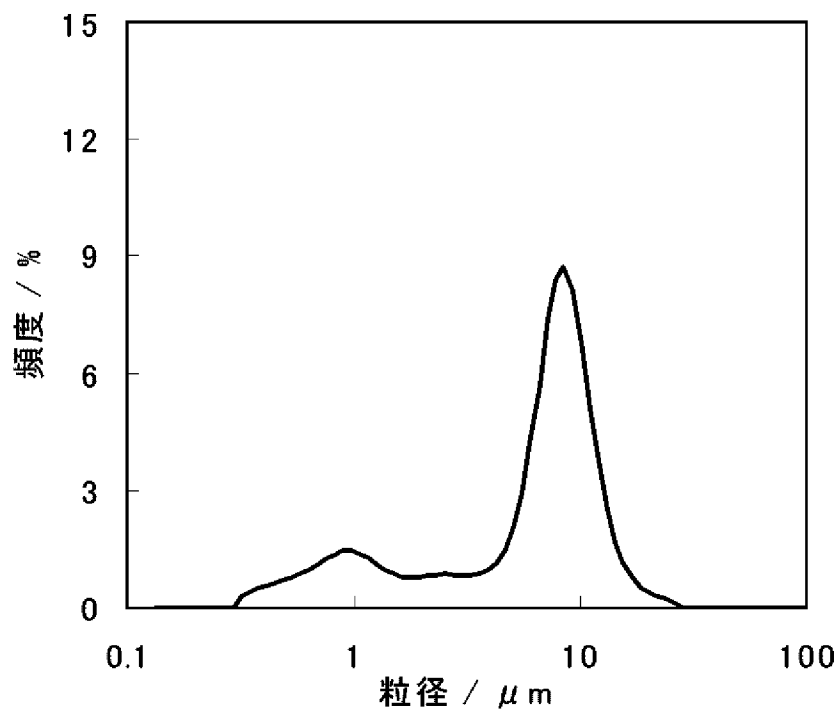
[図3]



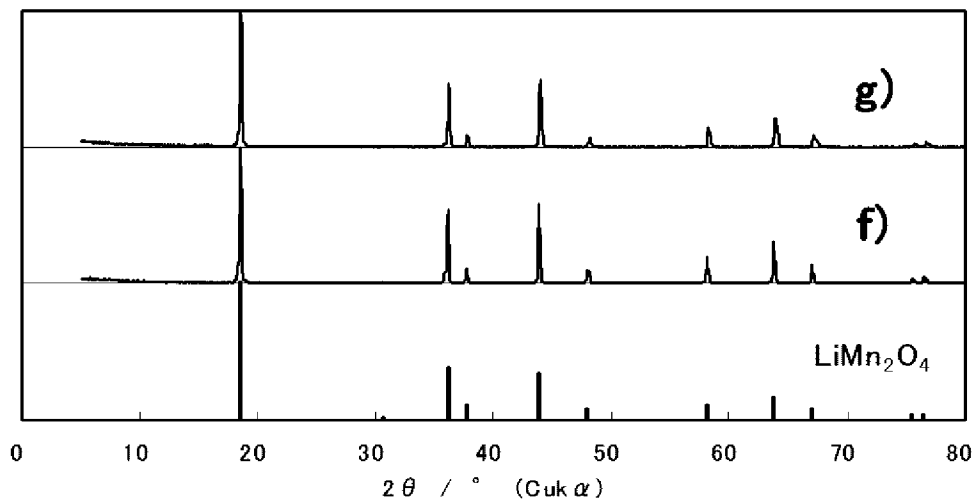
[図4]



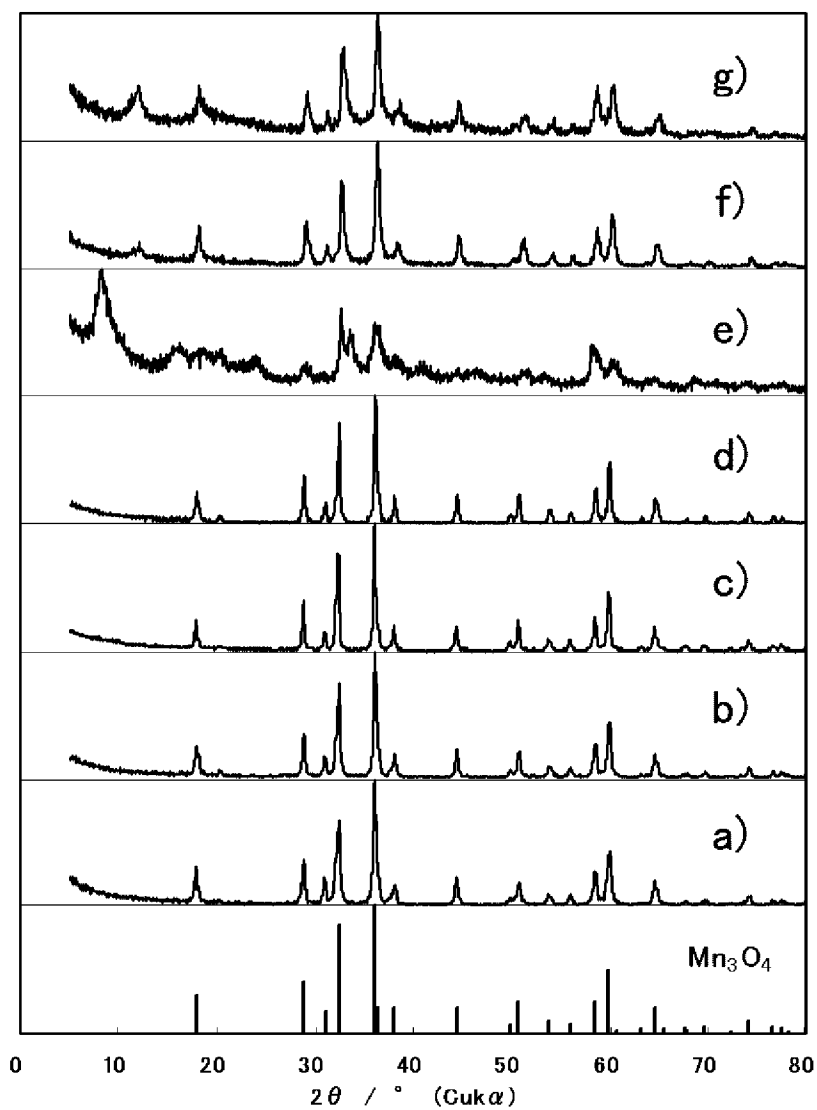
[図5]



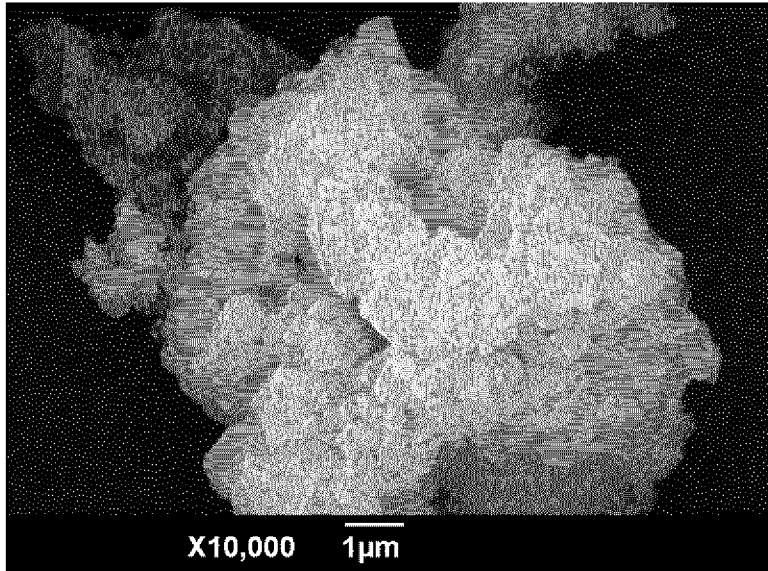
[図6]



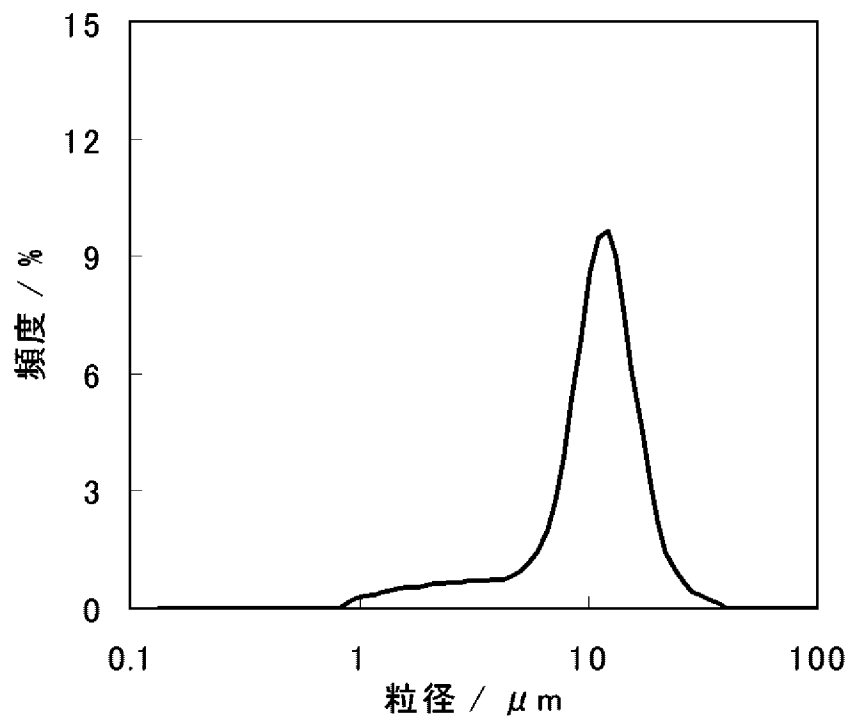
[図7]



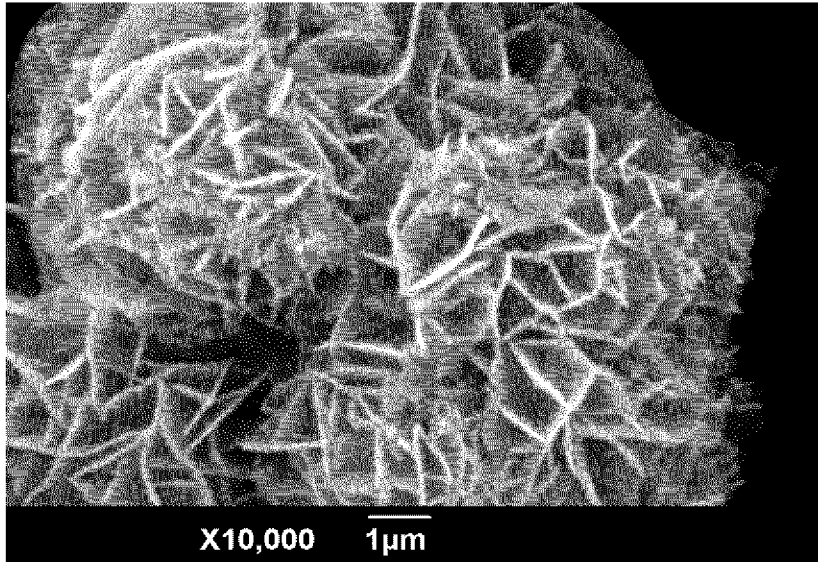
[図8]



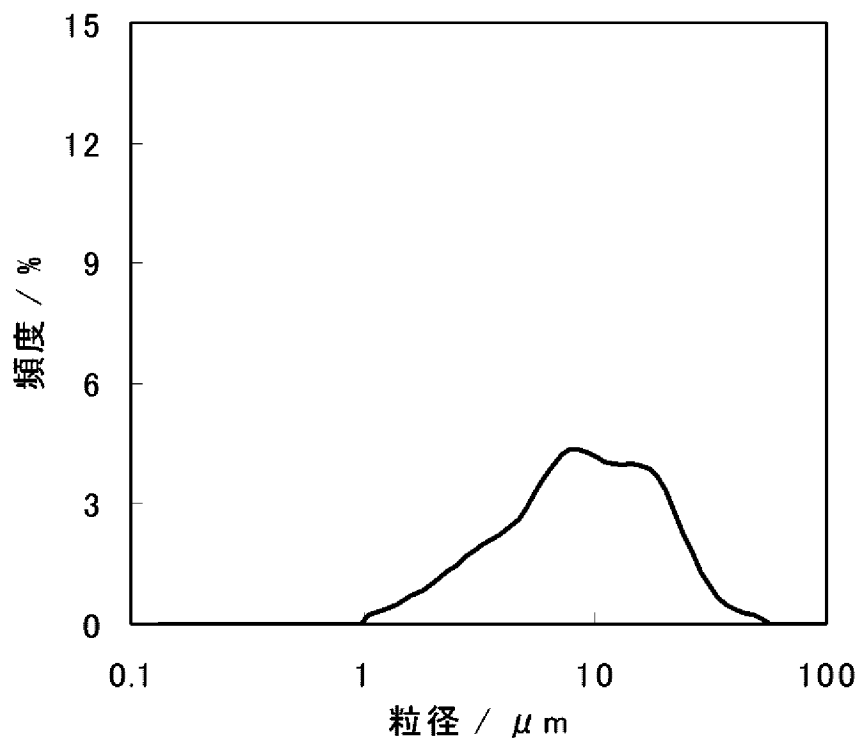
[図9]



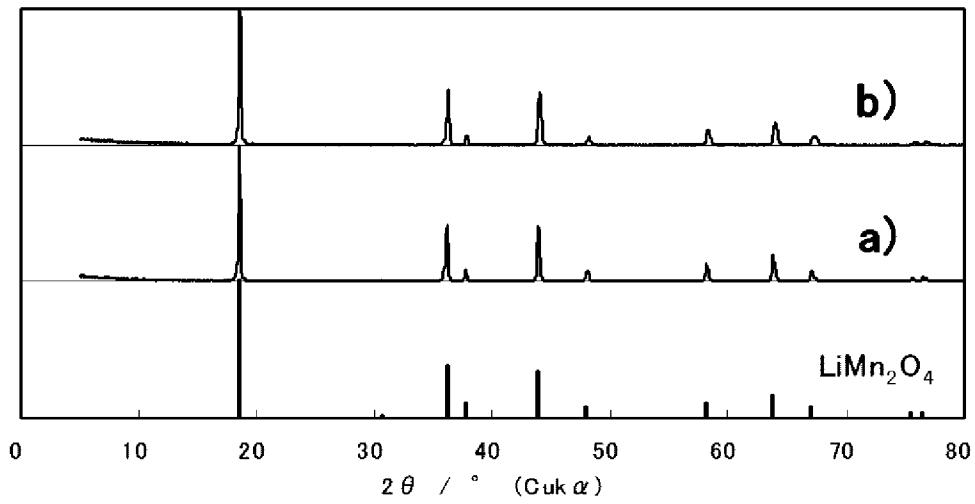
[図10]



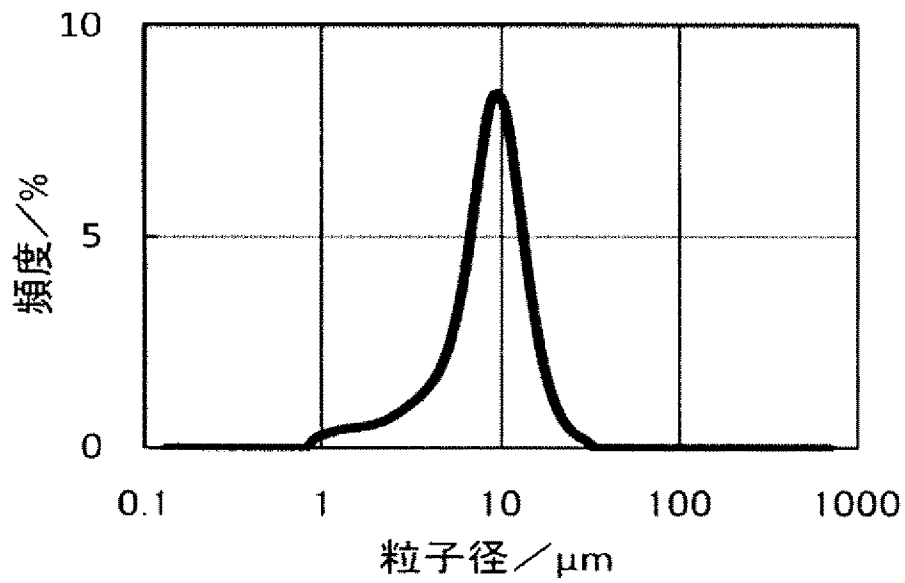
[図11]



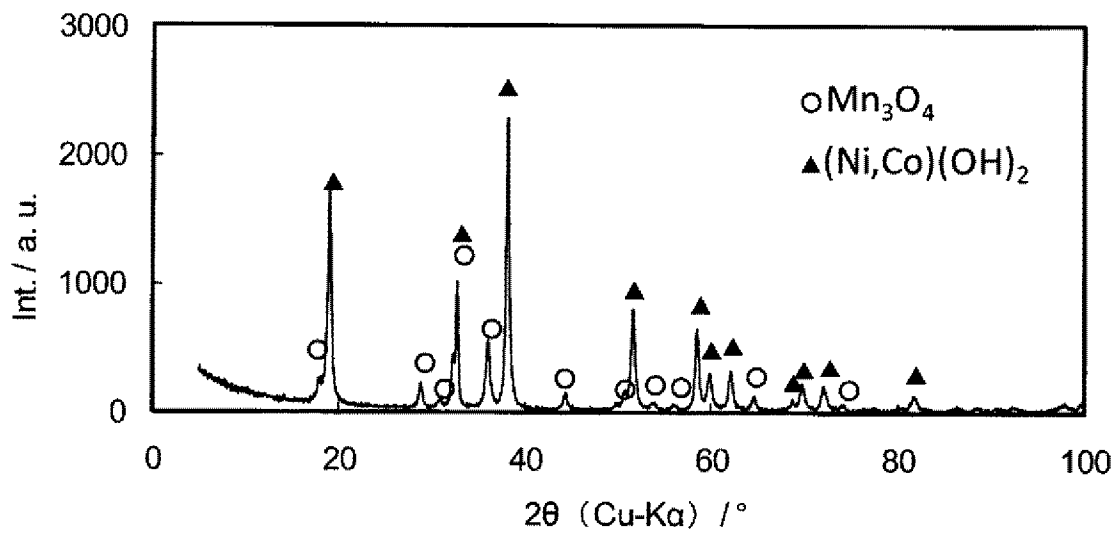
[図12]



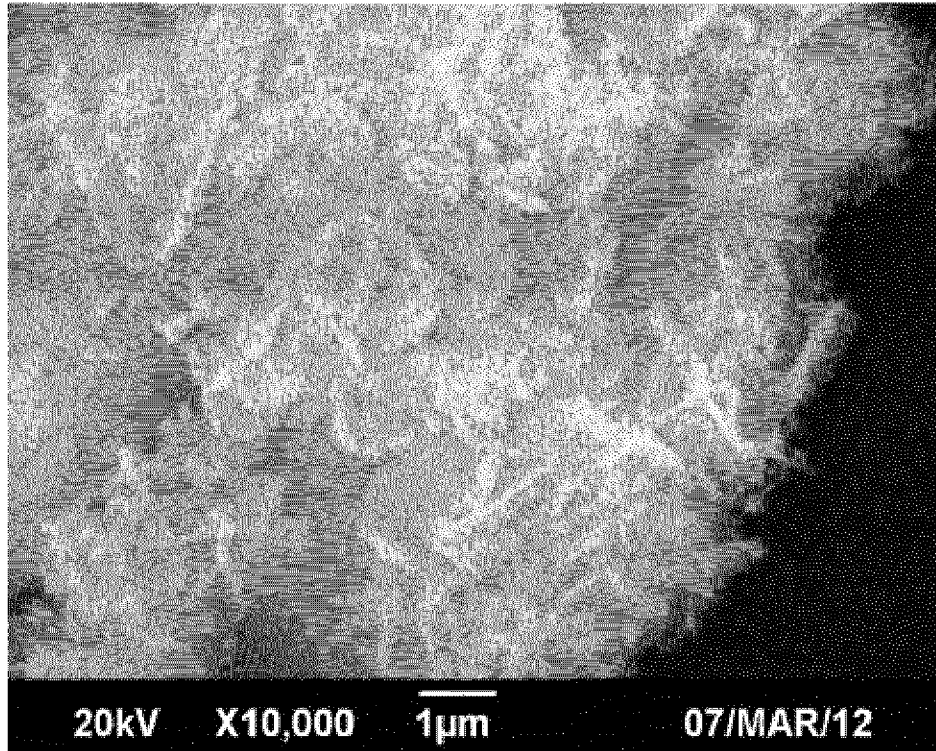
[図13]



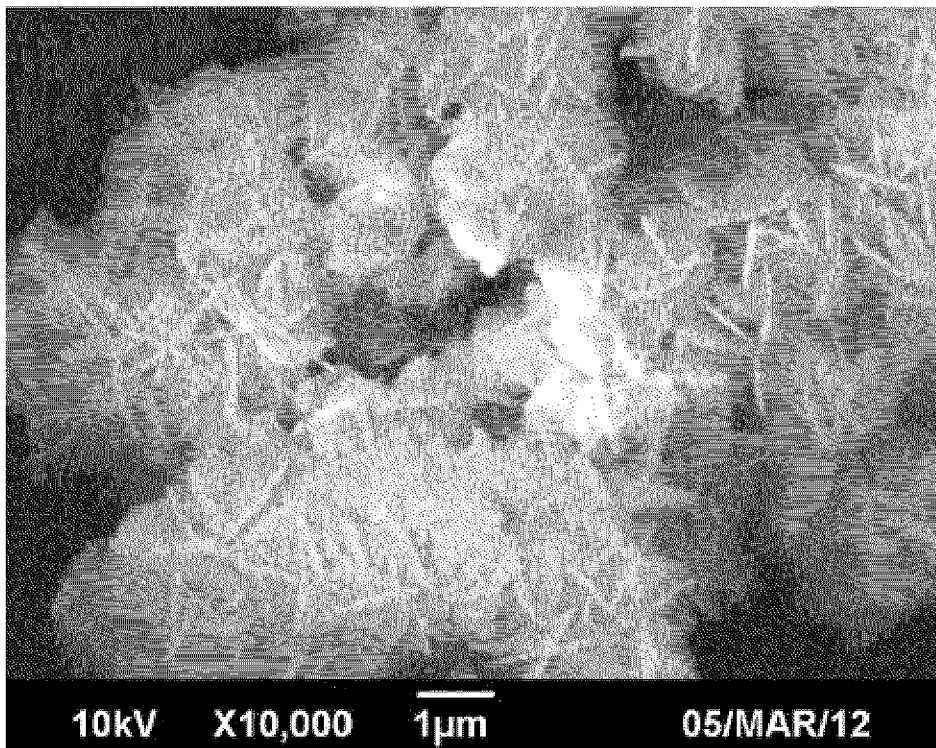
[図14]



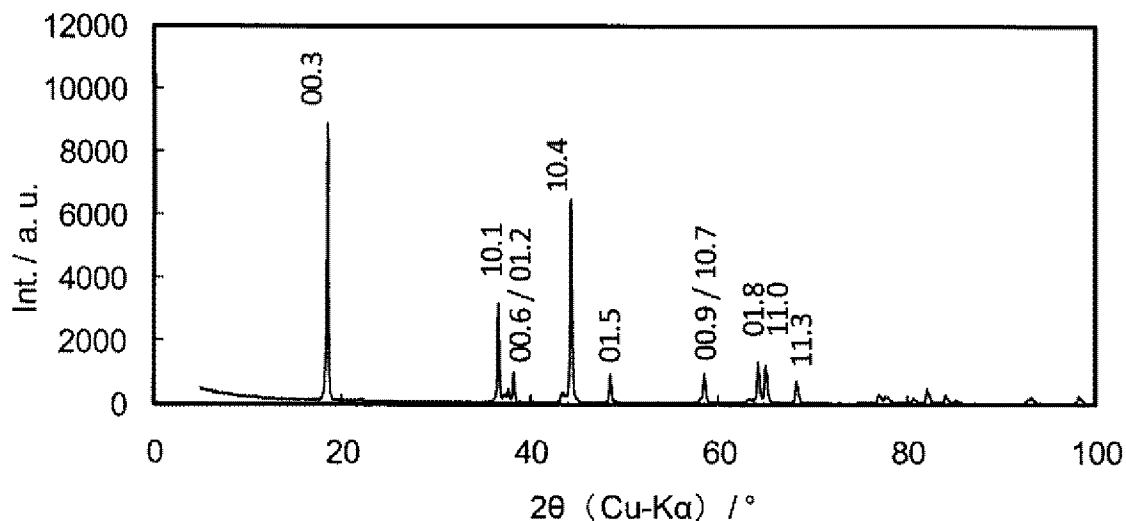
[図15]



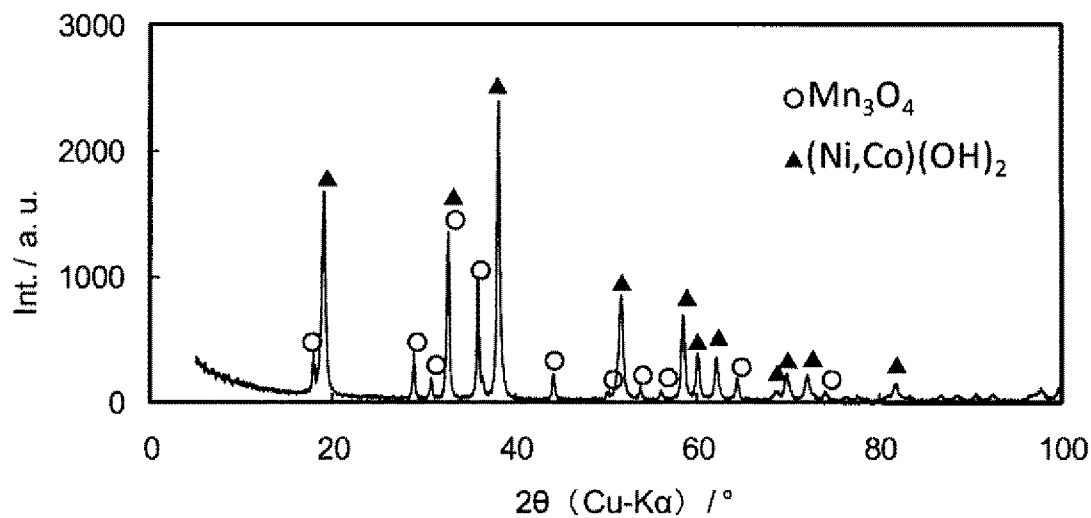
[図16]



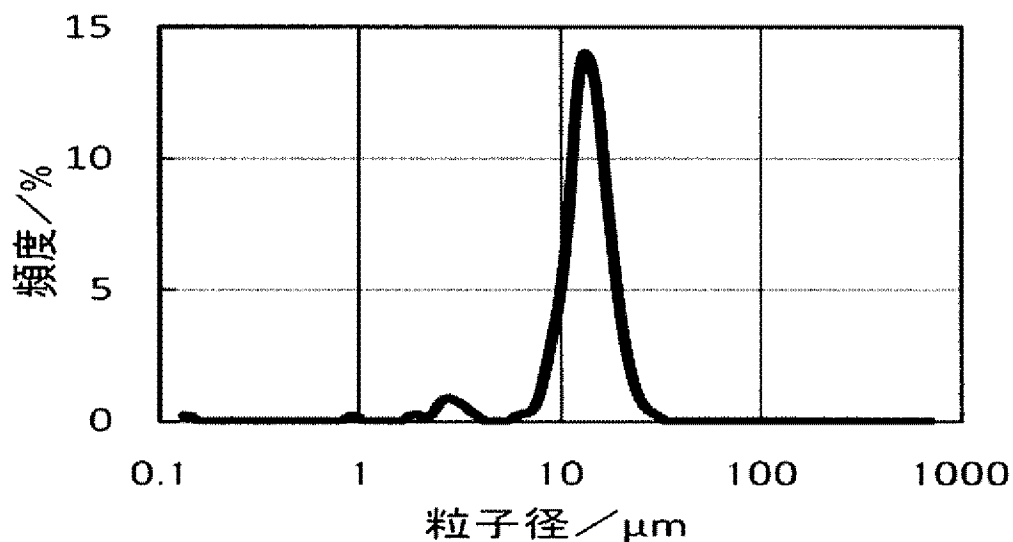
[図17]



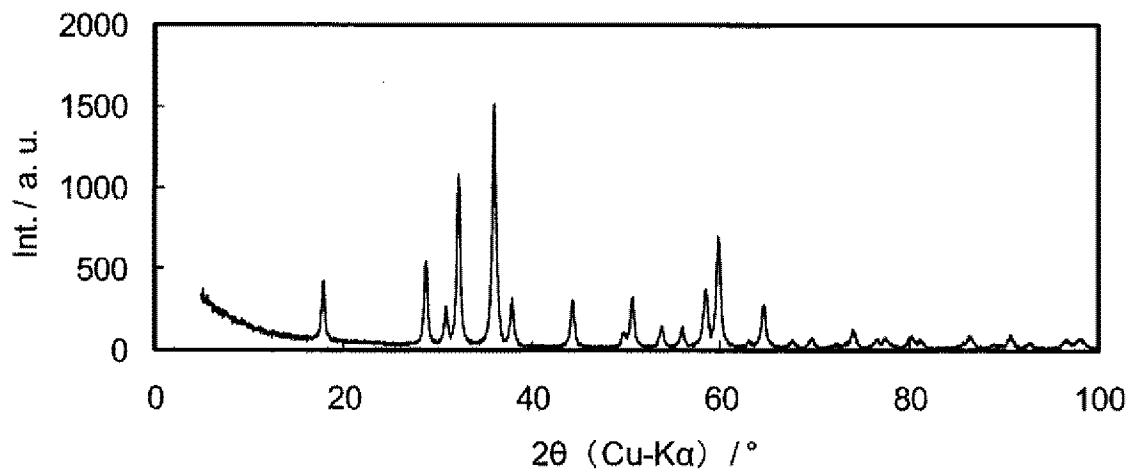
[図18]



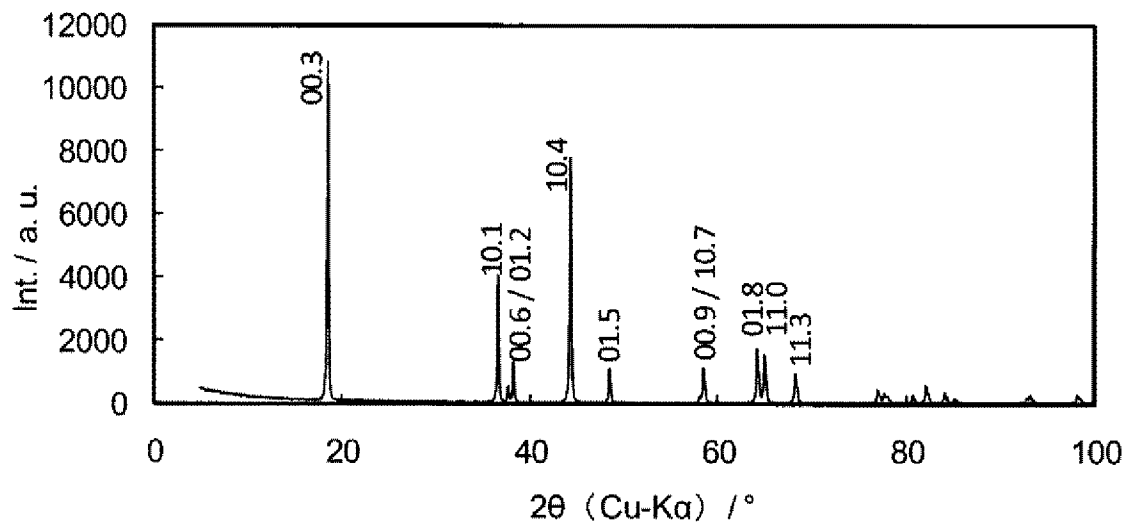
[図19]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G45/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G45/00, C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-261343 A (Unitika Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), claims 1, 2; paragraphs [0010] to [0014], [0019] (Family: none)	1-8, 10-16 2, 3, 9
X	PATTANAYAK, J. et al, Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution, Thermochemica Acta, 1989.11.01, Vol.153, p.193-204, DOI:10.1016/0040-6031(89)85433-4	1, 6-8, 10, 12, 13
X	US 3767780 A (EASTMAN KODAK CO.), 23 October 1973 (23.10.1973), tables I to II (Family: none)	1-3, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 June, 2013 (24.06.13)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059675

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BRABERS, V.A.M. et al, Thermo electric properties of titanium doped hausmannite, Solid State Communications, 1983.03, Vol.45, No.9, p.807-809, DOI:10.1016/0038-1098(83)90805-0	1, 2, 6-8
X	JHA, A. et al, Structural transformation from Mn3O4 nanorods to nanoparticles and band gap tuning via Zn doping, Materials Research Bulletin, 2011.12.01, Vol.47, No.3, p.813-819, DOI:10.1016/j.materresbull.2011.11.057	1, 2, 6-8
X	NAKAMURA, Y. et al, Structure and magnetic properties of quenched (MnxAl1-x)3O4 spinels and Hausmannites, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 1995.11, Vol.31, No.6, p.4154-4156, DOI:10.1109/20.489891	1-4, 6-8
Y	JP 2005-289720 A (Tosoh Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraphs [0014], [0017]; examples; table 1 (Family: none)	2, 3, 9
A	JP 10-203826 A (Tosoh Corp.), 04 August 1998 (04.08.1998), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2000-128540 A (Toda Kogyo Corp.), 09 May 2000 (09.05.2000), entire text & US 2002/0177002 A1 & US 2002/0197202 A1 & US 6428766 B1 & EP 997956 A1	1-16
A	JP 2011-105565 A (Tosoh Corp.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims 1, 2, 5; paragraphs [0017], [0018]; examples (Family: none)	1-16
P,X	JP 2012-188341 A (Tosoh Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims 4, 6 to 8, 11, 14; paragraphs [0036], [0037], [0045] to [0047], [0051], [0055] to [0058], [0063] to [0075], [0095], [0100] to [0188] & WO 2012/046735 A1 & TW 201223874 A	1-16
P,A	AZAD, A.-M. et al, Examining the Cu-Mn-O Spinel System as an Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion, Energy Technology, 2013.01.16, Vol.1, No.1, p.59-69, DOI:10.1002/ente.201200009	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059675

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the documents 1-3, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-9

Document 1: JP 2001-261343 A (Unitika Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001)
(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059675

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 2: PATTANAYAK, J. et al, "Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution", Thermochemica Acta, 1989.11.01, Vol.153, p.193-204

Document 3: US 3767780 A (EASTMAN KODAK CO.), 23 October 1973 (23.10.1973)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G45/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G45/00, C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII), Science Direct		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-261343 A (ユニチカ株式会社) 2001.09.26, 請求項1, 2, 【0010】-【0014】、【0019】 (ファミリーなし)	1-8, 10-16 2, 3, 9
X	PATTANAYAK, J. et al, Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution, Thermochimica Acta, 1989.11.01, Vol.153, p.193-204, DOI:10.1016/0040-6031(89)85433-4	1, 6-8, 10, 12, 13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24.06.2013	国際調査報告の発送日 02.07.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大城 公孝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4488

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 3767780 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 1973. 10. 23, TABLE I-II (ファミリーなし)	1-3, 8
X	BRABERS, V. A. M. et al, Thermo electric properties of titanium doped hausmannite, Solid State Communications, 1983. 03, Vol. 45, No. 9, p. 807-809, DOI:10.1016/0038-1098(83)90805-0	1, 2, 6-8
X	JHA, A. et al, Structural transformation from Mn3O4 nanorods to nanoparticles and band gap tuning via Zn doping, Materials Research Bulletin, 2011. 12. 01, Vol. 47, No. 3, p. 813-819, DOI:10.1016/j.materresbull.2011.11.057	1, 2, 6-8
X	NAKAMURA, Y. et al, Structure and magnetic properties of quenched (MnxAl1-x)3O4 spinels and Hausmannites, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 1995. 11, Vol. 31, No. 6, p. 4154-4156, DOI:10.1109/20.489891	1-4, 6-8
Y	JP 2005-289720 A (東ソー株式会社) 2005. 10. 20, 【0014】、【0017】、実施例、表1 (ファミリーなし)	2, 3, 9
A	JP 10-203826 A (東ソー株式会社) 1998. 08. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-128540 A (戸田工業株式会社) 2000. 05. 09, 全文 & US 2002/0177002 A1 & US 2002/0197202 A1 & US 6428766 B1 & EP 997956 A1	1-16
A	JP 2011-105565 A (東ソー株式会社) 2011. 06. 02, 請求項1, 2, 5, 【0017】、【0018】、実施例 (ファミリーなし)	1-16
P, X	JP 2012-188341 A (東ソー株式会社) 2012. 10. 04, 請求項4, 6-8, 11, 14, 【0036】、【0037】、【0045】-【0047】、【0051】、【0055】-【0058】、【0063】-【0075】、【0095】、【0100】-【0188】 & W0 2012/046735 A1 & TW 201223874 A	1-16
P, A	AZAD, A.-M. et al, Examining the Cu-Mn-O Spinel System as an Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion, Energy Technology, 2013. 01. 16, Vol. 1, No. 1, p. 59-69, DOI:10.1002/ente.201200009	1-16

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1-3に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-9

文献1：JP 2001-261343 A（ユニチカ株式会社）2001.09.26,

文献2：PATTANAYAK, J. et al, "Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution", Thermochemica Acta, 1989.11.01, Vol.153, p.193-204,

文献3：US 3767780 A（EASTMAN KODAK COMPANY）1973.10.23,

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。