

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/104137 A1

(43) 国際公開日

2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
C01B 35/12 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054075
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 4 日(04.03.2010)
- (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 2009-054842 2009 年 3 月 9 日(09.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).

- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島敏勝 (KOJIMA, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 境哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 幸琢寛(MIYUKI, Takuhiro) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 小島 晶 (KOJIMA, Akira) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 丹羽淳一 (NIWA, Junichi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 村瀬仁俊 (MURASE, Hitotoshi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

[続葉有]

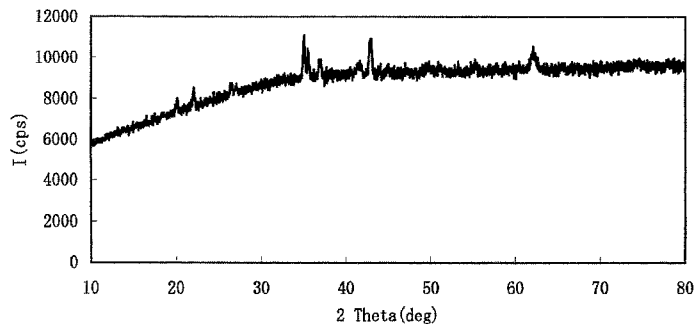
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LITHIUM BORATE COMPOUND

(54) 発明の名称: リチウムボレート系化合物の製造方法

図 1

AA

図 1. LiFeBO_3 の XRD パターン



AA FIG. 1 XRD PATTERN OF LiFeBO_3

(57) Abstract: A process for producing, by a relatively simple means, a lithium borate material which is useful as a positive-electrode material for lithium-ion secondary batteries, etc. and has improved cycle characteristics, capacity, etc., and excellent performances. The process is characterized by reacting one or more divalent-metal compounds comprising at least one compound selected from a group consisting of compounds of divalent iron and compounds of divalent manganese with boric acid and lithium hydroxide in a reducing atmosphere at 400-650°C in the melt of a carbonate mixture comprising lithium carbonate and at least one alkali metal carbonate selected from a group consisting of potassium carbonate, sodium carbonate, rubidium carbonate, and cesium carbonate.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池用正極材料等として有用であって、サイクル特性、容量等が改善された、優れた性能を有するリチウムボレート系材料を比較的簡単な手段によって製造できる方法を提供する。本製造方法は、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビシウム及び炭酸セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルカリ金属炭酸塩と炭酸リチウムとからなる炭酸塩混合物の熔融塩中で、還元性雰囲気下において、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む2価の金属化合物、ホウ酸、並びに水酸化リチウムを400～650℃で反応させることを特徴とする。



WO 2010/104137 A1



(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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ,

NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

リチウムボレート系化合物の製造方法

技術分野

〔0001〕

本発明は、リチウムイオン電池の正極活物質等として有用なリチウムボレート系化合物の製造方法、及びこの方法で得られるリチウムボレート系化合物の用途に関する。

技術背景

〔0002〕

リチウム二次電池は、小型でエネルギー密度が高く、ポータブル電子機器の電源として広く用いられており、正極活物質としては、主として LiCoO_2 などの層状化合物が用いられてきた。しかしながら、これらの化合物は満充電状態において、 150°C 前後で酸素が脱離しやすく、これが非水電解液の酸化発熱反応を引き起こしやすいという欠点がある。

〔0003〕

近年、正極活物質としては、リン酸オリビン系化合物 LiMPO_4 (LiMnPO_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 など)が提案されている。この系は、 LiCoO_2 のような酸化物を正極活物質とする3価/4価の酸化還元反応の代わりに、2価/3価の酸化還元反応を用いることにより熱安定性を向上させ、さらに中心金属の周りに電気陰性度の大きいヘテロ元素のポリアニオンを配置することにより高放電電圧の得られる系として注目されている。

〔0004〕

しかしながら、リン酸オリビン系化合物からなる正極材料は、リン酸ポリアニオンの分子量が大きいために、理論容量が 170mAh/g 程度に制限される。さらに、 LiCoPO_4 や LiNiPO_4 は、動作電圧が高すぎて、その充電電圧に耐え得る電解液が無いという問題がある。

〔0005〕

そこで、安価で、資源量が多く、環境負荷が低く、高いリチウムイオンの理論充放電容量を有し、且つ高温時に酸素を放出しないカソード材料として、 LiFeBO_3 （理論容量 220mAh/g ）、 LiMnBO_3 （理論容量 222mAh/g ）等のリチウムボレート系材料が注目されている。リチウムボレート系材料はポリアニオンユニットの中で最も軽い元素であるBを用いることで、エネルギー密度の向上が期待できる材料であり、また、ボレート系材料の真密度（ 3.46g/cm^3 ）はリン酸オリビン鉄材料の真密度（ 3.60g/cm^3 ）よりも小さく、軽量化も期待できる。

〔0006〕

ボレート系化合物の合成法としては、固相状態で原料化合物を反応させる固相反応法が知られている（下記非特許文献1～3等参考）。しかしながら、固相反応法では、 600°C 以上という高温で長時間反応させることが必要であり、ドーブ元素を固溶させることは可能であるが、結晶粒が $10\mu\text{m}$ 以上と大きくなり、イオンの拡散が遅いという問題につながる。しかも、高温で反応させるため、冷却過程において固溶しきれないドーブ元素が析出して不純物が生成し、抵抗が高くなるという問題がある。更に、高温まで加熱するために、リチウム欠損や酸素欠損のボレート系化合物ができ、容量の増加やサイクル特性の向上が難しいという問題もある。

〔0007〕

非特許文献1：Y. Z. Dong et.al, *Electrochim. Acta*, 53, 2339-2345 (2008).

非特許文献2：Y. Z. Dong et.al, *J. Alloys Comp.* 461, 585-590 (2008).

非特許文献3：V. Legagneur et.al, *Solid State Ionics*, 139, 37-46 (2001).

発明の開示

〔0008〕

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、リチウムイオン二次電池用正極材料等として有用なリチウムボレート系材

料について、サイクル特性、容量等が改善された、優れた性能を有する材料を比較的簡単な手段によって製造できる方法を提供することである。

〔0009〕

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物、ホウ酸、及び水酸化リチウムを原料として用いて、炭酸リチウムとその他のアルカリ金属炭酸塩との混合物の熔融塩中で、還元性雰囲気下において、上記原料を反応させる方法によれば、比較的穏和な条件下において、鉄又はマンガンを含むリチウムボレート系化合物を得ることができることを見出した。そして、得られたリチウムボレート系化合物は、微細で不純物相が少なく、リチウム原子を過剰に含むボレート系化合物となり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合に、サイクル特性が良好で、高容量を有する材料となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

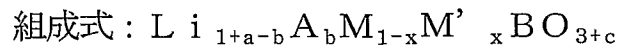
〔0010〕

即ち、本発明は、下記のリチウムボレート系化合物の製造方法、及びこの方法で得られたリチウムボレート系化合物とその用途を提供するものである。

1. 炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビシウム及び炭酸セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルカリ金属炭酸塩と炭酸リチウムとからなる炭酸塩混合物の熔融塩中で、還元性雰囲気下において、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む2価の金属化合物、ホウ酸、並びに水酸化リチウムを400～650℃で反応させることを特徴とする、リチウムボレート系化合物の製造方法。
2. 2価の金属化合物が、その金属化合物全体を100モル%として、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を50～100モル%と、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を含む化合物を0～50モル%含むものである上記項1に記載の製造方法。
3. 還元性雰囲気が、窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種のガスと、還元性ガスの混合ガス雰囲気である上記項1又は2に記載の方法。

4. 上記項1～3のいずれかの方法でリチウムボレート系化合物を製造した後、フラックスとして用いたアルカリ金属炭酸塩を溶媒により除去する工程を含む、リチウムボレート系化合物の製造方法。

5. 形成されるリチウムボレート系化合物が、



(式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe及びMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ であって、且つ $a > b$ である)で表される化合物である、上記項1～4のいずれかに記載のリチウムボレート系化合物の製造方法。

6. 上記項1～5のいずれかの方法で得られたリチウムボレート系化合物に、カーボン材料と Li_2CO_3 を加え、ボールミルによってアモルファス化するまで混合した後、還元性雰囲気下において熱処理を行うことを特徴とする、導電性の向上したリチウムボレート系化合物の製造方法。

7. 上記項1～5のいずれかの方法で得られたリチウムボレート系化合物に、カーボン材料、及びLiFを加え、ボールミルによってアモルファス化するまで混合した後、還元性雰囲気下において熱処理を行うことを特徴とする、



(式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe又はMnであり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ であって、且つ $a > b$ である)で表されるフッ素含有リチウムボレート系化合物の製造方法。

8. 上記項1～7のいずれかの方法によって得られたリチウムボレート系化合物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。

9. 上記項1～7のいずれかの方法によって得られたリチウムボレート系化合物を活性物質として含むリチウム二次電池用正極。

10. 上記項9に記載の正極を構成要素として含むリチウム二次電池。

〔0011〕

以下、本発明のリチウムボレート系化合物の製造方法について具体的に説明する。

〔0012〕

<熔融塩の組成>

本発明のリチウムボレート系化合物の製造方法では、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸ルビシウム (Rb_2CO_3) 及び炭酸セシウム (Cs_2CO_3) からなる群から選ばれた少なくとも一種のアルカリ金属炭酸塩と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とからなる炭酸塩混合物の熔融塩中において、リチウムボレート系化合物の合成反応を行うことが必要である。炭酸リチウム単独では、熔融温度は700℃程度であるが、炭酸リチウムとその他のアルカリ金属炭酸塩との混合物の熔融塩とする場合には、650℃を下回る熔融温度とすることができ、400～650℃という比較的低い反応温度において、目的とするリチウムボレート系化合物を合成することが可能となる。その結果、リチウムボレートの合成反応時に粒成長が抑制されて微細なリチウムボレート系化合物が形成される。また、炭酸塩混合物の熔融塩中において上記した条件で反応させる場合には、不純物相の形成が少なく、しかも炭酸塩混合物中に炭酸リチウムが含まれていることによって、リチウム原子を過剰に含むリチウムボレート系化合物が形成される。この様にして得られるリチウムボレート化合物は、良好なサイクル特性と高い容量を有するリチウムイオン電池用正極材料となる。

〔0013〕

炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビシウム及び炭酸セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルカリ金属炭酸塩と、炭酸リチウムとの混合割合は、形成される熔融塩の熔融温度が650℃を下回る温度となるようにすればよい。該炭酸塩混合物中における炭酸リチウムの比率については、特に限定的で

はないが、通常、該炭酸塩混合物の全モル数を基準として、30モル%以上、特に30～70モル%であることが好ましい。

[0014]

該炭酸塩混合物の一例としては、炭酸リチウム30～70モル%、炭酸ナトリウム0～60モル%及び炭酸カリウム0～50モル%からなる混合物を挙げることができる。このような炭酸塩混合物の好ましい例としては、炭酸リチウム40～45モル%、炭酸ナトリウム30～35モル%及び炭酸カリウム20～30モル%からなる混合物、炭酸リチウム50～55モル%及び炭酸ナトリウム45～50モル%からなる混合物、炭酸リチウム60～65モル%及び炭酸カリウム35～40モル%からなる混合物等を挙げることができる。

[0015]

<原料化合物>

本発明では、原料としては、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む2価の金属化合物、ホウ酸 (H_3BO_3)、並びに水酸化リチウム (LiOH) を用いる。

[0016]

2価の鉄化合物と2価のマンガン化合物の種類については特に限定的ではないが、これらの化合物が2価に維持されやすいように、シュウ酸鉄、シュウ酸マンガンなどのシュウ酸塩を用いることが好ましい。2価の鉄化合物と2価のマンガン化合物はいずれか一方又は両方を混合して用いることができる。

[0017]

本発明では、2価の金属化合物として、上記した2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物が必須であるが、更に、必要に応じて、その他の金属化合物を用いることができる。その他の金属化合物としては、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を含む化合物を用いることができる。これらの2価の金属元素を含む化合物としては、上記した金属元素を一種のみ含む化合物であってもよく、或いは、二種以上の金属元素を含む複合化合物

であってもよい。また、2価の金属元素を含む化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらの2価の金属元素を含む化合物の種類については特に限定的ではなく、シュウ酸塩の他に、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物などを用いることができる。

[0018]

2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物の量は、2価の金属化合物全体を100モル%として、50モル%以上であることが必要である。即ち、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を含む化合物の量は、2価の金属化合物全体を100モル%として、0～50モル%とすることができる。

[0019]

上記した2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む2価の金属化合物の使用量については、通常、ホウ酸1モルに対して、2価の金属化合物全体の量として、0.9～1.2モルとすることが好ましく、0.95～1.1モルとすることがより好ましい。

[0020]

また、水酸化リチウムの使用量については、通常、ホウ酸1モルに対して、0.9～1.2モルとすることが好ましく、0.95～1.1モルとなることがより好ましい。

[0021]

<リチウムボレート化合物の製造方法>

本発明のリチウムボレート化合物の製造方法では、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビシウム及び炭酸セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルカリ金属炭酸塩と炭酸リチウムとからなる炭酸塩混合物の熔融塩中で、還元性雰囲気下において、上記した原料、即ち、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む2価の金属化合物、ホウ酸、並びに水酸化リチウムを反応させることが必要である。

〔0022〕

具体的な反応方法については特に限定的ではないが、通常は、上記した炭酸塩混合物、2価の金属化合物、ホウ酸、及び水酸化リチウムを混合し、ボールミル等を用いて均一に混合した後、加熱して炭酸塩混合物を溶融させればよい。これにより、溶融した炭酸塩中において、2価の金属化合物、ホウ酸、及び水酸化リチウムの反応が進行して、目的とするリチウムボレート系化合物を得ることができる。

〔0023〕

この際、2価の金属化合物、ホウ酸、及び水酸化リチウムからなる原料と、炭酸塩混合物との混合割合については特に限定的ではなく、炭酸塩混合物の溶融塩中において、原料を均一に分散できる量であればよく、例えば、炭酸塩混合物の合計量100重量部に対して、2価の金属化合物、ホウ酸、及び水酸化リチウムの合計量が100～300重量部の範囲となる量であることが好ましく、175～250重量部の範囲となる量であることがより好ましい。

〔0024〕

炭酸塩混合物の溶融塩中における原料化合物の反応温度は、400～650℃とすることが好ましく、450～600℃とすることがより好ましい。従って、炭酸塩混合物の溶融温度が目的とする反応温度を下回るように、炭酸塩混合物の組成を調製することが必要である。

〔0025〕

上記した反応は、金属イオンを2価に保持するために、還元性雰囲気下で行うことが必要である。ただし、還元作用が強すぎる場合には、2価の金属イオンが金属状態まで還元されることがある。このため、窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種のガスと、還元性ガスの混合ガス雰囲気中において、原料化合物を反応させることが好ましい。これにより、リチウムボレート化合物の合成工程において、金属イオンを2価に維持することが可能となる。窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種のガスと、還元性ガスの比率については、例えば、窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一

種のガス1モルに対して還元性ガスを0.01~0.2モルとすればよく、0.03~0.1モルとすることが好ましい。還元性ガスとしては、例えば、水素、一酸化炭素などを用いることができ、水素が特に好ましい。

〔0026〕

上記した混合ガスの圧力については、特に限定はなく、通常、大気圧とすればよいが、加圧下、或いは減圧下のいずれであっても良い。

〔0027〕

2価の金属化合物、ホウ酸、及び水酸化リチウムからなる原料化合物の反応時間は、通常、1~20時間とすればよい。

〔0028〕

上記した反応を行った後、フラックスとして用いたアルカリ金属炭酸塩を除去することによって、目的とするリチウムボレート系化合物を得ることができる。

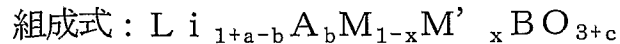
〔0029〕

アルカリ金属炭酸塩を除去する方法としては、アルカリ金属炭酸塩を溶解できる溶媒を用いて、生成物を洗浄することによって、アルカリ金属炭酸塩を溶解除去すればよい。例えば、溶媒として、水を用いることも可能であるが、リチウムボレート系化合物に含まれる金属の酸化を防止するために、アルコール、アセトンなどの非水溶媒等を用いることが好ましい。特に、無水酢酸と酢酸とを重量比で2:1~1:1の割合で用いることが好ましい。この混合溶媒は、アルカリ金属炭酸塩を溶解除去する作用に優れていることに加えて、酢酸がアルカリ金属炭酸塩と反応して水が生成した場合に、無水酢酸が水を取り込んで酢酸を生じることによって、水が分離することを抑制できる。尚、無水酢酸と酢酸を用いる場合には、まず、無水酢酸を生成物に混合して、乳鉢等を用いてすりつぶして粒子を細かくした後、無水酢酸を粒子になじませた状態で酢酸を加えることが好ましい。この方法によれば、酢酸とアルカリ金属炭酸塩とが反応して生成した水が速やかに無水酢酸と反応して、生成物と水が触れ合う機会を低減できるので、目的物の酸化と分解を効果的に抑制することができる。

〔0030〕

<リチウムボレート系化合物>

上記した方法によって得られるリチウムボレート系化合物は、



(式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe及びMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ であって、且つ $a > b$ である)で表される化合物である。

[0031]

該化合物は、熔融塩中にリチウム炭酸塩が含まれていることにより、熔融塩中のリチウムイオンが、リチウムボレート化合物のLiイオンサイトに浸入して、化学量論量と比較して、Liイオンを過剰に含む化合物となる。また、炭酸塩混合物の熔融塩中において、 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ という比較的低温で反応を行うことによって、結晶粒の成長が抑制され、平均粒径が $50 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ という微細な粒子となり、更に、不純物相の量が大きく減少する。その結果、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合に、良好なサイクル特性と高容量を有する材料となる。上記した方法で得られるリチウムボレート系化合物は、特に、平均粒径が $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものが好ましい。尚、本明細書では、平均粒径は、レーザー回折粒度分布測定装置（島津製 SALD 7100）によって求めた値である。

[0032]

<カーボン被覆処理>

上記した方法で得られる組成式： $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c}$ で表されるリチウムボレート系化合物は、更に、カーボンによる被覆処理を行って導電性を向上させることが好ましい。

[0033]

カーボン被覆処理の具体的な方法については、特に限定的ではなく、炭素源と

なる有機物とリチウムボレート系化合物とを均一に混合した後、熱処理によって有機物を炭化させることによる熱分解法も適用可能であるが、特に、上記リチウムボレート化合物に、カーボン材料と Li_2CO_3 を加え、ボールミルによってリチウムボレート系化合物がアモルファス化するまで均一に混合した後、熱処理を行うボールミリング法を適用することが好ましい。この方法によれば、ボールミリングによって正極活物質であるリチウムボレート系化合物がアモルファス化され、カーボンと均一に混合されて密着性が増加し、更に熱処理により、該リチウムボレート系化合物の再結晶化と同時にカーボンが該リチウムボレート系化合物の周りに均一に析出して被覆することができる。この際、 Li_2CO_3 が存在することにより、リチウム過剰ボレート系化合物がリチウム欠損になることはなく、高い充放電容量を示すものとなる。

[0034]

アモルファス化の程度については、Cuの $K\alpha$ 線を光源とするX線回折測定において、ボールミリング前の結晶性を有する試料についての(011)面由来の回折ピークの半値幅を $B(011)_{\text{Crystal}}$ 、ボールミリングにより得られた試料の同ピークの半値幅を $B(011)_{\text{mill}}$ とした場合に、 $B(011)_{\text{Crystal}}/B(011)_{\text{mill}}$ の比が0.1~0.5程度の範囲であればよい。

[0035]

この方法では、カーボン材料としては、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、黒鉛等を用いることができる。

[0036]

リチウムボレート系化合物、カーボン材料、及び Li_2CO_3 の混合割合については、リチウムボレート系化合物100重量部に対して、カーボン系材料を20~40重量部、 Li_2CO_3 を20~40重量部とすればよい。

[0037]

上記した方法でリチウムボレート化合物がアモルファス化するまでボールミリング処理を行った後、熱処理を行う。熱処理は、リチウムボレート化合物に含まれる金属イオンを2価に保持するために、還元性雰囲気下で行う。この場合の還

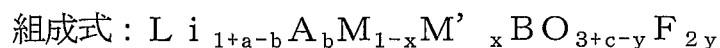
元性雰囲気としては、炭酸塩混合物の熔融塩中でのリチウムボレート系化合物の合成反応と同様に、2価の金属イオンが金属状態まで還元されることを抑制するために、窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種のガスと、還元性ガスの混合ガス雰囲気中であることが好ましい。窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種のガスと、還元性ガスの混合割合は、リチウムボレート化合物の合成反応時と同様とすればよい。

〔0038〕

熱処理温度は、500～800℃とすることが好ましい。熱処理温度が低すぎる場合には、リチウムボレート化合物の周りにカーボンを均一に析出させることが難しく、一方、熱処理温度が高すぎると、リチウムボレート系化合物の分解やリチウム欠損が生じることがあり、充放電容量が低下するので好ましくない。熱処理時間は、通常、1～10時間とすればよい。

〔0039〕

また、その他のカーボン被覆処理方法として、上記リチウムボレート系化合物に、カーボン材料とLiFを加え、上記した方法と同様に、ボールミルによってリチウムボレート系化合物がアモルファス化するまで均一に混合した後、熱処理を行っても良い。この場合には、上記した場合と同様に、リチウムボレート系化合物の再結晶化と同時にカーボンが該リチウムボレート系化合物の周りに均一に析出して被覆して、導電性が向上し、更に、リチウムボレート系化合物の酸素原子の一部がフッ素原子と置換して、



(式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe又はMnであり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ であって、且つ $a > b$ である)で表されるフッ素含有リチウムボレート系化合物が形成される。

〔0040〕

この化合物は、Fが添加されたことにより、正極として用いた場合に、平均電圧が2.6Vから2.8Vに上昇して、より優れた性能を有する正極材料となる。この際、LiFが存在することにより、リチウム過剰ボレート系化合物がリチウム欠損になることはなく、高い充放電容量を示すものとなる。

[0041]

この方法では、リチウムボレート系化合物、カーボン材料及びLiFの混合割合については、リチウムボレート系化合物100重量部に対して、カーボン系材料を20～40重量部、LiFを10～40重量部とすればよい。更に、必要に応じて、 Li_2CO_3 が含まれていても良い。ボールミリング及び熱処理の条件については、上記した場合と同様とすればよい。

[0042]

<リチウムイオン二次電池用正極>

上記した熔融塩中で合成して得られるリチウムボレート系化合物、カーボン被覆処理を行ったリチウムボレート系化合物、及びフッ素添加されたリチウムボレート系化合物は、いずれもリチウム二次電池正極用活物質として有効に使用できる。これらのリチウムボレート系化合物を用いる正極は、通常のリチウムイオン二次電池用正極と同様の構造とすることができる。

[0043]

例えば、上記リチウムボレート系化合物に、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF) 等の導電助剤、ポリフッ化ビニリデン (Poly Vinylidene Difluoride: PVdF)、ポリ四フッ化エチレン (PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等のバインダー、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶媒を加えてペースト状として、これを集電体に塗布することによって正極を作製することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、リチウムボレート系化合物100重量部に対して、5～20重量部とすることができる。また、バインダーの使用量についても、特に限定的ではないが、例えば、リチウムボレート系化合物10

0重量部に対して、5～20重量部とすることができる。また、その他の方法として、リチウムボレート系化合物と、上記の導電助剤およびバインダーを混合したものを、乳鉢やプレス機を用いて混練してフィルム状とし、これを集電体へプレス機で圧着する方法によっても正極を製造することが出来る。

〔0044〕

集電体としては、特に限定はなく、従来からリチウムイオン二次電池用正極として使用されている材料、例えば、アルミ箔、アルミメッシュ、ステンレスメッシュなどを用いることができる。更に、カーボン不織布、カーボン織布なども集電体として使用できる。

〔0045〕

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、その形状、厚さなどについては特に限定的ではないが、例えば、活物質を充填した後、圧縮することによって、厚さを10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm とすることが好ましい。従って、使用する集電体の種類、構造等に応じて、圧縮後に上記した厚さとなるように、活物質の充填量を適宜決めればよい。

〔0046〕

<リチウムイオン二次電池>

上記したリチウムイオン二次電池用正極を用いるリチウムイオン二次電池は、公知の手法により製造することができる。すなわち、正極材料として、上記した正極を使用し、負極材料として、公知の金属リチウム、黒鉛などの炭素系材料、シリコン薄膜などのシリコン系材料、銅－錫やコバルト－錫などの合金系材料、チタン酸リチウムなどの酸化物材料を使用し、電解液として、公知のエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの非水系溶媒に過塩素酸リチウム、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を0.5mol/l～1.7mol/lの濃度で溶解させた溶液を使用し、さらにその他の公知の電池構成要素を使用して、常法に従って、リチウムイオン二次電池を組立てればよい。

発明の効果

〔0047〕

本発明方法によって得られるリチウムボレート系化合物は、安価で、資源量が多く、且つ環境負荷が低い原料を用いて得られるものであり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、酸素の脱離を抑えることができる材料である。

〔0048〕

特に、本発明によれば、熔融塩中における反応という比較的簡便な手段によって、高容量を有し、サイクル特性にも優れた、リチウムイオン二次電池の正極活物質として有用なリチウムボレート化合物を得ることができる。

図面の簡単な説明

〔0049〕

図1は、実施例1の生成物のX線回折パターンを示す図面である。

図2は、実施例1の生成物の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

発明を実施するための最良の形態

〔0050〕

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明は実施例に限定されるわけではない。

〔0051〕

<実施例1>リチウム過剰ボレート系化合物の合成と、これを用いた電池の充放電特性

原料として、シュウ酸鉄 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （シグマアルドリッチ製、純度99.99%）、水酸化リチウム（無水） LiOH （キシダ化学、98%）、ホウ酸 H_3BO_3 （キシダ化学、99.5%）をそれぞれ0.005モル用い、これを炭酸塩混合物（炭酸リチウム（キシダ化学製、純度99.9%）、炭酸ナトリウム（キシダ化学製、純度99.5%）、及び炭酸カリウム（キシダ化学製、

純度99.5%)をモル比0.435:0.315:0.25で混合したもの)と混合した。混合割合は、炭酸塩混合物100重量部に対して、シュウ酸鉄、水酸化リチウム及びホウ酸の合計量を225重量部の割合とした。

[0052]

これにアセトン20mLを加えてジルコニア製ボールミルにて500rpmで60分混合し、乾燥した。その後、得られた粉体を金坩堝中で加熱して、二酸化炭素(流量:100mL/min)と水素(流量:3mL/min)の混合ガス雰囲気下で、400℃に加熱して、炭酸塩混合物を熔融させた状態で15時間反応させた。

[0053]

反応後、温度を下げ100℃になった時点で反応系である炉心全体を、加熱器である電気炉から取り出して、ガスを通じたまま室温まで冷却した。

[0054]

次いで、生成物に無水酢酸(20mL)を加えて乳鉢ですりつぶし、酢酸(10mL)を加えて炭酸塩等を反応させて取り除き、ろ過して LiFeBO_3 の粉体を得た。

[0055]

得られた生成物について、粉末X線回折装置により、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いてX線回折測定を行った。XDRパターンを図1に示す。このXDRパターンは、報告されている空間群 $C2/c$ の LiFeBO_3 のパターンとほぼ一致した。

[0056]

また、該生成物の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図2に示す。図2から、生成物は、約数 μm 以下の結晶粒からなる粉体であることが確認できた。

[0057]

更に、該生成物について、誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma:ICP)法によって元素分析した結果、組成式は、 $\text{Li}_{1.04}\text{FeBO}_{3.10}$ となり、リチウム過剰の LiFeBO_3 系リチウムボレート系化合物であることが確認できた。

[0058]

次いで、上記した方法で得た粉体100重量部に、アセチレンブラック（以下ABと表記）50重量部と、 Li_2CO_3 10重量部を添加し、遊星ボールミル（5mmのジルコニアボール）を用いて450rpmで5時間ミリング処理し、二酸化炭素と水素の混合ガス（ $\text{CO}_2:\text{H}_2$ （モル比）=100:3）の雰囲気下において、700℃で2時間熱処理した。

[0059]

得られた粉末100重量部に対して、アセチレンブラックとPTFEの混合物（AB:PTFE（重量比）=2:1の混合物）25重量部を添加し、シート法により電極を作製し、140℃で3時間真空乾燥した。その後、エチレンカーボネート（EC）:ジエチレンカーボネート（DEC）=1:1に LiPF_6 を溶解して1Mとした溶液を電解液として用い、セパレータにポリプロピレン膜（セルガード製、Celgard 2400）を用いたコイン電池を試作した。

[0060]

このコイン電池について、60℃、0.05mA、電圧4.2～2Vの範囲で充放電試験を行った結果、5サイクル後の放電容量は約100mAh/gであった。また、同様の条件でサイクル特性を測定したところ、50サイクル後における平均電圧は2.62Vであり、良好なサイクル特性を示した。これらの結果を下記表1に示す。

[0061]

また、炭酸リチウム Li_2CO_3 、シュウ酸鉄 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及びホウ酸 H_3BO_3 をボールミリングした後、650℃で10時間熱処理する方法（固相反応法）で合成した材料について、同様の方法で測定した電池特性を下記表1に示す。

[0062]

[表1]

	5 サイクル後の放電容量 mAh/g	平均電圧/V	サイクル数
比較例1 固相反応法	50	2.55	20
実施例1 (溶融塩法)	100	2.62	50

[0063]

以上の結果から明らかな様に、炭酸塩混合物の溶融塩中で原料化合物を反応させる方法により、サイクル特性が良好で高容量のリチウムボレート系材料が得られることが判った。

[0064]

<実施例2>

実施例1の方法で用いたシュウ酸鉄とともに、下記表2に示す目的組成に応じた金属成分を用いること以外は、実施例1と同様にして、組成式： $Li_{1+a-b}A_bM_{1-x}M'_xB O_{3+c}$ （式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe及びMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ であって、且つ $a > b$ である）で表されるリチウム過剰ボレート系化合物を合成した。また、実施例1の方法で用いたシュウ酸鉄に代えて、下記表3に示す目的組成に応じた金属成分を用いること以外は、実施例1と同様にして、上記組成式で表されるリチウム過剰ボレート系化合物を合成した。

[0065]

尚、原料としては、シュウ酸鉄 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ （シグマアルドリッチ製、純度99.99%）、水酸化リチウム（無水） $LiOH$ （キシダ化学、98%）、ホウ酸 H_3BO_3 （キシダ化学、99.5%）、シュウ酸マンガン、シュウ酸コバルト、硫酸マグネシウム、酸化ニッケル、酸化ニオブ、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、リチウム酸化モリブデン、及びリチウム酸化タングステンを用い、目的とする化合物に応じて、目的物の金属成分比と同じ金属成分比となるように各原料のモル数を調整した。また、水酸化リチウムとホウ酸以外の化合物につい

ては、金属元素の総モル数が0.005モルとなるように用いた。

[0066]

炭酸塩等の水溶性物質を取り除いた後の生成物について、ICP法によって求めた元素分析結果（元素モル比）を下記表2及び表3に示す。これらの表から明らかのように、生成物は、いずれもリチウム過剰のリチウムボレート系化合物であることが確認できた。

[0067]

[表2]

ICP 元素分析結果 (M=Fe、x=0.1、y=0)

M'	Li	K	Na	Fe	B	O	Mn	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Mn	1.07	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.10										
Co	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.03		0.10									
Ni	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.06			0.10								
Nb	1.06	0.02	0.01	0.9	1	3.04				0.10							
Mo	1.06	0.02	0.01	0.9	1	3.03					0.10						
W	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.05						0.10					
Mg	1.08	0.02	0.01	0.9	1	3.03							0.10				
Al	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.04								0.10			
Ca	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.05									0.10		
Ti	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.02										0.10	
Zr	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.05											0.10

[0068]

[表3]

ICP 元素分析結果 (M=Mn、x=0.1、y=0)

M'	Li	K	Na	Mn	B	O	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Co	1.02	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.10									
Ni	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.04		0.10								
Nb	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.07			0.10							
Mo	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.06				0.10						
W	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.04					0.10					
Mg	1.06	0.01	0.01	0.9	1	3.03						0.10				
Al	1.02	0.01	0.01	0.9	1	3.05							0.10			
Ca	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.04								0.10		
Ti	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.03									0.10	
Zr	1.06	0.01	0.01	0.9	1	3.04										0.10

〔0069〕

次いで、上記した方法で得られた各リチウムボレート系化合物について、実施例1と同様にして、アセチレンブラックと、 Li_2CO_3 を加えてミリング処理と熱処理を行った。熱処理後の生成物のXRDパターンは、熱処理処理前の試料のXRDパターンとよく一致しており、リチウム過剰ボレート系化合物は分解されることなく、結晶構造を維持していることが確認できた。

〔0070〕

その後、実施例1と同様にして、コイン電池を作成して、各電池の充放電特性を測定した。結果を下記表4及び表5に示す。この結果から、下記表4及び表5に示す各化合物は、良好なサイクル特性と高容量を有することが明らかである。

〔0071〕

〔表4〕

(M=Fe、x=0.1、y=0)

M'	5 サイクル後の放電容量 mAh/g	平均電圧/V	サイクル数
Mn	110	2.65	50
Co	115	2.73	50
Ni	116	2.75	50
Nb	112	2.61	50
Mo	113	2.60	50
W	110	2.61	50
Mg	114	2.62	50
Al	113	2.61	50
Ca	112	2.62	50
Ti	110	2.63	50
Zr	115	2.61	50

[0072]

[表5]

(M=Mn、x=0.1、y=0)

M'	5 サイクル後の放電容量 mAh/g	平均電圧/V	サイクル数
Co	112	2.85	50
Ni	113	2.86	50
Nb	110	2.80	50
Mo	114	2.81	50
W	113	2.80	50
Mg	112	2.82	50
Al	110	2.80	50
Ca	110	2.83	50
Ti	112	2.81	50
Zr	115	2.82	50

[0073]

<実施例3（フッ素付与）>

実施例2において炭酸塩等の水溶性物質を取り除いた後の生成物（リチウムボレート系化合物）100重量部に、アセチレンブラック（以下ABと表記）50重量部と、LiF 20重量部を添加し、遊星ボールミル（5mmのジルコニア

ボール) を用いて 450 rpm で 5 時間ミリング処理を行い、二酸化炭素と水素の混合ガス ($\text{CO}_2 : \text{H}_2$ (モル比) = 100 : 3) の雰囲気下において、700℃で2時間熱処理した。熱処理後の生成物のXRDパターンは、熱処理処理前の試料のXRDパターンとよく一致しており、リチウム過剰ボレート系化合物は分解されることなく、結晶構造を維持していることが確認できた。また、ICP法によって求めた元素分析結果(元素モル比)を下記表6及び表7に示す。これらの表から明らかなように、生成物は、いずれもリチウム過剰のフッ素含有リチウムボレート系化合物であることが確認できた。

[0074]

[表6]

ICP 元素分析結果 (M=Fe、x=0.1、y=0.1)

M'	Li	K	Na	Fe	B	O	F	Mn	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Mn	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.02	0.2	0.10										
Co	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.03	0.2		0.10									
Ni	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.2			0.10								
Nb	1.02	0.02	0.01	0.9	1	3.06	0.2				0.10							
Mo	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.05	0.2					0.10						
W	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.03	0.2						0.10					
Mg	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.2							0.10				
Al	1.06	0.02	0.01	0.9	1	3.05	0.2								0.10			
Ca	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.03	0.2									0.10		
Ti	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.2										0.10	
Zr	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.02	0.2											0.10

[0075]

[表7]

ICP 元素分析結果 (M=Mn、x=0.1、y=0.1)

M'	Li	K	Na	Mn	B	O	F	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Co	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.05	0.2	0.10									
Ni	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.2		0.10								
Nb	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.04	0.2			0.10							
Mo	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.02	0.2				0.10						
W	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.05	0.2					0.10					
Mg	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.2						0.10				
Al	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.04	0.2							0.10			
Ca	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.02	0.2								0.10		
Ti	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.2									0.10	
Zr	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.04	0.2										0.10

[0076]

その後、実施例1と同様にして、コイン電池を作成して、各電池の充放電特性を測定した。結果を下記表8及び表9に示す。この結果から、各化合物は、良好なサイクル特性と高容量を有するものであり、特に、フッ素が添加されていることにより、平均電圧が上昇したことが確認できた。

[0077]

[表8]

(M=Fe、x=0.1、y=0.1)

M'	5 サイクル後の放電容量 mAh/g	平均電圧/V	サイクル数
Mn	112	2.83	50
Co	116	2.91	50
Ni	117	2.93	50
Nb	113	2.80	50
Mo	112	2.79	50
W	110	2.81	50
Mg	111	2.82	50
Al	110	2.84	50
Ca	113	2.80	50
Ti	114	2.79	50
Zr	112	2.78	50

[0078]

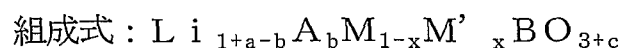
[表9]

(M=Mn, x=0.1, y=0.1)

M'	5 サイクル後の放電容量 mAh/g	平均電圧/V	サイクル数
Co	113	2.98	50
Ni	112	3.02	50
Nb	111	2.96	50
Mo	115	2.95	50
W	113	2.97	50
Mg	112	2.94	50
Al	113	2.96	50
Ca	111	2.96	50
Ti	110	2.98	50
Zr	117	2.97	50

請求の範囲

1. 炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビシウム及び炭酸セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種のアルカリ金属炭酸塩と炭酸リチウムとからなる炭酸塩混合物の熔融塩中で、還元性雰囲気下において、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む2価の金属化合物、ホウ酸、並びに水酸化リチウムを400～650℃で反応させることを特徴とする、リチウムボレート系化合物の製造方法。
2. 前記2価の金属化合物が、該金属化合物全体を100モル%として、2価の鉄化合物及び2価のマンガン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を50～100モル%と、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を含む化合物を0～50モル%含むものである請求項1に記載の製造方法。
3. 還元性雰囲気が、窒素及び二酸化炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種のガスと、還元性ガスの混合ガス雰囲気である請求項1又は2に記載の方法。
4. 請求項1～3のいずれかの方法でリチウムボレート系化合物を製造した後、フラックスとして用いたアルカリ金属炭酸塩を溶媒により除去する工程を含む、リチウムボレート系化合物の製造方法。
5. 形成されるリチウムボレート系化合物が、



(式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe及びMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りで

ある： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ であって、且つ $a > b$ である）で表される化合物である、請求項1～4のいずれかに記載のリチウムボレート系化合物の製造方法。

6. 請求項1～5のいずれかの方法で得られたリチウムボレート系化合物に、カーボン材料と Li_2CO_3 を加え、ボールミルによってアモルファス化するまで混合した後、還元性雰囲気下において熱処理を行うことを特徴とする、導電性の向上したリチウムボレート系化合物の製造方法。

7. 請求項1～5のいずれかの方法で得られたリチウムボレート系化合物に、カーボン材料、及び LiF を加え、ボールミルによってアモルファス化するまで混合した後、還元性雰囲気下において熱処理を行うことを特徴とする、



（式中、Aは、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、Fe又はMnであり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及びZrからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ であって、且つ $a > b$ である）で表されるフッ素含有リチウムボレート系化合物の製造方法。

8. 請求項1～7のいずれかの方法によって得られたリチウムボレート系化合物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。

9. 請求項1～7のいずれかの方法によって得られたリチウムボレート系化合物を活物質として含むリチウム二次電池用正極。

10. 請求項9に記載の正極を構成要素として含むリチウム二次電池。

図1

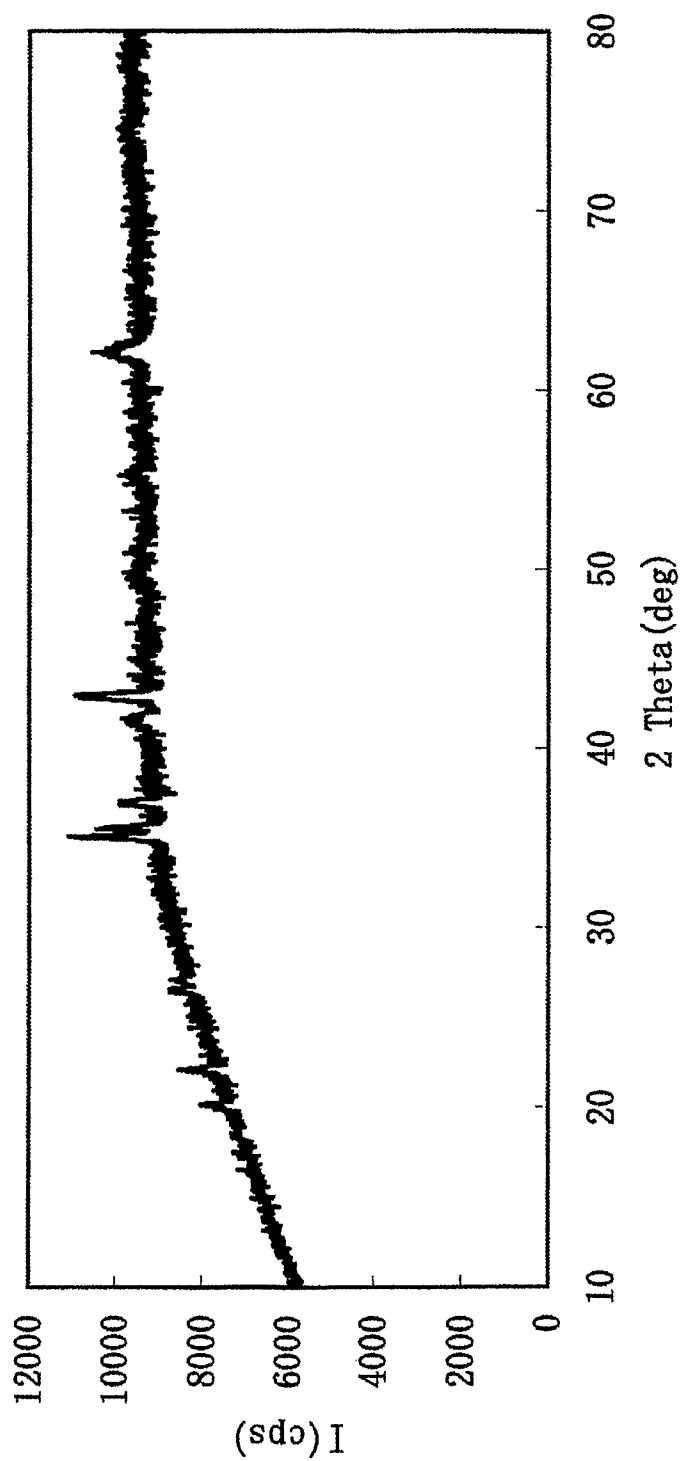
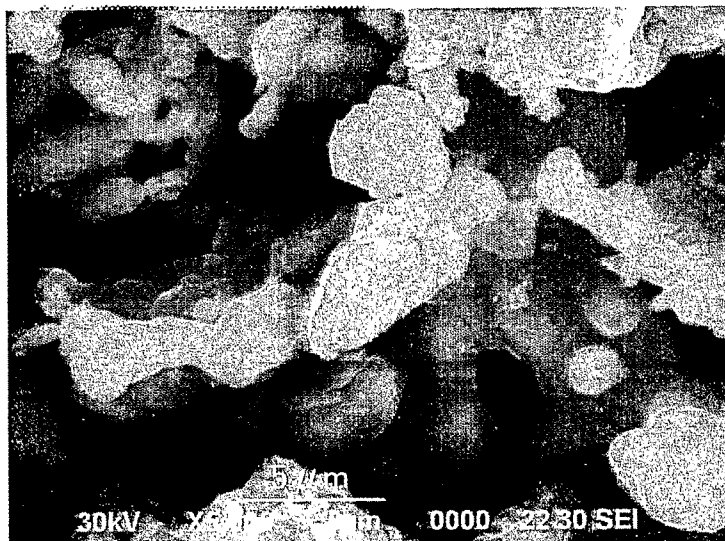
図1. LiFeBO₃ の XRD パターン

図2

図2. LiFeBO_3 の SEM像



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B35/12 (2006.01) i, H01M4/58 (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)

C01B35/00-35/18, H01M4/00-4/98

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-183088 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), (Family: none)	1-10
A	JP 2004-207051 A (Kiyotaka SHIGEHARA), 22 July 2004 (22.07.2004), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-112711 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), (Family: none)	1-10

☒ 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
26 April, 2010 (26.04.10)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-241682 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 11 September 1998 (11.09.1998), (Family: none)	1-10
A	JP 2001-064020 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 13 March 2001 (13.03.2001), (Family: none)	1-10
A	JP 2001-048545 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 February 2001 (20.02.2001), (Family: none)	1-10
A	Y.Z.DONG et al., "The structure and electrochemical performance of LiFeBO ₃ as a novel Li-battery cathode material", Electrochimica Acta, 2008, Vol.53, p.2339-2345	1-10
A	Y.Z.DONG et al., "Phase relations of Li ₂ O-FeO-B ₂ O ₃ ternary system and electrochemical properties of LiFeBO ₃ compound", Journal of Alloys and Compounds, 2008, Vol.461, p.585-590	1-10
A	V.LEGAGNEUR et al., "LiMBO ₃ (M=Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties", Solid State Ionics, 2001, Vol.139, p.37-46	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B35/12 (2006.01)i, H01M4/58 (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 (I P C))

Int.Cl. C01B35/00-35/18, H01M4/00-4/98

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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
A	JP 2005-183088 A (日亜化学工業株式会社) 2005. 07. 07, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-207051 A (重原淳孝) 2004. 07. 22, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-112711 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 04. 28, (ファミリーなし)	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

2 6 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

田澤 俊樹

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
A	JP 10-241682 A (三菱電線工業株式会社) 1998. 09. 11, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-064020 A (三井金属鉱業株式会社) 2001. 03. 13, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-048545 A (三菱化学株式会社) 2001. 02. 20, (ファミリーなし)	1-10
A	Y. Z. DONG et al., "The structure and electrochemical performance of LiFeBO ₃ as a novel Li-battery cathode material", Electrochimica Acta, 2008, Vol. 53, p. 2339-2345	1-10
A	Y. Z. DONG et al., "Phase relations of Li ₂ O-FeO-B ₂ O ₃ ternary system and electrtochemical properties of LiFeBO ₃ compound", Journal of Alloys and Compounds, 2008, Vol. 461, p. 585-590	1-10
A	V. LEGAGNEUR et al., "LiMBO ₃ (M=Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties", Solid State Ionics, 2001, Vol. 139, p. 37-46	1-10