

(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
2012年6月28日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/086722 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/20 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079716
- (22) 国際出願日: 2011年12月21日(21.12.2011)
- (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 2010-285680 2010年12月22日(22.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 別府 義久 (BEPPU, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (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, 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, JP, 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, 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, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

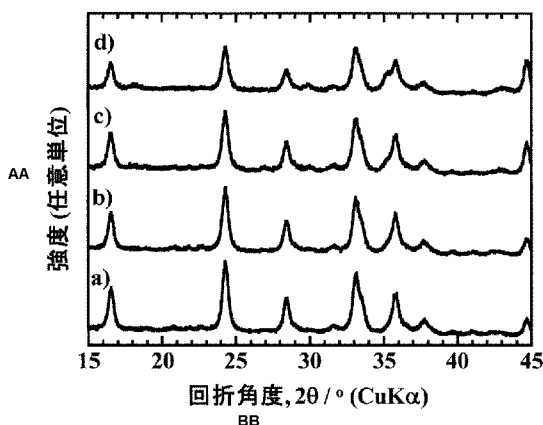
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SILICIC ACID-VANADIC ACID COMPOUND, POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ケイ酸-バナジン酸化合物、二次電池用正極、および二次電池の製造方法

[図1]



AA Intensity (arbitrary value)
BB Diffraction angle

(57) Abstract: Provided is a silicic acid-vanadic acid compound manufacturing method which simplifies the control of composition and grain size. The manufacturing method is for a silicic acid-vanadic acid compound having a composition represented by formula (B). A silicic acid compound is manufactured by implementing the following steps in order: a step in which a melt is obtained by heating a starting material preparation formed by preparing a starting material comprising element A, element M, Si, V, and element X so that the molar ratio of element A, element M, Si, V, and element X satisfy the molar ratio represented in formula (B); a cooling step in which the melt is cooled and a solid is obtained; a pulverizing step in which a powder is obtained by pulverizing the solid; and a heating step in which the silicic acid compound is obtained by heating the powder. (B) $A_fM_bSi_x(V_cX_{1-c})_{1-x}O_{4+d2}$ (In the formula, A represents at least one element selected from the group consisting of Li, Na, and K. M represents at least one element selected from the group consisting of Fe, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn. X represents at least one element selected from the group consisting of P, B, and Al. f satisfies $0.8 < f < 2.4$, b satisfies $0.7 \leq b \leq 1.3$, c satisfies $0 < c \leq 1$, x satisfies $0.6 < x < 1$, and d2 is a number dependent on X, f, b, c, x, and the valency (N) of M.)

(57) 要約:

[続葉有]



組成や粒径を制御しやすいケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法を提供する。式（B）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法であって、 $A_f M_b S i_x (V_c X_{1-c})_{1-x} O_{4+d2}$ （B）（式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8<f<2.4、bは0.7≤b≤1.3、cは0<c≤1、xは0.6<x<1であり、d2はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。）元素A、元素M、Si、V、および元素Xを含む原料を、元素A、元素M、Si、V、および元素Xのモル比が式（B）で表されるモル比となるように調整してなる原料調合物を加熱して熔融物を得る工程、前記熔融物を冷却し固化物を得る冷却工程、前記固化物を粉砕し粉砕物を得る粉砕工程、および前記粉砕物を加熱してケイ酸化合物を得る加熱工程、をこの順に実施することにより、ケイ酸化合物を製造する。

明 細 書

発明の名称：

ケイ酸－バナジン酸化合物、二次電池用正極、および二次電池の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、ケイ酸－バナジン酸化合物、二次電池用正極、および二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、世界的な二酸化炭素排出規制や省エネルギーの観点から、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車の開発ならびに普及が進められている。また、スマートシティやスマートコミュニティの構想の実現ために、電力貯蔵用の蓄電池の開発が望まれている。これらの実現には、使用される二次電池の安全性を維持しつつ、高容量化、高エネルギー化、大型化することが課題とされている。次世代のリチウムイオン二次電池の正極材料等として、資源面、安全面、コスト面、安定性等の点での優位性から、オルトケイ酸構造の化合物が注目されている。

[0003] 上記した二次電池用正極の候補材料として、単位格子中に2個のLiを含み、多電子反応による高容量化が可能なオリビン型ケイ酸化合物 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等) が提案されている(非特許文献1参照)。また、特許文献1には、単位式中にk個のLiを含み、かつ $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{SO}_4]$ 、 $[\text{PO}_4]$ 、 $[\text{GeO}_4]$ 、 $[\text{VO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 等を含む広い一般式の組成を有するオルトケイ酸構造の化合物が電極材料として提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開2001-266882号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：A. Nyten et al., Electrochemistry Communications 7, 156-160 (20

05)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非特許文献1では、オリビン型ケイ酸化合物として $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を固相反応により製造している。該反応は、製造工程が複雑で製造コストがかさみ、大量生産することが困難であり、組成や粒径の制御も容易でない。

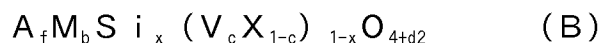
特許文献1には開示される電極材料のうち、Siを含む化合物として確認できるのは、 $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_4$ である。該化合物は、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ および LiFePO_4 を混合・粉碎し、管に封入し、加熱して製造する固相反応で製造しているため、同様な難点がある。

[0007] 本発明の目的は、単位質量当たりの高容量化が可能なケイ酸－バナジン酸化合物の組成や粒径の制御がしやすい製造方法の提供にある。該化合物は、二次電池用正極および二次電池の正極に用いる活物質として有用である。本発明は、特性や信頼性に優れる二次電池用正極および二次電池の製造方法をも提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記[1]～[15]の発明である。

[1] 式(B)で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法であって、



(式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8<f<2.4、bは0.7≦b≦1.3、cは0<c≦1、xは0.6<x<1であり、d/2はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。)

元素A、元素M、Si、V、および元素Xを含む原料を、元素A、元素M、Si、V、および元素Xのモル比が式(B)で表されるモル比となるよう

に調整してなる原料調合物を加熱して溶融物を得る工程、

前記溶融物を冷却し固化物を得る冷却工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る粉砕工程、および

前記粉砕物を加熱してケイ酸化合物を得る加熱工程、

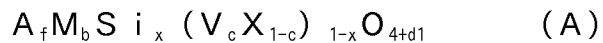
をこの順に実施することを特徴とするケイ酸化合物の製造方法。

[2] 下式 (A) で表される組成を有する溶融物を得る溶融工程、

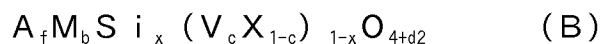
前記溶融物を冷却して固化物を得る冷却工程、

前記固化物を粉砕して粉砕物を得る粉砕工程、および

前記粉砕物を加熱して、下式 (B) で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物を得る加熱工程、をこの順に実施する [1] のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

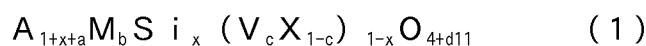


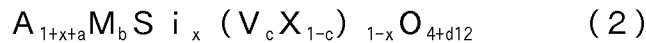
(式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8 < f < 2.4、bは0.7 ≤ b ≤ 1.3、cは0 < c ≤ 1、xは0.6 < x < 1であり、d1はX、f、b、c、x、およびMの価数N'に依存する数であり、加熱工程後にd2となる数である。)



(式中、A、M、X、f、b、c、およびxは前記と同じ意味を示すが、前記とは独立した値であり、d2はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。)

[3] 前記式 (A) で表される組成を有する溶融物が、下式 (1) で表される組成を有する溶融物であり、前記式 (B) で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が、下式 (2) で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物である、[2] のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。





(式中、A、M、X、b、c、およびxは前記と同じ意味を示し、aは-1、 $0 \leq a \leq 0.6$ であり、d11はX、a、b、c、x、およびMの価数N'に依存する数であり、加熱工程後にd12となる数であり、d12はX、a、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。)

[4] 前記溶融工程が、

元素Aが、Aの炭酸塩、Aの炭酸水素塩、Aの水酸化物、Aのケイ酸塩、Aのバナジン酸塩、Aの塩化物、Aの硝酸塩、Aの硫酸塩、およびAの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種（ただし、該少なくとも1種の一部または全部は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

元素Mが、Mの酸化物、Mのオキシ水酸化物、Mの水酸化物、Mのケイ酸塩、Mのバナジン酸塩、金属M、Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、およびMの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

Siが、酸化ケイ素、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、ケイ酸バナジウム、およびケイ素のアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

Vが、酸化バナジウム、Aのバナジン酸塩、Mのバナジン酸塩、バナジン酸アンモニウム、ケイ酸バナジウム、塩化バナジウム、およびオキシ硫酸バナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記溶融物を得る工程である、[1]～[3]のケイ酸-バナジン酸化合物の製造方法。

[5] 前記原料調合物が、さらに元素Xを、酸化リン、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、Aのリン酸塩、Aのリン酸水素塩、Mのリン酸塩、酸化ホウ素、ホウ酸、Aのホウ酸塩、Mのホウ酸塩、酸化アルミニウム、およびオキシ水酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含む、[4]のケイ酸-バナジン酸化合物の製造方法。

[6] 元素AがLiである、[1]～[5]のケイ酸-バナジン酸化合物の

製造方法。

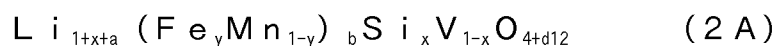
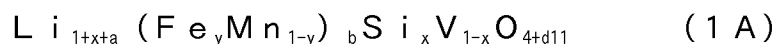
[7] 元素MがFeおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]～[6]のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[8] 前記冷却工程において、冷却速度を -1×10^3 °C/秒 $\sim -1 \times 10^{10}$ °C/秒とする、[1]～[7]のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[9] 前記粉碎工程において、前記固化物に、有機化合物および炭素粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭素源を含ませ、かつ該炭素源中の炭素換算量（質量）が、固化物の質量と、該炭素源中の炭素換算量（質量）との合計質量に対して0.1～20質量%である、[1]～[8]のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[10] 前記加熱工程を500～1,000°Cに加熱することにより行う、[1]～[9]のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[11] 前記式(1)で表される組成を有する溶融物が、下式(1A)で表される組成を有する溶融物であり、前記式(2)で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が、下式(2A)で表される組成を有するオリビン型結晶粒子を含むケイ酸－バナジン酸化合物である、[2]～[10]のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。



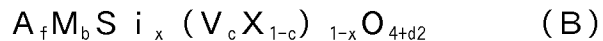
(式中、a、b、d11、d12、およびxは前記と同じ意味を示し、yは $0 \leq y \leq 1$ である。ただし、式(1A)と式(2A)において、a、b、x、およびyは独立した値を示す。)

[0009] [12] [1]～[11]の製造方法によってケイ酸－バナジン酸化合物を得て、次に、該ケイ酸－バナジン酸化合物を二次電池用正極材料として用いて二次電池用正極を製造することを特徴とする二次電池用正極の製造方法。

[13] [12]の製造方法で二次電池用正極を得て、次に、該二次電池用正極を用いて二次電池を製造することを特徴とする二次電池の製造方法。

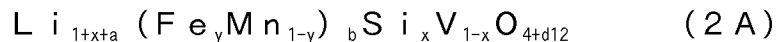
[14] 下式(B)で表される組成を有することを特徴とするケイ酸－バナ

ジン酸化合物。



(式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8 < f < 2.4、bは0.7 ≤ b ≤ 1.3、cは0 < c ≤ 1、xは0.6 < x < 1であり、d2はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。)

[15] 下式(2A)で表される組成を有することを特徴とするケイ酸－バナジン酸化合物。



(式中、aは−1.0 ≤ a ≤ 0.4、bは0.7 ≤ b ≤ 1.3、xは0.6 < x < 1、yは0 ≤ y ≤ 1であり、d12はa、b、x、およびFe_yMn_{1-y}の平均価数Nに依存する数である。)

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法は、ケイ酸－バナジン酸化合物の組成や粒径の制御がしやすい方法である。よって、電極材料として有用な種々の組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物を効率的に製造できる。また、本発明のケイ酸－バナジン酸化合物を用いることにより、電池特性や信頼性に優れる二次電池用正極および二次電池が製造できる。さらに、本発明によれば、新規なケイ酸－バナジン酸化合物が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1、2、3、および4で製造したケイ酸－バナジン酸化合物のX線回折パターンを示す図である。

[図2]実施例5、6、7、および8で製造したケイ酸－バナジン酸化合物のX線回折パターンを示す図である。

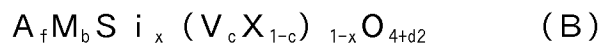
[図3]実施例16、17、18、および19で製造したケイ酸－バナジン酸化合物のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] <ケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法>

本発明のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法は、以下の溶融工程（Ⅰ）、冷却工程（Ⅱ）、粉碎工程（Ⅲ）、および加熱工程（Ⅳ）の各工程を、この順に行う。（Ⅰ）～（Ⅳ）の工程前、工程間、および工程後には、各工程に影響を及ぼさない限り、他の工程を行ってもよい。

[0013] 溶融工程（Ⅰ）：式（Ｂ）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法であって、



（式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。fは0.8<f<2.4、bは0.7≦b≦1.3、cは0<c≦1、xは0.6<x<1であり、d2はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。）

元素A、元素M、Si、V、および元素Xを含む原料を、元素A、元素M、Si、V、および元素Xのモル比が式（Ｂ）で表されるモル比となるように調整してなる原料調合物を加熱して溶融物を得る工程、

冷却工程（Ⅱ）：前記溶融物を冷却して固化物を得る工程、

粉碎工程（Ⅲ）：前記固化物を粉碎して粉碎物を得る工程、

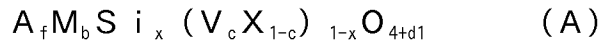
加熱工程（Ⅳ）：前記粉碎物を加熱して、前記式（Ｂ）で表わされる組成を有するケイ酸化合物を得る加熱工程。

以下、各工程について具体的に説明する。

[0014] [溶融工程（Ⅰ）]

溶融工程は、元素A、元素M、Si、V、および元素Xを含む原料を、元素A、元素M、Si、V、および元素Xのモル比が式（Ｂ）で表されるモル比となるように調整してなる原料調合物を加熱して溶融物を得る工程でもある。溶融工程は、式（Ａ）で表される組成を有する溶融物を得る工程である

ことが好ましい。



(式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8<f<2.4、bは0.7≦b≦1.3、cは0<c≦1、xは0.6<x<1であり、d1はX、f、b、c、x、およびMの価数N'に依存する数であり、加熱工程後にd2となる数である。)

[0015] 式(A)において、元素AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種ある。元素Aは二次電池用正極材料として適しているため、Liを必須とするのが好ましく、Liのみであることが特に好ましい。Liを含むケイ酸－バナジン酸化合物は、二次電池の単位体積(質量)当たりの容量が高くできる。

[0016] 式(A)の元素Mは、Fe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。元素Mは1種のみ、または、2種からなるのが好ましい。特に本発明の製造方法で製造するケイ酸－バナジン酸化合物を二次電池用正極材料に使用する場合には、元素MはFeのみ、Mnのみ、またはFeおよびMnからなるのが、コストの点で好ましい。元素Mの価数N'は、本発明の製造方法の各工程で変化する数値であり、+2～+4の範囲が好ましい。該価数N'は、元素MがFeの場合は+2、+8/3、または+3、Mnの場合は+2、+3、または+4、Coの場合は+2、+8/3、または+3、Niの場合は+2または+4が好ましい。該価数N'が+2であると、溶融工程(I)が単純化するので特に好ましい。

[0017] 式(A)の元素Xは、P、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。溶融物が元素Xを含むと、得られる式(B)で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物の構造が安定化し、二次電池用

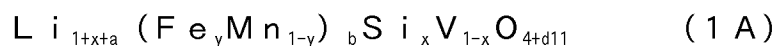
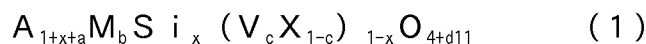
正極材料に使用する場合には、充放電におけるサイクル特性を高めることができると考えられる。

式 (A) 中の c は $0 < c \leq 1$ であり、 $0.5 \leq c \leq 1$ が特に好ましい。理論容量を高める点からは、 $c = 1$ すなわち溶融物が元素 X を含まないことが好ましい。

[0018] なお、溶融物は、元素 A 、元素 M 、ケイ素 (Si)、バナジウム (V)、元素 X 、および酸素 (O) 以外の元素を含んでいてもよい。該元素としては、 La 、 Ca 、 Mg 、および Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素 (以下、元素 Z という) が好ましい。元素 Z を含有させることで、溶融物を溶融しやすくすることができる。元素 Z の含有量 (複数の元素の場合には合計量) は、溶融物になったときの各元素の酸化物換算量 (単位: モル%) が $0.1 \sim 3\%$ が好ましい。また、溶融物は、 S 、 Ge 、 W 、 Mo 、 As 、および Sb からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んでいてもよい。

[0019] 式 (A) において、 f は $0.8 < f < 2.4$ 、 b は $0.7 \leq b \leq 1.3$ の範囲である。原料調合物における f および b を該範囲にすることによって、目的とする組成を有するケイ酸-バナジン酸化合物を製造できる。また、原料調合物を良好に溶融でき、均一な溶融物が得られる。 f は $1.7 \leq f \leq 2.2$ であるのが好ましい。

[0020] 式 (A) において、下式 (1) で表される組成を有する溶融物が好ましく、特に下式 (1A) で表される組成を有する溶融物が好ましい。



[0021] 式 (A)、式 (1)、および式 (1A) 中の b 、および c は前記と同じ意味を示す。式 (1) および式 (1A) 中の a は $-1.0 \leq a \leq 0.6$ である。式 (1) および式 (1A) で表される組成を有する溶融物における a および b を該範囲にすることによって、目的のケイ酸-バナジン酸化合物を製造できる。

式 (A)、式 (1)、および式 (1 A) 中の x は $0.6 < x < 1$ である。該範囲であると、二次電池用正極材料として用いた場合に多電子型の反応 (単位モル数当たり 1 モルを超える A を引き抜く反応) を起こすケイ酸-バナジン酸化合物を製造することができ、二次電池の理論容量を高めることができる。 $0.7 < x < 1$ であることが好ましく、 $0.8 < x < 1$ であることが好ましい。

[0022] a および b は $-0.1 \leq a \leq 0.4$ 、 $0.8 \leq b \leq 1.3$ がより好ましく、 $-0.1 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.9 \leq b \leq 1.3$ がさらに好ましい。このような場合に多電子型の反応を示すケイ酸-バナジン酸化合物が得られやすい。また、 x は $0.8 < x < 1$ が特に好ましく、このような場合には、V 原子が Si 原子を置換した固溶体となりやすく、より理論容量を高めることができる。

[0023] 式 (A) 中の d_1 の値は、X、f、b、c、 x 、および M の価数 N' に依存する数である。式 (1) および式 (1 A) 中の d_{11} の値は、X、a、b、c、 x 、および M の価数 N' に依存する数である。式中の元素の価数は、後工程の加熱工程 (I V) で変化しうるため、加熱工程 (I V) 後に d_2 となる値に d_1 を調節し、または加熱工程 (I V) で d_{12} となる値に d_{11} を調節する。例えば、加熱工程 (I V) で成分の酸化還元、揮発等により d_1 の値が増減する場合には、該増減を考慮に入れた値とするのが好ましい。 d_1 は、 $-0.25 \leq d_1 \leq 0.25$ が好ましく、 $-0.12 \leq d_1 \leq 0.12$ が特に好ましい。 d_{11} は、 $-0.25 \leq d_{11} \leq 0.25$ が好ましく、 $-0.12 \leq d_{11} \leq 0.12$ が特に好ましい。本発明の製造方法において、 d_1 は d_2 に対して $0.9 \sim 1.2$ 倍の値にしておくのが好ましい。

[0024] 式 (1 A) 中の y の値は、 $0 \leq y \leq 1$ が好ましく、 $0 < y < 1$ が特に好ましい。Fe と Mn のモル比は $20 \sim 80 : 80 \sim 20$ が好ましく、 $25 \sim 75 : 75 \sim 25$ が特に好ましい。

[0025] 溶融工程 (I) においては、まず各元素 (元素 A、元素 M、Si、V、および元素 X) を含む原料を、式 (1) で表される組成を有する溶融物となる

ように調合して原料調合物を得て、次に、該原料調合物を加熱して溶融物を得ることが好ましい。該原料調合物は混合・粉砕することが好ましい。粉砕は、ミキサー、ボールミル、ジェットミル、または遊星ミル等を用いて、乾式または湿式で行うことが好ましく、溶媒の除去工程が不要なことから、乾式が好ましい。混合物中の各原料の粒度は、混合操作、混合物の溶融容器への充填操作、混合物の溶融性等に悪影響を及ぼさない範囲であれば、限定されない。

[0026] (原料調合物)

原料調合物における元素Aを含む化合物としては、Aの炭酸塩 (A_2CO_3 等)、Aの炭酸水素塩 ($AHCO_3$ 等)、Aの水酸化物 (AOH 等)、Aのケイ酸塩 ($A_2O \cdot 2SiO_2$ 、 $A_2O \cdot SiO_2$ 、 $2A_2O \cdot SiO_2$ 等)、Aのバナジン酸塩 (AVO_3 、 A_3VO_4 、 A_4VO_7 等)、Aの塩化物 (ACl)、Aの硝酸塩 (ANO_3)、Aの硫酸塩 (A_2SO_4)、およびAの酢酸塩 (CH_3COOA 等)やシュウ酸塩 ($(COOA)_2$ 等)のような有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種(ただし、該1種以上の一部または全部は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。)が好ましい。なかでも、安価でかつ取扱いが容易な点で、Aの炭酸塩または炭酸水素塩が特に好ましい。

[0027] 原料調合物における元素Mを含む化合物としては、Mの酸化物 (FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 等)、Mのオキシ水酸化物 ($MO(OH)$ 等)、Mの水酸化物 ($M(OH)_2$ 、 $M(OH)_3$ 等)、Mのケイ酸塩 ($MO \cdot SiO_2$ 、 $2MO \cdot SiO_2$ 等)、Mのバナジン酸塩 ($M_2V_2O_7$ 等)、金属M、Mの塩化物 (MCl_2 、 MCl_3 等)、Mの硝酸塩 ($M(NO_3)_2$ 、 $M(NO_3)_3$ 等)、Mの硫酸塩 (MSO_4 、 $M_2(SO_4)_3$ 等)、およびMの酢酸塩 ($(CH_3COO)_2$ 等)やシュウ酸塩 ($M(COO)_2$ 等)のような有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。元素Mを含む化合物としては、入手のしやすさやコストの面から、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 、および ZnO からなる群より選ばれる

少なくとも1種がより好ましい。特に元素Mが、Feである場合の該化合物としては、 Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 が好ましく、元素MがMnである場合の該化合物としては、 MnO_2 および／またはMnOが好ましい。元素Mを含む化合物は、1種のみを用いても、2種以上を用いてもよい。

[0028] 原料調合物におけるSiを含む化合物としては、酸化ケイ素(SiO_2 等)、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、ケイ酸バナジウム($(0.1 \leq n \leq 10)$ 等)、およびケイ素のアルコキシド($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。Siを含む化合物としては、安価な点で、酸化ケイ素が特に好ましい。Siを含む化合物は結晶質であっても、非晶質であってもよい。

[0029] 原料調合物におけるVを含む化合物としては、酸化バナジウム(VO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 等)、Aのバナジン酸塩、Mのバナジン酸塩、バナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)、ケイ酸バナジウム、塩化バナジウム(VCl_3 等)、およびオキシ硫酸バナジウム(VOSO_4 等)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。Vを含む化合物としては、安価でかつ取扱いが容易な点で、酸化バナジウムが特に好ましい。

[0030] 原料調合物における元素Xは任意の成分であり、必要に応じて含有させるものである。原料調合物が元素Xを含有する場合、元素Xを含む化合物のうち、元素XがPを含む場合に該化合物としては、酸化リン(P_2O_5 等)、リン酸(H_3PO_4 等)、リン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 等)、リン酸水素アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等)、Aのリン酸塩(A_3PO_4 等)、Aのリン酸水素塩(A_2HPO_4 等)、およびMのリン酸塩($\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ 等)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。元素XがBを含む場合に該化合物としては、酸化ホウ素(B_2O_3 等)、ホウ酸(H_3BO_3 等)、Aのホウ酸塩($\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等)、およびMのホウ酸塩(MB_4O_7 等)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。元素XがAlを含む場合に該化合物としては、酸化アルミニウム(Al_2O_3 等)、およびオキシ水酸化アルミニウム(AlOOH 等)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

。

[0031] 原料調合物としては、Aの炭酸塩または炭酸水素塩；Mの酸化物またはMのオキシ水酸化物；酸化ケイ素；酸化バナジウムの組み合わせが好ましい。原料調合物に元素Xを含有させる場合、元素Xを含む化合物は、リン酸アンモニウム、ホウ酸、酸化アルミニウム、およびオキシ水酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

さらに、原料調合物としては、 Li_2CO_3 または LiHCO_3 ； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、および MnO からなる群より選ばれる少なくとも1種； SiO_2 ； V_2O_5 または V_2O_3 の組み合わせが特に好ましい。元素Xを含む場合には、さらに $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、および AlOOH からなる群より選ばれる少なくとも1種を加える組み合わせが好ましい。

[0032] 原料調合物の組成は、原則として、溶融物の組成と対応させる。ただし、該原料調合物が溶融工程（I）中に揮発等により失われやすい成分、例えばLiやV等を含む場合には、得られる溶融物の組成は原料調合物の組成と若干相違することがある。そのような場合には、揮発等により失われる量を考慮して、各化合物の仕込み量を設定することが好ましい。

[0033] 原料調合物中の各原料の純度は特に限定されないが、所望特性を低下させない範囲が好ましい。反応性やケイ酸－バナジン酸化合物の特性（例えば二次電池用正極材料の特性）等を考慮すると、水和水を除いた純度が99質量％以上であることが好ましい。

[0034] 原料調合物中の各原料としては、粉碎した原料を用いるのが好ましい。粉碎は、原料を粉碎してから混合しても、混合した後に粉碎してもよい。粉碎は、ミキサー、ボールミル、ジェットミル、または遊星ミル等を用いて、乾式または湿式で行うことが好ましく、溶媒の除去工程が不要なことから、乾式が好ましい。原料調合物中の各原料の粒度は、混合操作、混合物の溶融容器への充填操作、混合物の溶融性等に悪影響を及ぼさない範囲であれば、限定されない。

[0035] 溶融工程（I）においては、前記の方法で得た原料調合物を、次に加熱し

て溶融する。溶融は、該原料調合物を容器等に入れ、該容器を加熱炉に入れて加熱して行うことが好ましい。該容器は、アルミナ製、カーボン製、炭化ケイ素製、ホウ化ジルコニウム製、ホウ化チタン製、窒化ホウ素製、炭素製、白金製、またはロジウムを含む白金合金製等が好ましい。耐火物系煉瓦、還元材料（例えばグラファイト）からなる容器も採用できる。加熱炉中での揮発および蒸発防止のためには、容器に蓋を装着して溶融することが好ましい。加熱炉は、抵抗加熱炉、高周波誘導炉、またはプラズマアーク炉が好ましい。抵抗加熱炉はニクロム合金等の合金製、炭化ケイ素製、またはケイ化モリブデン製の発熱体を備えた電気炉であることが好ましい。

[0036] 加熱は、空气中、不活性ガス中、または還元ガス中で実施することが好ましい。溶融の条件は、容器または加熱炉の種類や熱源等の加熱方法等の条件により、適宜変更できる。圧力は、常圧、加圧（ $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上）、減圧（ $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下）のいずれでもよい。溶融の条件は還元ガス中が好ましいが、酸化ガス中であってもよい。酸化ガス中で溶融した場合には、加熱工程（I V）で還元（例えば M^{3+} から M^{2+} への変化）を行うのが好ましい。

[0037] 不活性ガスとは、窒素ガス（ N_2 ）、およびヘリウムガス（ He ）およびアルゴンガス（ Ar ）等の希ガスからなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性ガスを99体積%以上含む気体をいう。還元ガスとは、上記した不活性ガスに、還元性を有するガスを添加し、実質的に酸素を含まない気体をいう。還元性を有するガスとしては、水素ガス（ H_2 ）、一酸化炭素ガス（ CO ）、およびアンモニアガス（ NH_3 ）等が挙げられる。不活性ガス中の還元性を有するガスの量は、全気体体積中に含まれる還元性を有するガスの量が0.1体積%以上であるのが好ましく、1～10体積%が特に好ましい。酸素の含有量は、該気体体積中に1体積%以下が好ましく、0.1体積%以下が特に好ましい。

[0038] 加熱の温度は、1,300～1,600℃が好ましく、1,300～1,450℃が特に好ましい。ここで、溶融とは各原料が融解し、目視で透明な

状態となることをいう。加熱温度が上記範囲の下限值以上であると溶融が容易になり、上記範囲の上限値以下であると原料の揮発が起こりにくくなる。加熱時間は0.2～2時間が好ましく、0.5～2時間が特に好ましい。該時間とすることにより溶融物の均一性が充分になり、また原料が揮発しにくい。溶融工程（Ⅰ）においては、溶融物の均一性を上げるために攪拌してもよい。また、次の冷却工程（Ⅱ）を行うまで、溶融温度より低い温度で溶融物を清澄させてもよい。

[0039] [冷却工程（Ⅱ）]

冷却工程（Ⅱ）は、溶融工程（Ⅰ）で得た溶融物を室温付近まで冷却して固化物を得る工程である。固化物是非晶質物であることが好ましい。ただし、固化物の一部は結晶化物であってもよい。固化物が非晶質物を含むことにより、次工程の粉碎工程（Ⅲ）が実施しやすくなり、ケイ酸－バナジン酸化合物の組成や粒度が制御しやすくなる。さらに、後工程の加熱工程（Ⅴ）において、生成物が塊状になるのを防ぐことができ、かつ生成物の粒度が制御しやすくなる利点がある。

[0040] 固化物が結晶化物を含む場合、加熱工程（Ⅴ）で結晶化物が結晶核となり、結晶化しやすくなる。固化物中の結晶化物の量は、固化物の全質量に対して0～30質量%であることが好ましい。結晶化物を多く含むと粒状やフレーク状の固化物を得ることが困難となる。また、冷却機器の損耗を早め、その後の粉碎工程（Ⅲ）の負担が大きくなる。

[0041] 溶融物の冷却方法としては、高速で回転する双ローラの間で溶融物を滴下して冷却する方法、回転する単ローラに溶融物を滴下して冷却する方法、または溶融物を冷却したカーボン板や金属板にプレスして冷却する方法が好ましい。なかでも、双ローラを用いた冷却方法が、冷却速度が速く、大量に処理できるので特に好ましい。双ローラとしては、金属製、カーボン製、またはセラミックス製のものを用いることが好ましい。

[0042] なお、冷却方法としては、溶融物を水に直接投入する方法もあるが、該方法は制御が難しく、非晶質物を得るのが難しく、固化物が塊状となり、粉碎

に多くの労力を要する欠点がある。冷却方法としては、液体窒素に溶融物を直接投入する方法もあり、水の場合よりも冷却速度を速くできるが、水を使用する方法と同様な問題があり、高コストである。

[0043] 溶融物の冷却は、空气中、不活性ガス中、または還元ガス中で行うのが、設備が簡便であることから好ましい。このような冷却方法によれば、非晶質物をより簡便に得ることができる。

溶融物の冷却速度は $-1 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上が好ましく、 $-1 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上が特に好ましい。本明細書では、冷却する場合の単位時間当たりの温度変化（すなわち冷却速度）を負の値で示し、加熱する場合の単位時間当たりの温度変化（すなわち加熱速度）を正の値で示す。冷却速度を該値以上にとると非晶質物が得られやすい。冷却速度の上限値は製造設備や大量生産性の点から $-1 \times 10^{10} \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ 程度が好ましく、実用性の点からは $1 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ が特に好ましい。溶融物の冷却速度は $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ から $50 \text{ }^\circ\text{C}$ までの冷却速度を $-10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒} \sim -10^{10} \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが特に好ましい。

[0044] 冷却工程（ⅠⅠ）で得る固化物は、フレーク状または繊維状が好ましい。フレーク状の場合には、平均厚さが $200 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。フレーク状の場合の平均厚さに垂直な面の平均直径は、特に限定されない。繊維状の場合には、平均直径が $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。平均厚さや平均直径の上限値以下であると、粉碎工程（ⅠⅠⅠ）の手間を低減することができ、結晶化効率を高くすることができる。平均厚さおよび平均直径は、ノギスやマイクロメータにより測定することができる。平均直径は、顕微鏡観察により測定することもできる。

[0045] [粉碎工程（ⅠⅠⅠ）]

粉碎工程（ⅠⅠⅠ）は、冷却工程（ⅠⅠ）で得た固化物を粉碎して粉碎物を得る工程である。固化物は通常の場合、非晶質物を多く含む、または、非晶質物からなるため、粉碎がしやすい利点がある。また、粉碎に使用する装置に負担をかけずに粉碎ができ、かつ粒径が制御しやすい利点がある。一方

、従来の固相反応は加熱工程後に粉砕を行うが、粉砕によって残留応力が生じ、電池特性を悪化させる問題があることに本発明者は気づいた。よって、本発明の製造方法では、加熱工程（ⅠⅤ）の前に粉砕工程（ⅠⅠⅠ）を行うため、粉砕工程（ⅠⅠⅠ）で生じた残留応力を加熱工程（ⅠⅤ）で低減または除去することができる。

[0046] 粉砕は、ジョークラッシャー、ハンマーミル、ボールミル、ジェットミル、遊星ミル等を用いて行うことが好ましい。粉砕の方式は、乾式または湿式のいずれであってもよい。粉砕前に固化物を手揉みやハンマー等で叩いて予備的に細かくすると、粉砕工程（ⅠⅠⅠ）の負担が軽減するので好ましい。粉砕工程（ⅠⅠⅠ）を湿式で行った場合、分散媒を沈降、濾過、減圧乾燥、加熱乾燥等で除去した後に、加熱工程（ⅠⅤ）を実施するのが好ましい。ただし、分散媒が少ない場合、特に粉砕物に占める固形分の割合が30%以上の場合、泥状の粉砕混合物のままで加熱工程（ⅠⅤ）に供してもよい。

[0047] 本発明におけるケイ酸－バナジン酸化合物は絶縁物質であるため、二次電池用正極材料として用いる場合には、固化物に導電材を含ませるのが好ましい。また、二次電池用正極材料として用いる場合、ケイ酸－バナジン酸化合物は微粒子状であるのが好ましい。粉砕物の平均粒径は、体積換算のメディアン径で10nm～10μmが好ましく、10nm～5μmが特に好ましい。粉砕物の粒径が小さい場合には、還元反応が促進され、加熱工程（ⅠⅤ）の加熱温度や時間を低減できるために好ましい。粉砕物の平均粒径を上記範囲とすることにより、粉砕工程（ⅠⅠⅠ）および加熱工程（ⅠⅤ）の作業性を向上させ、加熱工程（ⅠⅤ）の生成物の平均粒径を制御しやすくなる利点がある。粒径の測定は、沈降法やレーザ回折／散乱式粒子径測定装置で測定できる。

[0048] 導電材としては、有機化合物および炭素粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭素源が好ましい。該炭素源の量は、固化物と炭素源中の炭素換算量（質量）との合計質量に対する該炭素換算量（質量）の割合が0.1～20質量%となる量が好ましく、2～10質量%となる量が特に好ましい。

。炭素源の量を上記範囲とすることにより、ケイ酸－バナジン酸化合物を二次電池用正極材料として用いる場合の導電性を十分に高めることができる。また、固化物に含ませた有機化合物および炭素粉末は、粉碎工程（ⅠⅠⅠ）や加熱工程（ⅠⅤ）における酸化を防止し、さらに還元を促進する。さらに、有機化合物および炭素粉末は、加熱工程後に炭素や炭化物等として残り、導電材として機能する。よって、二次電池用正極材料の導電性を高めることができる。

[0049] （有機化合物）

有機化合物としては、糖類、アミノ酸類、ペプチド類、アルデヒド類、ケトン類、グリコール類、ポリビニルアルコール、および脂肪酸からなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましく、糖類、グリコール類、またはポリビニルアルコールが特に好ましい。

糖類としては、グルコース、フラクトース、およびガラクトース等の単糖類、スクロース、マルトース、セロビオース、およびトレハロース等のオリゴ糖、転化糖、デキストリン、アミロース、アミロペクチン、およびセルロース等の多糖類、ならびにアスコルビン酸等が挙げられる。

アミノ酸類としては、アラニン、グリシン等のアミノ酸が挙げられる。

ペプチド類としては、分子量が１，０００以下の低分子ペプチドが挙げられる。

有機化合物としては、具体的にはグルコース、スクロース、グルコース－フラクトース転化糖、カラメル、澱粉、 α 化した澱粉、カルボキシメチルセルロース等が好適である。

[0050] （炭素粉末）

炭素粉末としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック等が好ましい。また、炭素粉末は繊維状炭素または板状炭素であってもよい。炭素粉末を固化物に含ませることによって、加熱工程（ⅠⅤ）後に炭素粉末を混合する工程を別途設ける必要がなくなる。さらに、炭素粉末を有機化合物と共に固化物に含ませることによって、ケイ酸－バナジン酸化合物内

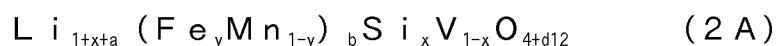
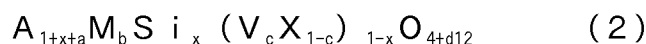
での炭素粉末の分布が均一となり、また有機化合物やその熱分解物（炭化物）との接触面積が大きくなる。これらによって、ケイ酸－バナジン酸化合物を用いた二次電池用正極材料の導電性を高めることができる。

[0051] 固化物に有機化合物を含ませる場合の粉砕工程（ⅠⅠⅠ）は、粉砕物の表面に均一に分散させるために、湿式粉砕を採用するのが好ましい。粉砕する際の分散媒としては、水、またはエタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ヘキサン、トルエン等の有機溶媒を用いることができる。なかでも、水は安価であるために好ましい。固化物に炭素粉末のみを含ませる場合の粉砕工程（ⅠⅠⅠ）は、乾式が好ましい。

[0052] [加熱工程（ⅠⅤ）]

加熱工程（ⅠⅤ）は、粉砕工程（ⅠⅠⅠ）で得た粉砕物を加熱し、式（B）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物を得る工程である。

式（A）で表される組成を有する溶融物として、式（1）で表される組成を有する溶融物を使用して本発明の製造方法を実施した場合には、式（B）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物として、下式（2）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が得られる。また、式（1）で表される組成を有する溶融物の好ましい態様である、式（1A）で表される組成を有する溶融物を使用して本発明の製造方法を実施した場合には、式（B）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物として、下式（2A）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が得られる。



[0053] 式（B）、式（2）、および式（2A）における元素A、元素M、元素Xの好ましい態様は、式（A）、式（1）、および式（1A）におけるのと同じである。

式（B）、式（2）、および式（2A）中のf、a、b、c、xおよびyは前記と同じ意味を示すが、式（A）、式（1）、および式（1A）における値とは独立した値を示す。

式（Ｂ）、式（２）、および式（２Ａ）における f 、 a 、 b 、 c 、 x の好ましい範囲は、式（Ａ）、式（１）、および式（１Ａ）におけるのと同じである。

式（Ｂ）における d_2 の値は、元素 X の種類、 f 、 b 、 c 、 x 、および M の価数 N に依存する数である。

式（２）および式（２Ａ）における d_1 の値は、元素 X の種類、 a 、 b 、 c 、 x 、および M または Fe_yMn_{1-y} の平均価数 N に依存する数である。例えば、 $a=0$ 、 $b=1$ 、 $c=1$ 、 $x=0.9$ 、 V が $+5$ 、および $N=+2$ であれば、 d_1 は 0 である。 d_2 は $-0.2 \leq d_2 \leq 0.2$ が好ましく、 $-0.1 \leq d_2 \leq 0.1$ が特に好ましい。 d_1 は $-0.2 \leq d_1 \leq 0.2$ が好ましく、 $-0.1 \leq d_1 \leq 0.1$ が特に好ましい。

[0054] 式（２Ａ）中の y の値は、 $0 \leq y \leq 1$ が好ましく、 $0 < y < 1$ が特に好ましい。 Fe と Mn のモル比は $20 \sim 80 : 80 \sim 20$ が好ましく、 $25 \sim 75 : 75 \sim 25$ がさらに好ましく、 $40 \sim 60 : 60 \sim 40$ が特に好ましい。

[0055] 加熱工程（ＩＶ）の生成物は、ケイ酸－バナジン酸化合物の結晶粒子が好ましく、さらにオリビン型の結晶粒子が特に好ましい。

[0056] 本発明における加熱工程（ＩＶ）は、粉碎物を加熱することから、残留応力の緩和が促進される。また、加熱により結晶核の生成および粒成長を行うため、ケイ酸－バナジン酸化合物の組成、粒径およびその分布の制御が容易である。さらに、粉碎工程（ＩＩ）で炭素源を含ませた場合の加熱工程（ＩＶ）は、生成物、好ましくは生成物の結晶粒子の表面に、導電材を結合させる工程となりうる。炭素源のうちの有機化合物は、加熱工程（ＩＶ）で熱分解され、炭化物となって導電材として機能する。

[0057] 加熱工程（ＩＶ）における加熱温度は、 $500 \sim 1,000^\circ\text{C}$ が好ましい。加熱温度が 500°C 以上であると、反応が生じやすくなり、ケイ酸－バナジン酸化合物の結晶が生成しやすくなる。加熱温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以下であると、粉碎物が融解しにくく、結晶系や粒子径を制御しやすい。加熱温度は

600～900℃が特に好ましい。該加熱温度である場合には、適度な結晶性、粒子径、粒度分布等を有する結晶粒子が得られやすく、さらにオリビン型の結晶粒子が得られやすい。

[0058] 加熱は一定温度で保持することに限らず、多段階に保持温度を設定して行ってもよい。加熱温度が高くなると、生成する粒子の粒子径が大きくなる傾向があるため、所望の粒子径に応じて加熱温度を設定するのが好ましい。また、加熱時間（加熱温度による保持時間）は、所望の粒子径を考慮して1～72時間が好ましい。加熱は、ボックス炉、トンネルキルン炉、ローラーハース炉、ロータリーキルン炉、マイクロウェーブ加熱炉等で行うのが好ましい。

[0059] 加熱は、空气中、不活性ガス中、または還元ガス中で実施することが好ましく、不活性ガス中または還元ガス中で実施することが特に好ましい。不活性ガスおよび還元ガスの条件は、溶融工程（I）における条件と同じである。圧力は、常圧、加圧（ $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上）、減圧（ $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下）のいずれでもよい。また、還元剤（例えばグラファイト）と粉砕物とを入れた容器を加熱炉内に装填して実施した場合には、粉砕物中のMの還元（例えば M^{3+} から M^{2+} への変化）を促進することができる。

[0060] 加熱工程（IV）後において、通常は常温まで冷却する。該冷却における冷却速度は、 $-30^\circ\text{C}/\text{時間} \sim -300^\circ\text{C}/\text{時間}$ が好ましい。冷却速度を該範囲にすることにより、加熱による歪みを除去でき、生成物が結晶体である場合は、結晶構造を保ったまま目的物を得ることができる。また、冷却手段を用いずに冷却できる利点もある。冷却は放置して常温まで冷却させてもよい。冷却は、不活性ガス中または還元ガス中で行うのが好ましい。

[0061] <ケイ酸－バナジン酸化合物>

本発明の製造方法により得られるケイ酸－バナジン酸化合物は、二次電池用正極材料として有用な化合物である。特に、式（2）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物は、元素Aの原子数が1.0超であるため、多電子型になり、二次電池用正極材料として用いたときに単位質量当たりの

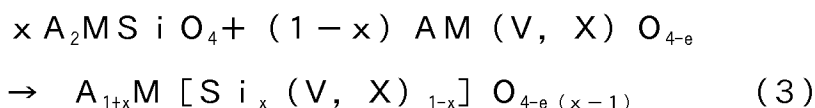
容量が大きくなる。

[0062] すなわち、式（２）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物は、元素AがLiである場合、単位四面体（ $[SiO_4] + [VO_4]$ ）に対して、１個超２個以下のLiを含む構造を有するため、Liの原子数を１．０超にすることができる。さらに、本発明の製造方法によれば、 $[SiO_4]$ 四面体、 $[VO_4]$ 四面体、 $[LiO_4]$ 四面体、 $[X四面体]$ 、および $[MO_4]$ 四面体または八面体が均一に分布するケイ酸－バナジン酸化合物を得ることができる。

該ケイ酸－バナジン酸化合物は、オリビン型結晶粒子を含むことが好ましい。該結晶粒子としては、一次粒子および二次粒子の双方を含む。生成物中に二次粒子が存在する場合、一次粒子が破壊されない程度の範囲で解砕および粉砕してもよい。

[0063] 本発明の製造方法において、有機化合物および炭素粉末からなる群より選ばれる少なくとも１種を添加した場合には、ケイ酸－バナジン酸化合物の表面に有機化合物や炭素粉末に由来する炭素からなる導電材を均一にかつ強固に結合させうる。導電材が結合したケイ酸－バナジン酸化合物は、そのまま二次電池用正極材料として用いることができる。

[0064] 式（２）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が結晶である場合、固溶体結晶であるのが好ましい。特に、式（２）中のxが $0.8 \leq x < 1$ である場合に、固溶体結晶になりやすい。その理由は、例えば式（３）で表される反応により、Siの一部がV、または、VおよびXで置換されて、固溶体結晶が生成するためと考えられる。



（式中、A、Mは前記と同じ意味を示し、xは $0.8 \leq x < 1$ 、eは $0 \leq e < 0.1$ であり、 $[]$ は固溶体であることを表す。）

[0065] 該固溶体結晶は、Siのみからなる結晶に比べて安定な結晶構造となり、Liイオンが結晶内で移動しやすくなる。よって、高い容量が得られ、かつ

電気伝導度が上昇するため、二次電池用正極材料に用いた場合に、理論容量が得られやすく、充放電のサイクル性が向上しうる。本発明におけるケイ酸－バナジン酸化合物は、Siの一部をV、または、VおよびXで置換した固溶体結晶であるオリビン型結晶粒子を含むのが好ましい。

[0066] 本発明のケイ酸－バナジン酸化合物の平均粒径は、体積換算のメディアン径で10nm～10μmが好ましく、10nm～2μmが特に好ましい。平均粒径を該範囲とすることにより、ケイ酸－バナジン酸化合物の導電性がより高くなる。平均粒径は、例えば電子顕微鏡による観察やレーザ回折式粒度分布計による測定等によって求められる。ケイ酸－バナジン酸化合物の比表面積は、0.2～200m²/gが好ましく、1～200m²/gが特に好ましい。比表面積を該範囲とすることにより、ケイ酸－バナジン酸化合物の導電性が高くなる。比表面積は、例えば窒素吸着法による比表面積測定装置で測定できる。

[0067] 本発明におけるケイ酸－バナジン酸化合物としては、実施例に記載の化合物が例示される。

[0068] <二次電池用正極および二次電池の製造方法>

本発明の製造方法によって得られたケイ酸－バナジン酸化合物を、二次電池用正極材料として用いて、二次電池用正極および二次電池を製造できる。二次電池としては、金属リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池等が挙げられるが、リチウムイオン二次電池が好ましい。電池形状は制限されることはなく、例えば円筒状、角型、コイン型等の種々の形状およびサイズを適宜採用できる。

[0069] 本発明の二次電池用正極は、本発明の製造方法で得られるケイ酸－バナジン酸化合物を用いる以外は、公知の電極の製造方法に従って製造できる。例えば、本発明のケイ酸－バナジン酸化合物を必要に応じて公知の結着材（ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメ

チルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等)、さらに必要に応じて公知の導電材(アセチレンブラック、カーボン、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス等)と混合した後、さらに、公知の有機溶媒(N-メチルピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等)を用いてスラリーとし、公知の集電体(アルミニウム、またはステンレスの金属箔等)に塗布する等の方法によって、製造できる。

[0070] 二次電池の構造は、本発明の製造方法で得られる二次電池用正極を電極として用いる以外は、公知の二次電池における構造を採用することができる。セパレータ、電池ケース等についても同様である。負極としては、活物質として公知の負極用活物質を使用でき、炭素材料、アルカリ金属材料およびアルカリ土類金属材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。電解液としては、非水系の電解液が好ましい。すなわち、本発明の製造方法で得られる二次電池としては、非水電解質リチウムイオン二次電池が好ましい。

実施例

[0071] 本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は以下の説明に限定されない。

[0072] [実施例1～30]

(溶融工程(I))

溶融物の組成が Li_2O 、 Na_2O 、 FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 B_2O_3 、および Al_2O_3 換算量(単位:モル%)で、それぞれ表1に示す割合となるように、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、二酸化マンガン(MnO_2)、四酸化三コバルト(Co_3O_4)、酸化ニッケル(NiO)、二酸化ケイ素(SiO_2)、酸化バナジウム(V_2O_5)、リン酸水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

）、酸化ホウ素（ B_2O_3 ）、および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を秤量し、乾式で混合・粉砕して、原料調合物を得た。得られた溶融物の組成式を表1の右欄に示す。なお、表1において、Qは、 $Q = SiO_2 + 2(V_2O_5 + P_2O_5 + B_2O_3 + Al_2O_3)$ を意味し、 $R = V_2O_5 + P_2O_5 + B_2O_3 + Al_2O_3$ を意味する。

[0073]

[表1]

実施例	A ₂ O			MO				SiO ₂ (mol%)	V ₂ O ₅ (mol%)	Y			f = 1+x+n	A ₁ M ₂ Si ₃ (V _c X _{3-2c}) ₃ O _{4+n}			
	Li ₂ O (mol%)	Na ₂ O (mol%)	計 (mol%)	FeO (mol%)	MnO (mol%)	CoO (mol%)	NiO (mol%)			計 (mol%)	P ₂ O ₅ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)		Al ₂ O ₃ (mol%)	x = SiO ₂ / Q ¹⁾	a	b = MO / Q ¹⁾
1	33.2	0.0	33.2	33.6	0.0	0.0	0.0	32.8	0.21	0.21	0.0	0.0	1.98	0.98	0.00	1.01	0.50
2	33.1	0.0	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	32.2	0.42	0.42	0.0	0.0	1.95	0.95	0.00	1.03	0.50
3	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	0.86	0.86	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	0.50
4	32.1	0.0	32.1	35.7	0.0	0.0	0.0	28.6	1.8	1.8	0.0	0.0	1.80	0.80	0.00	1.00	0.50
5	33.2	0.0	33.2	33.6	0.0	0.0	0.0	32.8	0.21	0.0	0.21	0.0	1.98	0.98	0.00	1.01	0.50
6	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	0.86	0.0	0.86	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	0.50
7	33.2	0.0	33.2	33.6	0.0	0.0	0.0	32.8	0.21	0.0	0.0	0.21	1.98	0.98	0.00	1.01	0.50
8	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	0.86	0.0	0.0	0.86	1.90	0.90	0.00	1.00	0.50
9	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	1.4	0.34	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	0.80
10	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	1.4	0.0	0.17	0.17	1.90	0.90	0.00	1.00	0.80
11	32.8	0.0	32.8	17.2	17.2	0.0	0.0	31.0	1.4	0.0	0.17	0.17	1.90	0.90	0.00	1.00	0.80
12	33.2	0.0	33.2	33.6	0.0	0.0	0.0	32.8	0.42	0.0	0.0	0.0	1.98	0.98	0.00	1.00	1.00
13	33.1	0.0	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	32.2	0.85	0.0	0.0	0.0	1.95	0.95	0.00	1.00	1.00
14	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
15	32.1	0.0	32.1	35.7	0.0	0.0	0.0	28.6	3.6	0.0	0.0	0.0	1.80	0.80	0.00	1.00	1.00
16	33.6	0.0	33.6	33.6	0.0	0.0	0.0	31.9	0.84	0.0	0.0	0.0	2.00	0.95	0.05	1.00	1.00
17	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
18	33.9	0.0	33.9	33.9	0.0	0.0	0.0	30.5	1.7	0.0	0.0	0.0	2.00	0.90	0.10	1.00	1.00
19	35.0	0.0	35.0	33.3	0.0	0.0	0.0	30.0	1.7	0.0	0.0	0.0	2.10	0.90	0.20	1.00	1.00
20	30.7	0.0	30.7	38.7	0.0	0.0	0.0	29.0	1.6	0.0	0.0	0.0	1.91	0.90	0.00	1.20	1.00
21	29.5	3.3	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
22	32.8	0.0	32.8	25.9	8.6	0.0	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
23	32.8	0.0	32.8	17.2	17.2	0.0	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
24	32.8	0.0	32.8	8.6	25.9	0.0	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
25	32.8	0.0	32.8	27.6	0.0	6.9	0.0	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
26	32.8	0.0	32.8	27.6	0.0	0.0	6.9	31.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.90	0.90	0.00	1.00	1.00
27	33.1	0.0	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	32.2	0.42	0.21	0.21	0.0	1.95	0.95	0.00	1.00	0.50
28	33.1	0.0	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	32.2	0.42	0.21	0.0	0.21	1.95	0.95	0.00	1.00	0.50
29	33.1	0.0	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	32.2	0.21	0.21	0.21	0.21	1.95	0.95	0.00	1.00	0.25
30	20.8	0.0	20.8	41.6	0.0	0.0	0.0	33.4	4.2	0.0	0.0	0.0	1.00	0.80	-0.80	1.00	1.00

1) Q = SiO₂ + 2(V₂O₅ + P₂O₅ + B₂O₃ + Al₂O₃)2) R = V₂O₅ + P₂O₅ + B₂O₃ + Al₂O₃

[0074] 各原料調合物を、ロジウムを20質量%含む白金合金製のるつぼにそれぞれ充填した。次に、該るつぼをケイ化モリブデン製の発熱体を備える電気炉（モトヤマ社製、装置名：NH-3035）の中に入れた。該電気炉を、流量2L/分でN₂ガスを流通しつつ、+300℃/時間の速度で昇温し、1,400～1,500℃で0.5時間加熱した。目視で透明になったことを確認して、それぞれの溶融物を得た。

[0075] （冷却工程（I I））

溶融工程（I）で得たるるつぼ中の溶融物を、毎分400回転する直径約15cmのステンレス製双ローラを通すことにより、-1×10⁵℃/秒で冷却し、フレーク状の固化物を得た。

[0076] （粉砕工程（I I I））

冷却工程（I I）で得たフレーク状固化物を、軽く手で揉んで細かくした後、乳棒と乳鉢を用いて粗粉砕した。さらに、粉砕媒体としてジルコニア製ボールを用いた遊星ミルで、粗粉砕後の固化物を乾式で粉砕して粉砕物を得た。実施例1の粉砕物をレーザ回折/散乱式粒度分析計（堀場製作所社製、装置名：LA-950）を用いて粒子径を測定したところ、体積換算のメディアン径は2.0μmであった。

[0077] （加熱工程（I V））

粉砕工程（I I I）で得た粉砕物を3体積% H₂-Arガス中に配置し、それぞれの実施例について、600℃、700℃、および800℃の3種類の温度条件で8時間加熱し、次に-200℃/時間の速度で冷却（空冷）し、ケイ酸-バナジン酸化合物粒子を析出させた。各実施例のうち、加熱工程（I V）を700℃で実施した粒子について、X線回折、粒度分布測定、および組成分析を行った。

[0078] （X線回折）

得られたケイ酸-バナジン酸化合物粒子の鉱物相を、X線回折装置（リガク社製、装置名：RINT TTR III）を用いて調べた。実施例1～29で得た粒子は、いずれも斜方晶のオリビン型Li₂SiO₄（K. Zaghari

b et al., Journal of Power Sources, 160, 1381-1386, 2006 および R. Domin ko et al., Electrochemistry Communications, 8, 217-222 (2006) 参照) に類似した回折パターンを示した。この結果から、ケイ酸-バナジン酸化合物粒子が結晶であり、かつ、 A_2MSiO_4 結晶のSiの一部がVに置換された固溶体結晶からなることが確認できた。よって、 x が $0.8 \leq x < 1$ である場合には、 A_2MSiO_4 結晶のSiの一部がVに置換された固溶体結晶が得られることが確認できた。

実施例1、2、3、および4で得た各結晶のX線回折パターンを、それぞれ図1の(a)、(b)、(c)、および(d)に示す。また、実施例5、6、7、および8で得た各結晶のX線回折パターンを、それぞれ図2の(a)、(b)、(c)、および(d)に、実施例16、17、18、および19で得た各結晶のX線回折パターンを、それぞれ図3の(a)、(b)、(c)、および(d)に、示す。

[0079] (粒度分布)

実施例2および6で得たケイ酸-バナジン酸化合物の粒径分布を、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所社製、装置名: LA-920)で測定した。体積換算のメディアン径は、それぞれ $0.12 \mu m$ (実施例2)、 $0.13 \mu m$ (実施例6)であった。さらに、比表面積を比表面積測定装置(島津製作所社製、装置名: ASAP2020)で測定したところ、 $23 m^2/g$ (実施例2)、 $21 m^2/g$ (実施例6)であった。

[0080] (組成分析)

得られたケイ酸-バナジン酸化合物粒子の化学組成を測定した。まず、粒子を $2.5 mol/L$ のKOH溶液で $120^\circ C$ にて加熱密閉分解し、分解液を塩酸酸性下で乾固した。次に、塩酸酸性溶液として濾過した後、濾液および残渣を得た。濾液中のSi、V、P、B、Al、Fe、Mn、Co、およびNiは、誘導結合発光分光分析装置(セイコーインスツル社製、装置名:

S V S 3 1 0 0) を用いて定量した。濾液中の L i および N a は原子吸光光度計 (日立ハイテクノロジーズ社製、装置名: Z-2310) を用いて定量した。S i、V、P、B、A l、F e、M n、C o、N i、L i、および N a の定量値から、S i O₂、V₂O₅、P₂O₅、B₂O₃、A l₂O₃、F e O、M n O、C o O、N i O、L i₂O、および N a₂O の量をそれぞれ算出した。さらに、残渣は灰化した後、フッ酸-硫酸で分解処理し、この処理による重量減少を S i O₂ 量とした。全 S i O₂ 量は、重量減少値から算出される量と濾液中の S i O₂ 量の合量とした。実施例 1~4、実施例 16~19、実施例 22~24、および実施例 27~30 で得たケイ酸-バナジン酸化合物粒子の化学組成の定量値を、表 2 に示す。

[0081] [表2]

	ケイ酸-バナジン酸化合物の化学組成
実施例1	Li _{1.97} Fe _{1.01} Si _{0.98} V _{0.02} O _{4.01}
実施例2	Li _{1.94} Fe _{1.01} Si _{0.96} V _{0.04} O _{4.00}
実施例3	Li _{1.89} Fe _{0.99} Si _{0.91} V _{0.09} O _{3.98}
実施例4	Li _{1.81} Fe _{1.01} Si _{0.80} V _{0.20} O _{4.02}
実施例16	Li _{2.01} Fe _{0.99} Si _{0.95} V _{0.05} O _{4.02}
実施例17	Li _{1.89} Fe _{0.98} Si _{0.90} V _{0.10} O _{3.98}
実施例18	Li _{1.98} Fe _{1.01} Si _{0.89} V _{0.11} O _{4.06}
実施例19	Li _{2.09} Fe _{1.00} Si _{0.89} V _{0.11} O _{4.10}
実施例22	Li _{1.90} Fe _{0.74} Mn _{0.24} Si _{0.89} V _{0.11} O _{3.99}
実施例23	Li _{1.91} Fe _{0.49} Mn _{0.50} Si _{0.90} V _{0.10} O _{4.00}
実施例24	Li _{1.91} Fe _{0.24} Mn _{0.75} Si _{0.90} V _{0.10} O _{4.00}
実施例27	Li _{2.01} Fe _{0.99} Si _{0.95} V _{0.03} P _{0.01} B _{0.01} O _{4.01}
実施例28	Li _{1.98} Fe _{1.00} Si _{0.95} V _{0.03} P _{0.01} Al _{0.01} O _{4.01}
実施例29	Li _{1.98} Fe _{1.00} Si _{0.96} V _{0.01} P _{0.01} B _{0.01} Al _{0.01} O _{3.99}
実施例30	Li _{1.02} Fe _{0.99} Si _{0.81} V _{0.19} O _{3.60}

[0082] [実施例 4 1 ~ 4 4]

実施例 1、2、3、および 4 で熔融、冷却、粗粉碎して得られた粗粉碎物とカーボンブラックとを、粗粉碎物とカーボンブラック中の炭素量との質量

比で 9 : 1 となるように混合し、実施例 1 と同様にして遊星ミルを用いて粉碎した。各実施例における炭素含有粉碎物を Ar ガス中にて 700℃ および 800℃ の 2 種類の温度で 8 時間加熱し、-200℃ / 時間の速度で冷却（空冷）して、ケイ酸-バナジン酸化合物粒子を得た。得られたケイ酸-バナジン酸化合物粒子の X 線回折パターンは、それぞれ実施例 1、2、3、および 4 のそれとほぼ一致した。

[0083] 実施例 41 および 44 において、700℃ で 8 時間加熱し、-200℃ / 時間の速度で冷却（空冷）して得たケイ酸-バナジン酸化合物の炭素含有量を、炭素分析装置（堀場製作所社製、装置名：EMIA-920V）で測定したところ、それぞれ 9.8 質量%（実施例 41）、9.6 質量%（実施例 44）であった。また、実施例 41 および 44 において、700℃ で 8 時間加熱し、-200℃ / 時間の速度で冷却（空冷）して得たケイ酸-バナジン酸化合物粒子の比表面積を測定したところ、それぞれ 25 m² / g（実施例 41）、28 m² / g（実施例 44）であった。

[0084] [実施例 45 ~ 46]

実施例 2 および 6 で溶融、冷却、粗粉碎して得られた粗粉碎物とカーボンブラックとシュークロース水溶液とを、粗粉碎物とカーボンブラック中の炭素量とシュークロース中の炭素量との質量比で、0.90 : 0.05 : 0.05 となるように混合し、実施例 41 と同様にして、粉碎、加熱し、空冷して、ケイ酸-バナジン酸化合物粒子を得た。得られたケイ酸-バナジン酸化合物の X 線回折パターンは、それぞれ実施例 2 および 6 のそれとほぼ一致した。

[0085] 実施例 45 および 46 において、700℃ で 8 時間加熱し、-200℃ / 時間の速度で冷却（空冷）して得たケイ酸-バナジン酸化合物の炭素含有量を、炭素分析装置（堀場製作所社製、装置名：EMIA-920V）で測定したところ、それぞれ 7.1 質量%（実施例 45）、7.0 質量%（実施例 46）であった。また、比表面積を測定したところ、それぞれ 48 m² / g（実施例 45）、53 m² / g（実施例 46）であった。

[0086] [比較例 1]

熔融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 SiO_2 、 V_2O_5 換算量（単位：モル％）で、32.6％、46.5％、18.6％、および2.3％となるように、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ）、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、および酸化バナジウム（ V_2O_5 ）をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕して原料調合物を得た。原料調合物を実施例1と同様に加熱したが、熔融できなかった。該原料調合物の組成は、式（1）において、 $a = 1$ 、 $b = 2$ 、 $x = 0.8$ に相当する。

[0087] [実施例 47～52：Liイオン二次電池用正極および評価用電池の製造例]

実施例1、2、3、4、6および23において、700℃で8時間加熱し、-200℃/時間の速度で冷却（空冷）して得たケイ酸-バナジン酸化合物粒子と、20質量％のショ糖溶液とを、粉砕物とショ糖中の炭素量との質量比が95：5となるように混合、粉砕し、 N_2 ガス中にて600℃で2時間加熱し、冷却後に粉砕して活物質を得た。該活物質とポリフッ化ビニリデン樹脂（結着剤）とアセチレンブラック（導電材）とを、質量比で85：5：10の比率となるように秤量し、N-メチルピロリドン（溶媒）中で均一になるまで混合してスラリーを調製した。次いで、該スラリーをバーコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔に塗布した。これを空気中にて120℃で乾燥させて溶媒を除去した後、ロールプレスで塗工層を圧密化した後、幅10mm×長さ40mmの短冊状に切り出した。

[0088] 塗工層は短冊状アルミニウム箔の先端10×10mmの部分を残して剥離し、これを電極とした。得られた電極のロールプレス後の塗工層厚は20 μm であった。得られた電極は150℃で真空乾燥した後、精製アルゴンガスが満たされたグローブボックス中に搬入し、ニッケルメッシュにリチウム箔を圧着した対極と多孔質ポリエチレンフィルム製セパレータを介して対向させ、さらに両側をポリエチレン板で挟んで固定した。

[0089] 対向電極をポリエチレン製ビーカに入れ、六フッ化リン酸リチウムをエチ

レンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（１：１体積比）に１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解した非水電解液を注入して十分に含浸させた。電解液含浸後の電極をビーカーから取り出し、アルミニウムラミネートフィルム袋に入れ、リード線部を取り出して封止して半電池を構成した。この半電池の特性を以下のようにして測定した。

[0090] （Ｌｉイオン二次電池用正極の充放電特性評価）

得られた半電池を６０℃の恒温槽に入れ、定電流充放電試験機（北斗電工社製、装置名：ＨＪ２０１Ｂ）に接続して充放電試験を行った。電流密度は電極活物質の質量（導電材と結着剤とを除いた質量）当たりの電流値を１０ｍＡ／ｇとして充放電を行った。充電終止電位はＬｉ対極基準で４．５Ｖとし、終止電圧に到達後即座に放電を開始した。放電終止電圧はＬｉ対極基準で１．５Ｖとした。この充放電サイクルを３サイクル繰り返した。３サイクル目の放電容量は、それぞれ１５０ｍＡｈ／ｇ（実施例４７）、１５２ｍＡｈ／ｇ（実施例４８）、１４８ｍＡｈ／ｇ（実施例４９）、１４５ｍＡｈ／ｇ（実施例５０）、１５５ｍＡｈ／ｇ（実施例５１）、２４５ｍＡｈ／ｇ（実施例５２）であった。

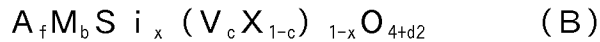
産業上の利用可能性

[0091] 本発明のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法は、ケイ酸－バナジン酸化合物の組成や粒径の制御がしやすく、製造しやすいので有用である。得られたケイ酸－バナジン酸化合物は、二次電池用正極材料さらには二次電池に適用して有用である。本発明のケイ酸－リン酸化合物を正極材料として用いた二次電池は、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車に搭載する二次電池として、また、電力貯蔵用の蓄電池として有用である。

なお、２０１０年１２月２２日に出願された日本特許出願２０１０－２８５６８０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] 式（B）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法であって、



（式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8 < f < 2.4、bは0.7 ≤ b ≤ 1.3、cは0 < c ≤ 1、xは0.6 < x < 1であり、d2はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。）

元素A、元素M、Si、V、および元素Xを含む原料を、元素A、元素M、Si、V、および元素Xのモル比が式（B）で表されるモル比となるように調整してなる原料調合物を加熱して熔融物を得る工程、

前記熔融物を冷却し固化物を得る冷却工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る粉砕工程、および

前記粉砕物を加熱してケイ酸化合物を得る加熱工程、

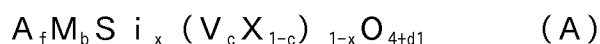
をこの順に実施することを特徴とするケイ酸化合物の製造方法。

[請求項2] 下式（A）で表される組成を有する熔融物を得る熔融工程、

前記熔融物を冷却して固化物を得る冷却工程、

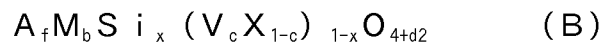
前記固化物を粉砕して粉砕物を得る粉砕工程、および

前記粉砕物を加熱して、下式（B）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物を得る加熱工程、をこの順に実施する請求項1に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。



（式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZ

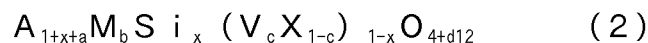
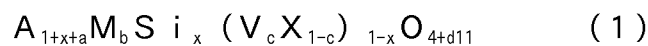
n からの群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。X は P、B、および A からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 f は $0.8 < f < 2.4$ 、 b は $0.7 \leq b \leq 1.3$ 、 c は $0 < c \leq 1$ 、 x は $0.6 < x < 1$ であり、 d_1 は X、 f 、 b 、 c 、 x 、および M の価数 N' に依存する数であり、加熱工程後に d_2 となる数である。
)



(式中、A、M、X、 f 、 b 、 c 、および x は前記と同じ意味を示し、 d_2 は X、 f 、 b 、 c 、 x 、および M の価数 N に依存する数である。)

[請求項3]

前記式 (A) で表される組成を有する溶融物が、下式 (1) で表される組成を有する溶融物であり、前記式 (B) で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が、下式 (2) で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物である、請求項 2 に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。



(式中、A、M、X、 b 、 c 、および x は前記と同じ意味を示し、 a は $-1.0 \leq a \leq 0.6$ であり、 d_{11} は X、 a 、 b 、 c 、 x 、および M の価数 N' に依存する数であり、加熱工程後に d_{12} となる数であり、 d_{12} は X、 a 、 b 、 c 、 x 、および M の価数 N に依存する数である。)

[請求項4]

前記溶融工程が、

元素 A が、A の炭酸塩、A の炭酸水素塩、A の水酸化物、A のケイ酸塩、A のバナジン酸塩、A の塩化物、A の硝酸塩、A の硫酸塩、および A の有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種（ただし、該少なくとも 1 種の一部または全部は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

元素Mが、Mの酸化物、Mのオキシ水酸化物、Mの水酸化物、Mのケイ酸塩、Mのバナジン酸塩、金属M、Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、およびMの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

S i が、酸化ケイ素、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、ケイ酸バナジウム、およびケイ素のアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

Vが、酸化バナジウム、Aのバナジン酸塩、Mのバナジン酸塩、バナジン酸アンモニウム、ケイ酸バナジウム、塩化バナジウム、およびオキシ硫酸バナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記溶融物を得る工程である、請求項1～3のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[請求項5] 前記原料調合物が、さらに元素Xを、酸化リン、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、Aのリン酸塩、Aのリン酸水素塩、Mのリン酸塩、酸化ホウ素、ホウ酸、Aのホウ酸塩、Mのホウ酸塩、酸化アルミニウム、およびオキシ水酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含む、請求項4に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[請求項6] 元素AがL i である、請求項1～5のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[請求項7] 元素MがF e およびM n からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

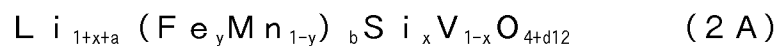
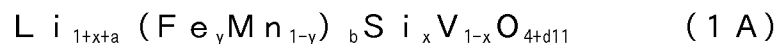
[請求項8] 前記冷却工程において、冷却速度を $-1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ ～ $-1 \times 10^{10} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ とする、請求項1～7のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[請求項9] 前記粉碎工程において、前記固化物に、有機化合物および炭素粉末

からなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素源を含ませ、かつ該炭素源中の炭素換算量（質量）が、固化物の質量と、該炭素源中の炭素換算量（質量）との合計質量に対して０．１～２０質量％である、請求項１～８のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[請求項10] 前記加熱工程を５００～１，０００℃に加熱することにより行う、請求項１～９のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

[請求項11] 前記式（１）で表される組成を有する溶融物が、下式（１Ａ）で表される組成を有する溶融物であり、前記式（２）で表される組成を有するケイ酸－バナジン酸化合物が、下式（２Ａ）で表される組成を有するオリビン型結晶粒子を含むケイ酸－バナジン酸化合物である、請求項２～１０のいずれか一項に記載のケイ酸－バナジン酸化合物の製造方法。

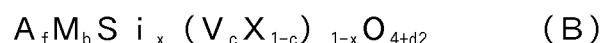


（式中、 a 、 b 、 $d11$ 、 $d12$ 、および x は前記と同じ意味を示し、 y は $0 \leq y \leq 1$ である。）

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか一項に記載の製造方法によってケイ酸－バナジン酸化合物を得て、次に、該ケイ酸－バナジン酸化合物を二次電池用正極材料として用いて二次電池用正極を製造することを特徴とする二次電池用正極の製造方法。

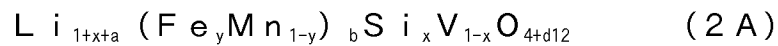
[請求項13] 請求項１２に記載の製造方法で二次電池用正極を得て、次に、該二次電池用正極を用いて二次電池を製造することを特徴とする二次電池の製造方法。

[請求項14] 下式（Ｂ）で表される組成を有することを特徴とするケイ酸－バナジン酸化合物。



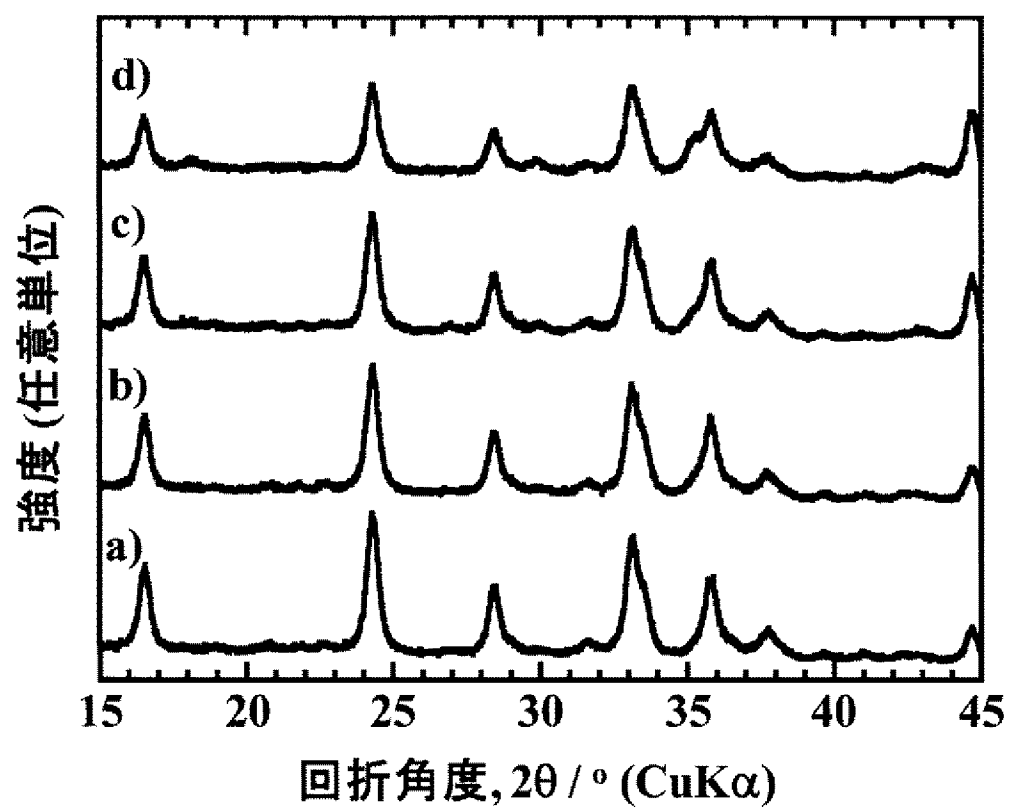
(式中、AはLi、Na、およびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。MはFe、Mn、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。XはP、B、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。fは0.8 < f < 2.4、bは0.7 ≤ b ≤ 1.3、cは0 < c ≤ 1、xは0.6 < x < 1であり、d₂はX、f、b、c、x、およびMの価数Nに依存する数である。)

[請求項15] 下式(2A)で表される組成を有することを特徴とするケイ酸-バナジン酸化合物。

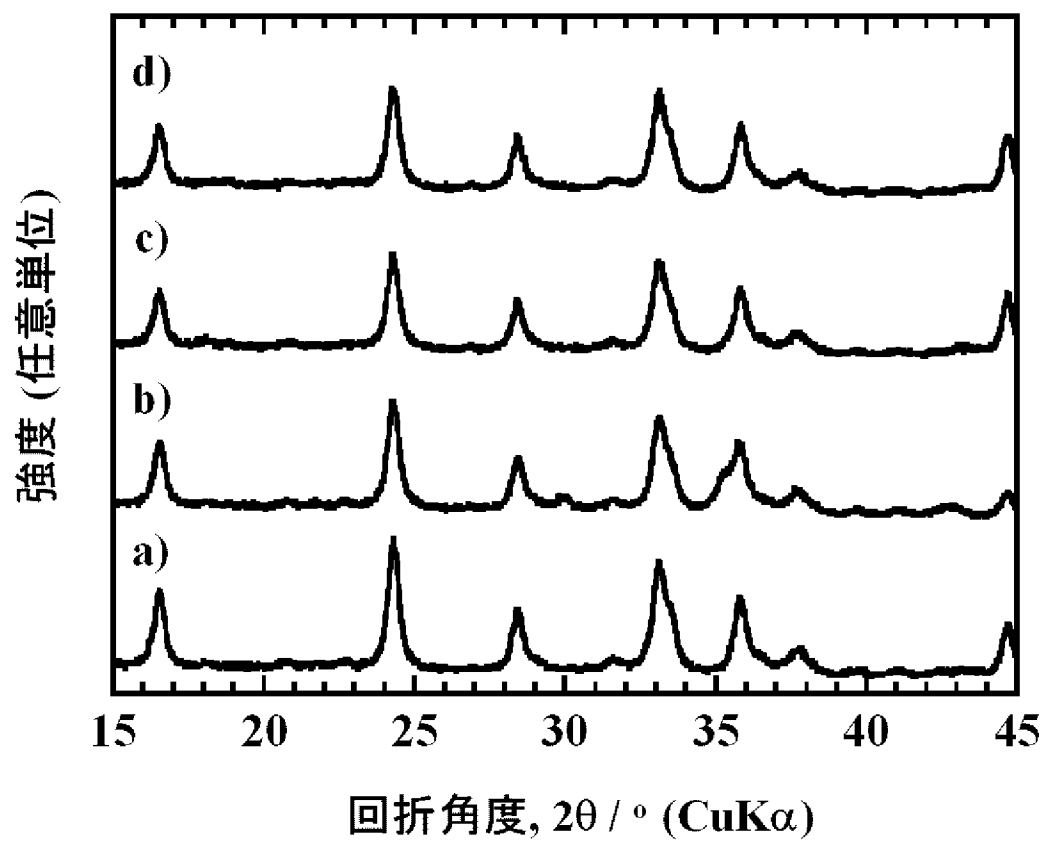


(式中、aは-1.0 ≤ a ≤ 0.4、bは0.7 ≤ b ≤ 1.3、xは0.6 < x < 1、yは0 ≤ y ≤ 1であり、d₁₂はa、b、x、およびFe_yMn_{1-y}の平均価数Nに依存する数である。)

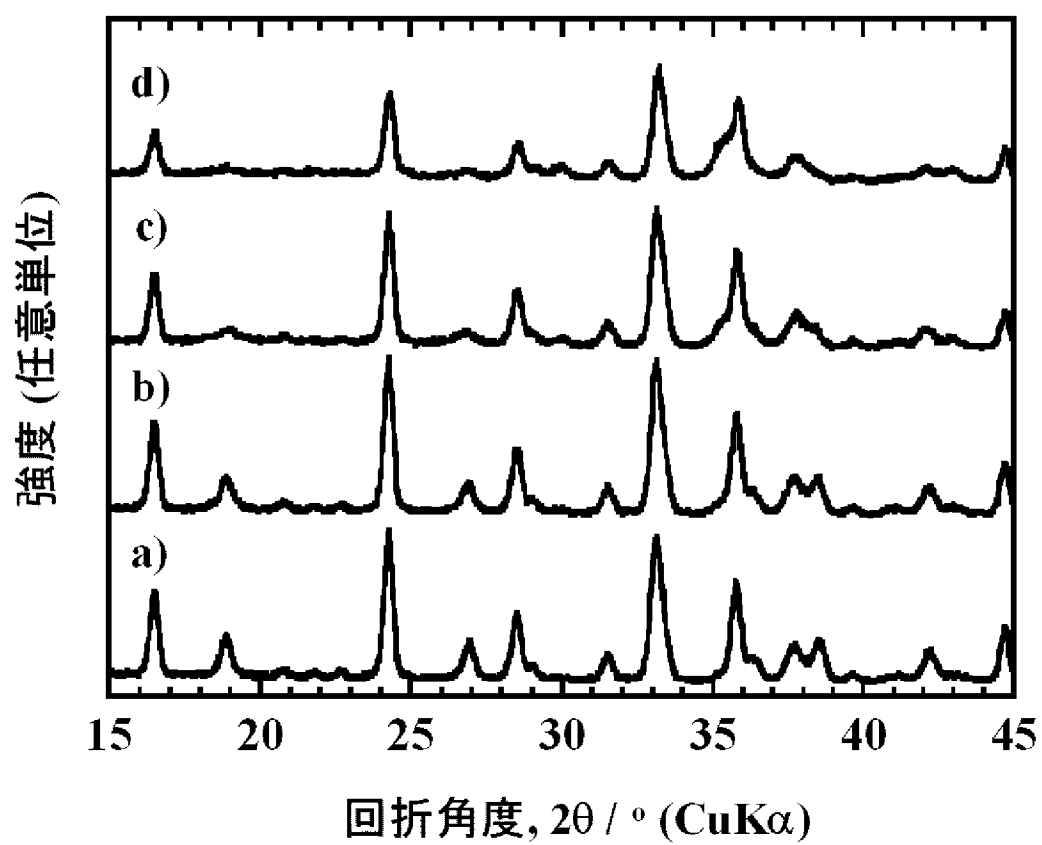
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/20 (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)

C01B33/20, H01M4/58

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-519836 A (Valence Technology, Inc.), 02 July 2002 (02.07.2002), claim 9 & US 6136472 A & EP 1090435 A1 & WO 2000/001024 A1	1-15
A	WO 2010/114104 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), claim 1 (Family: none)	1-15



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

28 March, 2012 (28.03.12)

Date of mailing of the international search report

10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B33/20(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. C01B33/20, H01M4/58			
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 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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）			
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 2002-519836 A (ヴァレンス テクノロジー、 インク.) 2002.07.02, 請求項9 & US 6136472 A & EP 1090435 A1 & WO 2000/001024 A1	1-15	
A	WO 2010/114104 A1 (旭硝子株式会社) 2010.10.07, 請求項1 (ファミリーなし)	1-15	
☐ 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 8 . 0 3 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 4 . 2 0 1 2	
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） 西山 義之 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 1 2 9