(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
2011 年 11 月 10 日(10.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/138965 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 35/12 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060603

(22) 国際出願日: 2011 年 5 月 6 日(06.05.2011)

(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 2010-106773 2010 年 5 月 6 日(06.05.2010) 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 東京都千代田区有楽町一丁目１２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　ＳＩＡ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, 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, LR, 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 (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).

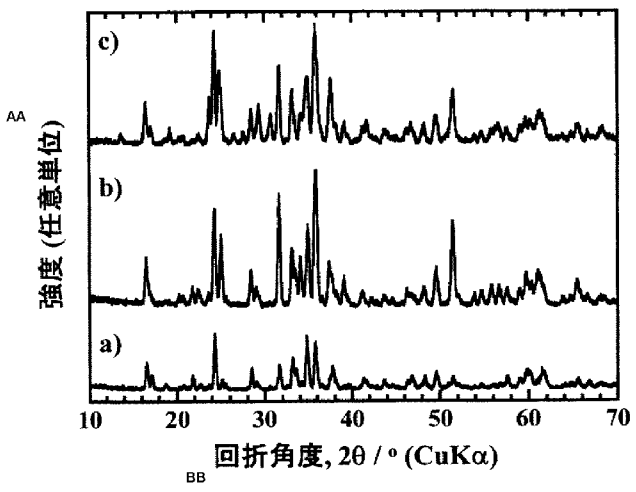
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: (SILICIC ACID)-(BORIC ACID) COMPOUND, (SILICIC ACID)-(BORIC ACID)-(PHOSPHORIC ACID) COMPOUND, POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物、二次電池用正極、および二次電池の製造方法

[図1]



AA INTENSITY (arbitrary unit)
BB DIFFRACTION ANGLE, 2θ/° (CuKα)

(57) **Abstract**: Disclosed are processes for producing a (silisic acid)-(boric acid) compound and a (silisic acid)-(boric acid)-(phosphoric acid) compound that have excellent battery properties and excellent reliability at low cost and with high efficiency. A (silicic acid)-(boric acid) compound having a chemical composition represented by the following formula: $A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$ ($0.8 < x < 1.2$, $0.8 < y < 1.2$ and $0.05 \leq a \leq 0.7$) can be produced by solidifying a molten material by cooling, milling the solidified product, and heating the milled product, wherein the molten material is produced by heating a raw material preparation which comprises at least one atom (A) selected from the group consisting of Li, Na and K, at least one atom (M) selected from the group consisting of Fe, Mn, Co and Ni, Si and B and which contains these atoms in amounts that are expressed in terms of the following oxide contents (mol%): $15\% < A_2O < 30\%$, $35\% < MO < 55\%$, $3\% < SiO_2 < 50\%$ and $1\% < B_2O_3 < 20\%$, wherein the $A_2O/(0.5SiO_2+B_2O_3)$ ratio is 0.8 to 1.2 exclusive and the $A_2O/0.5MO$ ratio is 0.8 to 1.2 exclusive.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/138965 A1

電池特性や信頼性に優れるケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を安価かつ効率的に製造することを可能にした製造方法を提供する。 Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、ＳｉおよびＢとを含み、酸化物換算量（モル％）が、１５％＜A_2O＜３０％、３５％＜ＭＯ＜５５％、３％＜SiO_2＜５０％、１％＜B_2O_3＜２０％であり、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２である原料調合物を加熱して得た溶融物を冷却固化し、粉砕し、加熱し、$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$（０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２および０．０５≦ａ≦０．７）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を製造する。

明　細　書

発明の名称 ：

ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物、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－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物、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、携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器、携帯型電動工具等の電源として、リチウムイオン二次電池が広汎に使用されている。リチウムイオン二次電池の電気自動車用電源としての適用が望まれており、電気自動車用電源への適用を実現するために、リチウムイオン二次電池の正極材料の高容量化が試みられている。

[0003] リチウムイオン二次電池の次世代の正極材料として、資源面、安全面、コスト面、安定性等の観点から、オリビン型のホウ酸化合物およびその製造方法が提案されている。

[0004] 非特許文献１には、ＬｉＭＢＯ$_3$（Ｍ＝Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ）で表されるオリビン型のホウ酸化合物を、炭酸リチウム、Ｍのシュウ酸塩およびホウ酸を用いて、固相反応に従って製造する方法が記載されている。さらに、この化合物が二次電池用の電極材料として使用可能であることが示されている。

[0005] 特許文献１には、単位式中にｘ個のＬｉを含み、かつ［ＳｉＯ$_4$］、［ＳＯ$_4$］、［ＰＯ$_4$］、［ＧｅＯ$_4$］、［ＶＯ$_4$］、［ＡｌＯ$_4$］、［ＢＯ$_4$］などを含む広い一般式の化合物であってオルトシリケート構造を有する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

[0006] 特許文献1：特開２００１－２６６８８２号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｙ．Ｚ．Ｄｏｎｇ ｅｔ ａｌ．，Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｉｍｉｃａ Ａｃｔａ，５３，２３３９－２３４５，（２００８）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 非特許文献１に記載された製造方法は、Ｍ源として高価なシュウ酸塩を使用しており、製造コストがかさむ問題がある。また、原料の分解に伴う気体発生量が多く、$LiMBO_3$の生成や粒成長を阻害するため、２段階加熱、すなわち原料調合物を粉砕、加熱して気体を発生させ、次いで解砕、粉砕、成型等の工程を経た後、再び高温で加熱して、$LiMBO_3$粒子を合成する必要がある。このため、製造性に問題があった。

特許文献１に電極材料として、Ｓｉを含む化合物として実際に開示されているのは$Li_{1.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}Si_{0.7}P_{0.3}O_4$であり、該化合物は、$Li_2MnSiO_4$および$LiFePO_4$を混合・粉砕し、管に封入し、加熱して製造する固相反応で製造している。固相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、組成制御も容易でない。

[0009] 本発明の目的は、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の組成制御をしやすくかつ、製造しやすい方法を提供することにある。本発明の方法によれば、電池特性や信頼性に優れるケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を安価にかつ効率的に製造する方法を提供できる。さらに本発明は、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の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、下記［１］～［１９］の発明である。

[0011] ［１］ Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、ＳｉおよびＢと、を含み（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉおよ

びＢからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、

１５%＜A_2O＜３０%、

３５%＜ＭＯ＜５５%、

３%＜SiO_2＜５０%、

１%＜B_2O_3＜２０%、であり、

０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、

０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２、

であ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工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$　　（１）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙおよびａは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

［２］　Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、ＳｉおよびＢ（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、ＳｉおよびＢからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）と、を含む原料調合物を加熱して、各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、

１５%＜A_2O＜３０%、

３５%＜ＭＯ＜５５%、

３%＜SiO_2＜５０%、

１%＜B_2O_3＜２０%、であり、

０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、

０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２、

である溶融物を得る工程、

前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$ （１）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙおよびａは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

［３］ 前記原料調合物中に含まれる原子Ａが、Ａの炭酸塩、Ａの炭酸水素塩、Ａの水酸化物、Ａのホウ酸塩、Ａの硝酸塩、Ａの塩化物、Ａの硫酸塩、Ａの酢酸塩、およびＡのシュウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種（ただし、これらの化合物は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

原子Ｍが、Ｍの酸化物、Ｍのオキシ水酸化物、Ｍの金属、Ｍのホウ酸塩、Ｍの塩化物、Ｍの硝酸塩、Ｍの硫酸塩、およびＭの有機塩からなる群から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_2SiO_3およびA_4SiO_4からなる群から選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびに$MSiO_3$およびM_2SiO_4からなる群から選ばれるＭのケイ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれ、

Ｂが、酸化ホウ素、ホウ酸、Ａのホウ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、およびＭのホウ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれる、［１］または［２］のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

［４］　Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、Ｓｉ、ＢおよびＰとを含み（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉ、ＢおよびＰからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）、溶融物になったときの各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル％）が、

１５％＜A_2O＜３０％、

３５％＜ＭＯ＜５５％、

３％＜SiO_2＜５０％、

１％＜B_2O_3＜２０％、

１％＜P_2O_5＜１８％、であり、

１％＜（B_2O_3＋P_2O_5）＜２５％、

０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_5）＜１．２、

０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２

であ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工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$　　（２）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙ、ａおよびｂは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７、０．０３≦ｂ≦０．６５、０．０５≦（ａ＋ｂ）≦０．９５であり、ｚはｘ、ｙ、ａ、ｂおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

［５］　Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、Ｓｉ、ＢおよびＰ（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉ、ＢおよびＰ

Ｐからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）と、を含む原料調合物を加熱して、各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル％）が、

１５％＜A_2O＜３０％、

３５％＜ＭＯ＜５５％、

３％＜SiO_2＜５０％、

１％＜B_2O_3＜２０％、

１％＜P_2O_5＜１８％、であり、

１％＜（B_2O_3＋P_2O_5）＜２５％、

０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_5）＜１．２、

０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２

である溶融物を得る工程、

前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$　　（２）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙ、ａおよびｂは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７、０．０３≦ｂ≦０．６５、０．０５≦（ａ＋ｂ）≦０．９５であり、ｚはｘ、ｙ、ａ、ｂおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

［６］　前記原料調合物中に含まれる原子Ａが、Ａの炭酸塩、Ａの炭酸水素塩、Ａの水酸化物、Ａのホウ酸塩、Ａのリン酸塩およびリン酸水素塩、Ａの硝酸塩、Ａの塩化物、Ａの硫酸塩、Ａの酢酸塩、およびＡのシュウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種（ただし、これらの化合物は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

原子Ｍが、Ｍの酸化物、Ｍのオキシ水酸化物、Ｍの金属、Ｍのホウ酸塩、

Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、およびMの有機塩からなる群から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_2SiO_3およびA_4SiO_4からなる群から選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびに$MSiO_3$およびM_2SiO_4からなる群から選ばれるMのケイ酸塩（ただし、Mは前記と同じ種類の原子である。）、から選ばれる少なくとも１種として含まれ、

Ｂが、酸化ホウ素、ホウ酸、Ａのホウ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、およびMのホウ酸塩（ただし、Mは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれ、

Ｐが、酸化リン、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、Ａのリン酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、およびMのリン酸塩（ただし、Mは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれる、［４］または［５］のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

［７］　前記原子ＡがＬｉ、原子MがＦｅおよびＭｎからなる群から選ばれる少なくとも１種である、［１］～［６］のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

［８］　前記式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物が、下式（３）で表される組成を有する化合物であり、かつ結晶粒子である、［１］～［３］のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$$Li_x(Fe_mMn_{1-m})_ySi_{1-a}B_aO_z \qquad (3)$$

（式中、ｘ、ｙ、ｚおよびａは、それぞれ前記と同じ数値であり、ｍは０≦ｍ≦１である。）

［９］前記式（３）で表される組成を有する化合物が、下式（４）で表される組成を有する化合物である、［８］のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$$LiFe_mMn_{1-m}Si_{1-a}B_aO_z \qquad (4)$$

（式中、ｚ、ａおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）

［１０］　前記式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が、下式（５）で表される組成を有する化合物であり、かつ結晶粒子である、［４］～［６］のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$Li_x(Fe_mMn_{1-m})_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$　　（５）

（式中、ｘ、ｙ、ｚ、ａ、ｂおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）

［１１］　前記式（５）で表される組成を有する化合物が、下式（６）で表される組成を有する化合物である、［１０］のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$LiFe_mMn_{1-m}Si_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$　　（６）

（式中、ｚ、ａ、ｂおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）

[0012] ［１２］　前記粉砕物を得る工程において、前記固化物に、有機化合物および炭素系導電活物質から選択される少なくとも１種の炭素源を含ませ、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%となる量である、［１］～［１１］のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

［１３］　前記粉砕物を加熱してケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程を不活性ガス中または還元ガス中で、５００℃～１，０００℃で行う、［１］～［１２］のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

[0013] ［１４］　下式（１）で表される組成を有することを特徴とするケイ酸－ホウ酸化合物。

$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$　　（１）

（式中、ＡはＬｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子、ＭはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子であり、ｘ、ｙおよびａは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａおよびＭの価数Ｎ

に依存する数である。）

[0014] ［１５］　下式（２）で表される組成を有することを特徴とするケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物。

$$A_xM_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z \qquad (2)$$

（式中、ＡはＬｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子、ＭはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子であり、ｘ、ｙ、ａおよびｂは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７、０．０３≦ｂ≦０．６５、および０．０５≦（ａ＋ｂ）≦０．９５であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａ、ｂおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

［１６］　前記ケイ酸－ホウ酸化合物の粒子が、該ケイ酸－ホウ酸化合物と導電性炭素質層との合計質量に対して、０．１～２０質量%の導電性炭素質層を、該粒子の表面または粒子間界面に含有する、［１４］のケイ酸－ホウ酸化合物。

［１７］　前記ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子が、該ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物と導電性炭素質層との合計質量に対して、０．１～２０質量%の導電性炭素質層を、該粒子の表面または粒子間界面に含有する、［１５］のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物。

［１８］　［１］～［１３］の製造方法でケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物からなる群から選ばれる複合酸化物を得て、次に、該複合酸化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。

［１９］　［１８］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。

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によれば、安価な原料と簡便な手法とを用いてケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を効率的に製造する方法

が提供される。本発明の製造方法は、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の組成の制御がしやすいため、所望の組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を効率的に製造できる。したがって、本発明により得られるケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リ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電池用正極および二次電池が製造できる。

また本発明によれば、電池特性や信頼性に優れるケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例３、５および７で製造したケイ酸－ホウ酸化合物粒子のＸ線回折パターンを示す図である。

[図2]実施例９および１１で製造したケイ酸－ホウ酸化合物粒子のＸ線回折パターンを示す図である。

[図3]実施例１９および２１で製造したケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物粒子の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

[0017] 以下の説明において、Ａは、Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選択される少なくとも１種の原子を表す。Ａは、上記３種のアルカリ金属元素の原子を表す。Ａは２種以上の原子の組み合わせからなっていてもよい。Ｍは、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選択される少なくとも１種の原子を表す。Ｍは、上記４種の遷移金属元素の原子を表す。Ｍは２種以上の原子の組み合わせからなっていてもよい。なお、式（１）、式（２）、式（３）等の化学式は平均組成を表す。

また、オリビン型構造の結晶を以下オリビン型結晶といい、オリビン型結晶を含む粒子を以下オリビン型結晶粒子ともいう。オリビン型結晶粒子は、オリビン型結晶構造以外の結晶構造を部分的に含んでいてもよく、非結晶構造を部分的に含んでいてもよい。オリビン型結晶粒子としては、その実質的にすべてがオリビン型結晶からなっていることが好ましい。

[0018] ［ケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法］

本発明の第一実施形態のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法は、以下の工程（１１）、工程（１２）、工程（１３）、および工程（１４）を、この順に行う。（１１）～（１４）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。

工程（１１）：Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａ、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍ、ＳｉおよびＢを含み、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル％）が、１５％＜A_2O＜３０％、３５％＜ＭＯ＜５５％、３％＜SiO_2＜５０％、１％＜B_2O_3＜２０％、であり、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２、である原料調合物を加熱して溶融物を得る工程、

工程（１２）：前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

工程（１３）：前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、

工程（１４）：前前記粉砕物を加熱して式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を得る工程。

[0019] ［ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法］

また、本発明の第二実施形態のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法は、以下の工程（２１）、工程（２２）、工程（２３）、および工程（２４）を、この順に行う。（２１）～（２４）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。

工程（２１）：Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａ、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍ、Ｓｉ、ＢおよびＰを含み、溶融物になったときの各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル％）が、１５％＜A_2O＜３０％、３５％＜ＭＯ＜５５％、３％＜SiO_2＜５０％、１％＜B_2O_3＜２０％、１％＜P_2O_5＜１８％、であり、１％＜（B_2O_3＋P_2O_5）＜２５％、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_5）＜１．２、０．８＜A_2O／０．５

ＭＯ＜１．２である原料調合物を加熱して溶融物を得る工程、

工程（２２）：前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

工程（２３）：前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、

工程（２４）：前記粉砕物を加熱して式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程。

[0020] 本発明の製造方法において、上記組成の溶融物にすることで、広い組成範囲で溶融させることができるため、続く工程（１１）～（１４）、または工程（２１）～（２４）を経て、所望の式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物および式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得ることができる。したがって、特許文献１に記載されていない組成のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造が可能となる。

[0021] 本発明の製造方法において、酸化物換算でB_2O_3のモル比率が相対的に高い組成を有していることから、材料コストを低減できる。また、原料調合物を溶融させる際の加熱温度の上限が上昇するため、溶融温度範囲を広げられ、製造しやすくなる。さらに、Ｐを含む第二実施形態の場合には、工程（２１）において広い組成範囲で溶融させることができるため、広い組成範囲のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が得られ、かつ、製造コストを低減できる。

以下、各工程について具体的に説明する。

[0022] （工程（１１）または工程（２１））

本発明の第一実施形態の製造方法における工程（１１）は、まず、Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、ＳｉおよびＢと、を含み（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、ＳｉおよびＢからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、１５%＜A_2O＜３０%、３５%＜ＭＯ＜５５%、３%＜SiO_2＜５０%、１%＜B_2O_3＜２０%、であり、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、０．

$0.8 < A_2O / 0.5MO < 1.2$、である原料調合物を得る。続いて該原料調合物を加熱して、溶融物を得る。原料調合物を加熱する前に混合・粉砕し、加熱して、溶融物を得てもよい。また、各原料を予め粉砕してから、原料調合物を製造してもよい。原料調合物の混合・粉砕は、ボールミル、ジェットミル、遊星ミル等を用い、乾式または湿式で行う。分散媒の除去が不要である点で、乾式が好ましい。

[0023] 溶融物が上記の組成範囲を有すると、最終的に得られるケイ酸－ホウ酸化合物の組成を、式（１）となるように制御しやすいので、好ましい。

[0024] 溶融物が$15\% < A_2O < 30\%$、$35\% < MO < 55\%$、$3\% < SiO_2 < 50\%$、および$1\% < B_2O_3 < 20\%$を満たす組成であると、原料調合物を容易に溶融することができるので好ましい。A_2Oが１５％以下、ＭＯが５５％以上、SiO_2が３％以下、B_2O_3が１％以下の場合には、原料調合物を溶融するのが困難となる。一方、A_2Oが３０％以上、ＭＯが３５％以下、SiO_2が５０％以上またはB_2O_3が２０％以上の場合には、目的とするケイ酸－ホウ酸化合物を得ることが困難となる。なお、ここで溶融するとは、原料調合物が融解し、目視で透明な状態となることをいう。

[0025] 溶融物は、さらに、$18\% < A_2O < 25\%$、$3\% < MO < 50\%$、$3\% < SiO_2 < 40\%$、および$2\% < B_2O_3 < 18\%$を満たす組成であると、目的とするケイ酸－ホウ酸化合物を得ることができるので、特に好ましい。

[0026] また、$0.8 < A_2O / (0.5SiO_2 + B_2O_3) < 1.2$および$0.8 < A_2O / 0.5MO < 1.2$を満たす組成であると、式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を得ることができるので好ましい。

[0027] なお、溶融物は、原子Ａ、原子Ｍ、ケイ素（Ｓｉ）、ホウ素（Ｂ）、および酸素（Ｏ）のみからなるものに限らず、Ｔｉ、Ｖ、Ｂ、Ａｌ、Ｃａ、Ｃｕ、ＭｇおよびＺｎからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｘを含んでいてもよい。原子Ｘを含有させることで、原料調合物を溶融しやすくすることができる。原子Ｘの含有量（複数の原子の場合には合計量）は、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、０．１～

５％が好ましい。

[0028] 原料調合物は、原子Ａ、原子Ｍ、ＳｉおよびＢを、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル％）が、１５％＜A_2O＜３０％、３５％＜ＭＯ＜５５％、３％＜SiO_2＜５０％、１％＜B_2O_3＜２０％であり、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２である溶融物を得られるように、原料を選択して混合する。原料は、原子Ａを含む化合物、原子Ｍを含む化合物、Ｓｉを含む化合物、Ｂを含む化合物、必要に応じて原子Ｘを含む化合物である。

[0029] 本発明の第二実施形態の製造方法における工程（２１）は、Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、Ｓｉ、ＢおよびＰと、を含み（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉ、Ｂ、およびＰからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル％）が、１５％＜A_2O＜３０％、３５％＜ＭＯ＜５５％、３％＜SiO_2＜５０％、１％＜B_2O_3＜２０％、１％＜P_2O_5＜１８％、であり、１％＜（B_2O_3＋P_2O_5）＜２５％、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_5）＜１．２、０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２、である原料調合物を得る。本実施形態に従い、リン酸を含むケイ酸－ホウ酸化合物であると、広い組成範囲のケイ酸－ホウ酸化合物が得られるので、好ましい。なかでも、１％＜B_2O_3＜２０％、１％＜P_2O_5＜１８％であり、５％＜（B_2O_3＋P_2O_5）＜２５％を満たすと、原料調合物を溶融することができるので好ましい。

[0030] 第二実施形態の製造方法における溶融物の組成範囲は、得られるケイ酸－ホウ酸化合物の組成を、式（２）となるように制御しやすいので、好ましい。

[0031] なお、第二実施形態の製造方法における溶融物は、原子Ａ、原子Ｍ、ケイ素（Ｓｉ）、ホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、および酸素（Ｏ）のみからなるものに限らず、Ｔｉ、Ｖ、Ｂ、Ａｌ、Ｃａ、Ｃｕ、ＭｇおよびＺｎからなる群

から選ばれる少なくとも１種の原子Ｘを含んでいてもよい。原子Ｘを含有させることで、原料調合物を溶融しやすくすることができる。原子Ｘの含有量（複数の原子の場合には合計量）は、その溶融物になったときの各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、０．１～５%が好ましい。

[0032] 原料調合物は、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉ、ＢおよびＰを、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、１５%＜A_2O＜３０%、３５%＜ＭＯ＜５５%、３%＜SiO_2＜５０%、１%＜B_2O_3＜２０%、１%＜P_2O_5＜１８%であり、１%＜（B_2O_3＋P_2O_5）＜２５%、０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_5）＜１．２、０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２である溶融物を得られるように、原料を選択して混合する。原料は、原子Ａを含む化合物、原子Ｍを含む化合物、Ｓｉを含む化合物、Ｂを含む化合物、Ｐを含む化合物、必要に応じて原子Ｘを含む化合物である。

[0033] ＜原子Ａを含む化合物＞

Ａは、Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選択される少なくとも１種の原子であればよいが、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を含むケイ酸ーホウ酸化合物は、二次電池の単位体積（質量）当たりの容量を高くできる。

[0034] 原子Ａを含む化合物としては、Ａの炭酸塩（A_2CO_3）、Ａの炭酸水素塩（$AHCO_3$）、Ａの水酸化物（ＡＯＨ）、Ａのホウ酸塩（A_2O・B_2O_3、A_2O・$2B_2O_3$）、Ａのリン酸塩およびリン酸水素塩（$A_tH_{3-t}PO_4$、０＜ｔ≦３）、Ａの硝酸塩（ANO_3）、Ａの塩化物（ＡＣｌ）、Ａの硫酸塩（A_2SO_4）、Ａの酢酸塩（CH_3COOA）、およびＡのシュウ酸塩（$(COOA)_2$）からなる群から選ばれる少なくとも１種（ただし、これらの化合物は、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、安価かつ取扱いが容易な点で、A_2CO_3または$AHCO_3$が特に好ましい。

[0035] ＜原子Ｍを含む化合物＞

MはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選択される少なくとも１種の原子であればよい。ケイ酸－ホウ酸化合物を二次電池用正極材料に適用する場合、コストの点から、MとしてはＦｅおよびＭｎからなる群から選択される少なくとも１種の原子を用いるのが好ましい。二次電池用正極材料の理論容量を発現し易くなる点から、Ｆｅが特に好ましい。作動電圧を高くする点からは、ＣｏおよびＮｉからなる群から選択される少なくとも１種の原子が好ましい。

[0036] 原子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）、Mのオキシ水酸化物（ＭＯ（ＯＨ））、金属M、Mのホウ酸塩、Mのリン酸塩（$M_3(PO_4)_2$、ＭＰＯ$_4$）、Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、Mの有機塩等からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。なかでも、安価かつ取扱いが容易な点で、Fe_3O_4、Fe_2O_3、MnO_2、Co_3O_4またはＮｉＯがより好ましい。Fe_3O_4、Fe_2O_3またはMnO_2が特に好ましい。

[0037] ＜Ｓｉを含む化合物＞

Ｓｉを含む化合物としては、酸化ケイ素（SiO_2）、A_2SiO_3およびA_4SiO_4からなる群から選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびに$MSiO_3$およびM_2SiO_4からなる群から選ばれるMのケイ酸塩（ただし、Mは前記と同じ種類の原子である。）からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。なかでも、安価な点で、SiO_2が特に好ましい。なお、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。

[0038] ＜Ｂを含む化合物＞

Ｂを含む化合物としては、酸化ホウ素（B_2O_3）、ホウ酸（H_3BO_3）、Ａのホウ酸塩やMのホウ酸塩等からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。なかでも、安価かつ取扱いが容易な点で、B_2O_3またはH_3BO_3が特に好ましい。

[0039] ＜Ｐを含む化合物＞

Ｐを含む化合物としては、酸化リン（P_2O_5）、リン酸アンモニウム（$(NH_4)_3PO_4$）、リン酸水素アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$、$NH_4H_2PO_4$）、リン酸（H_3PO_4）、ポリリン酸（$H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$）、亜リン酸（H_3PO_3）、次亜リン酸（H_3PO_2）、Ａのリン酸塩、およびＭのリン酸塩等からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。なかでも、安価かつ取扱いが容易な点で、$NH_4H_2PO_4$、$(NH_4)_2HPO_4$、Ａのリン酸塩またはP_2O_5が特に好ましい。

[0040] 第一実施形態において、原料調合物としての原子Ａを含む化合物、原子Ｍを含む化合物、Ｓｉを含む化合物、およびＢを含む化合物の好適な組み合わせは、

原子Ａを含む化合物が、Ａの炭酸塩（A_2CO_3）、Ａの炭酸水素塩（ACO_3）、Ａの水酸化物（ＡＯＨ）、Ａのホウ酸塩（$A_2O \cdot B_2O_3$、$A_2O \cdot 2B_2O_3$）、Ａの硝酸塩（ANO_3）、Ａの塩化物（ＡＣｌ）、Ａの硫酸塩（A_2SO_4）およびＡの酢酸塩（CH_3COOA）、および元素Ａのシュウ酸塩（$(COOA)_2$）からなる群から選ばれる少なくとも１種（ただし、これらの化合物は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）であり、

原子Ｍを含む化合物が、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）、Ｍのオキシ水酸化物（ＭＯ（ＯＨ））、金属Ｍ、Ｍのホウ酸塩、Ｍの塩化物、Ｍの硝酸塩、Ｍの硫酸塩、およびＭの有機塩からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、

Ｓｉを含む化合物が、酸化ケイ素（SiO_2）、A_2SiO_3およびA_4SiO_4からなる群から選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびに$MSiO_3$およびM_2SiO_4からなる群から選ばれるＭのケイ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そして

Ｂを含む化合物が、酸化ホウ素（B_2O_3）、ホウ酸（H_3BO_3）、Ａのホ

ウ酸塩およびMのホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種である、組み合わせである。

[0041] 第一実施形態における、原料調合物として原子Ａを含む化合物、原子Ｍを含む化合物、Ｓｉを含む化合物およびＢを含む化合物のより好適な組み合わせは、

原子Ａを含む化合物が、Ａの炭酸塩（A_2CO_3）またはＡの炭酸水素塩（$AHCO_3$）であり、

原子Ｍを含む化合物が、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）またはＭのオキシ水酸化物（ＭＯ（ＯＨ））であり、

Ｓｉを含む化合物が、酸化ケイ素（SiO_2）であり、

Ｂを含む化合物が、酸化ホウ素（B_2O_3）またはホウ酸（H_3BO_3）である、

組み合わせである。

[0042] 第二実施形態において、原料調合物として原子Ａを含む化合物、原子Ｍを含む化合物、Ｓｉを含む化合物、Ｂを含む化合物、およびＰを含む化合物の好適な組み合わせは、

原子Ａを含む化合物が、Ａの炭酸塩（A_2CO_3）、Ａの炭酸水素塩（$AHCO_3$）、Ａの水酸化物（ＡＯＨ）、Ａのホウ酸塩（$A_2O \cdot B_2O_3$、$A_2O \cdot 2B_2O_3$）、Ａのリン酸塩およびリン酸水素塩（$A_tH_{3-t}PO_4$、$0 < t \leqq 3$）、Ａの硝酸塩（ANO_3）、Ａの塩化物（ＡＣｌ）、Ａの硫酸塩（A_2SO_4）およびＡの酢酸塩（CH_3COOA）、およびＡのシュウ酸塩（$(COOA)_2$）（ただし、これらの化合物は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、

原子Ｍを含む化合物が、Ｍの酸化物、Ｍのオキシ水酸化物（ＭＯ（ＯＨ））、金属Ｍ、Ｍのホウ酸塩、Ｍのリン酸塩（$M_3(PO_4)_2$、MPO_4）、Ｍの塩化物、Ｍの硝酸塩、Ｍの硫酸塩、Ｍの有機塩からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、

ＳｉをＳｉ含む化合物が、酸化ケイ素（SiO_2）、A_2SiO_3およびA_4SiO_4から選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびに$MSiO_3$およびM_2SiO_4から選ばれるＭのケイ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）から選ばれる少なくとも１種であり、

Ｂを含む化合物が、酸化ホウ素（B_2O_3）、ホウ酸（H_3BO_3）、Ａのホウ酸塩、およびＭのホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そして

Ｐを含む化合物が、酸化リン（P_2O_5）、リン酸アンモニウム（$(NH_4)_3PO_4$）、リン酸水素アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$、$NH_4H_2PO_4$）、リン酸（H_3PO_4）、ポリリン酸（$H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$）、亜リン酸（H_3PO_3）、次亜リン酸（H_3PO_2）、Ａのリン酸塩、およびＭのリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種である、組み合わせである。

[0043] 第二実施形態における、原料調合物として原子Ａを含む化合物、原子Ｍを含む化合物、Ｓｉを含む化合物、Ｂを含む化合物、およびＰを含む化合物のより好適な組み合わせは、

原子Ａを含む化合物が、Ａの炭酸塩（A_2CO_3）またはＡの炭酸水素塩（$AHCO_3$）であり、

原子Ｍを含む化合物が、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）またはＭのオキシ水酸化物（ＭＯ（ＯＨ））であり、

ＳｉをＳｉ含む化合物が、酸化ケイ素（SiO_2）であり、

Ｂを含む化合物が、酸化ホウ素（B_2O_3）またはホウ酸（H_3BO_3）であり、

Ｐを含む化合物が、リン酸水素アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$、$NH_4H_2PO_4$）である、組み合わせである。

[0044] 原料調合物の組成は、原則として、当該原料調合物から得られる溶融物の組成と理論上対応するものである。ただし、この原料調合物中には、溶融中

に揮発等により失われやすい成分、例えばＬｉ、Ｂ、Ｐ等が存在するため、得られる溶融物の組成は、各原料の仕込み量から計算される各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）と若干相違する場合がある。

[0045] 原料調合物中の原料の純度は特に限定されないが、所望の特性を低下させない範囲が好ましい。水和水を除いた純度が９９%以上であるのが好ましく、純度９９．９%以上が特に好ましい。また、溶融して均一な溶融物が得られる範囲であれば、上記原料の粒度も特に限定されない。

[0046] 加熱に用いる容器は、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、チッ化ホウ素製、白金製またはロジウムを含む白金製が好ましいが、耐火物系煉瓦を用いることもできる。さらに、揮散および蒸発防止のために、容器に蓋を装着することが好ましい。

[0047] 加熱は抵抗加熱炉、高周波誘導炉またはプラズマアーク炉を用いて行うことが好ましい。抵抗加熱炉は、ニクロム合金等の金属製、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が特に好ましい。

[0048] ＜溶融条件＞

原料調合物を加熱して溶融させる温度は、１，２００℃～１，５００℃が好ましく、１，３００℃～１，４５０℃が特に好ましい。溶融させる温度が上記範囲の下限値以上であると溶融が容易になり、上限値以下であると原料の揮発がしにくくなる。第二実施形態の原料調合物は、第一実施形態の原料調合物よりも低い温度で溶融させることができ、特に好ましい温度範囲は１，２５０℃～１，４００℃である。

また、原料調合物を加熱して溶融させる時間は０．２～２時間が好ましく、０．５～２時間が特に好ましい。溶融させる時間が上記範囲の下限値以上であると溶融物の均一性が充分になり、上限値以下であると原料成分が揮発しにくい。

[0049] （工程（１２）または工程（２２））

工程（１２）または工程（２２）では、工程（１１）または工程（２１）で得られた溶融物を急速に室温付近（２０～２５℃）まで冷却して固化物を

得る。固化物は、非晶質部分を含むことが好ましい。非晶質部分を含むことにより、結晶質部分に比べて柔らかいので粉砕しやすく、また非晶質部分中の物質拡散は速いので、反応性を高めることができる。ケイ酸ーリン酸化合物の組成を制御しやすくなる。さらに、後工程の工程（４）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。非晶質部分は固化物の８０～１００質量%であるのが好ましい。非晶質部分が該範囲であると、固化物が粉砕しやすく、反応性が高まるので好ましい。結晶質部分を多く含むと粒状またはフレーク状の固化物を得ることが困難となる。また、冷却機器の損耗を著しく早め、さらに、その後の工程（１３）または工程（２３）の負担が大きくなる。

[0050] 溶融物の冷却は、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。該冷却方法によれば、非晶質物をより簡便に得ることができる。

冷却速度は、－１×１０^{3}℃／秒以上が好ましく、－１×１０^{4}℃／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す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－１×１０^{10}℃／秒程度が好ましく、実用性の点からは－１×１０^{8}℃／秒が特に好ましい。

[0051] 溶融物の冷却方法としては、高速で回転する双ロールの間に溶融物を滴下して冷却する方法、回転する単ロール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、双ロール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。双ロールとしては、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。さらに、高速で回転するドラムにより、溶融物から連続的にファイバー状の固化物（長繊維）を巻き取る方法や高速で回転し、側壁に細孔を設けたスピナーを用いてファイバー状

の固化物（短繊維）を得る方法を用いてもよい。これらの装置を用いれば、溶融物を効果的に冷却して、高純度で化学組成が均一な固化物が得られる。

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、粉砕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。

[0052] 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２００μｍ以下が好ましく、１００μｍ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５０μｍ以下が好ましく、３０μｍ以下が特に好ましい。平均厚さや平均直径を上記の上限値以下とすることにより、続く工程（１３）または工程（２３）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。

[0053] （工程（１３）または工程（２３））

工程（１３）または工程（２３）は、工程（１２）または工程（２２）で得た固化物を粉砕して粉砕物を得る工程である。固化物に有機化合物および炭素系導電活物質からなる群から選択される少なくとも１種の炭素源を含ませてから粉砕してもよく、また、固化物を予め粉砕してから炭素源を含ませて混合してもよく、固化物と炭素源をそれぞれ予め粉砕してから混合してもよい。該炭素源は、工程（１３）または工程（２３）、工程（１４）または工程（２４）における酸化防止、還元促進の作用を有する。炭素源は、固化物に混合されて粉砕され、固化物の表面を均一に被覆したり、固化物間の界面に存在するため、ケイ酸－ホウ酸化合物またはケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を二次電池の正極材料に用いた場合に正極材料の導電材となり得る。

[0054] 混合・粉砕はボールミル、ジョークラシャー、ジェットミル、遊星ミル等

を用い、乾式または湿式で行うのが好ましい。特に炭素源を含ませる場合には、炭素源を粉砕物の表面に均一に分散させる上で、湿式で粉砕することが好ましい。特に炭素源が有機化合物の場合、該有機化合物を溶解しうる分散媒を使用した湿式粉砕が好ましい。

[0055] 湿式粉砕する際の分散媒としては、水あるいはエタノール、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。水は安価な点で特に好ましい。なお、混合・粉砕を湿式で行った場合には、続く工程（１４）または工程（２４）は、分散媒を沈降、濾過、減圧乾燥、加熱乾燥等で除去した後に実施するのが好ましい。

[0056] 粉砕物の平均粒径は、二次電池用正極材料に適用した場合に導電性を高めるために、体積換算のメディアン径で１ｎｍ～１００μｍが好ましく、１０ｎｍ～１０μｍがより好ましく、１０ｎｍ～１μｍが特に好ましい。平均粒径が上記範囲の下限値以上であると、続く工程（１４）または工程（２４）で粉砕物同士が焼結して粒径が大きくなりすぎることがなく、好ましい。また上記範囲の上限値以下であると、続く工程（１４）または工程（２４）の加熱温度や時間を低減できるために好ましい。

[0057] ＜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、アルデヒド類およびケトン類からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、糖類、アミノ酸類、ペプチド類が特に好ましい。糖類としては、グルコース、フラクトース、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、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、セルロース等の多糖類およびアスコルビン酸等のこれらの類縁物質が挙げられる。

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。さらに、アルデヒド基やケトン基等の還元性の官能基を有する有機化合物も挙げられる。

有機化合物としては、具体的にはグルコース、スクロース、グルコースー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。

[0058] ＜炭素系導電活物質＞

炭素系導電活物質としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンファイバおよびアモルファスカーボン等が好ましい。炭素系導電活物質を固化物の混合・粉砕時に含ませることによって、工程（１４）または工程（２４）でケイ酸ーホウ酸化合物またはケイ酸ーホウ酸ーリン酸化合物を製造した後に、炭素系導電活物質を混合する工程を別途に設ける必要がなくなる。さらに、炭素系導電活物質を有機化合物と共に調合物の粉砕時に含ませることによって、ケイ酸ーホウ酸化合物およびケイ酸ーホウ酸ーリン酸化合物の粉末内での炭素系導電活物質の分布が均一となり、また有機化合物またはその熱分解物（炭化物）との接触面積が大きくなる。これによって、炭素系導電活物質のケイ酸ーホウ酸化合物およびケイ酸ーホウ酸ーリン酸化合物に対する結合力を高めることが可能となる。

[0059] 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。炭素源を上記範囲の下限値以上にすることにより、ケイ酸ーホウ酸化合物およびケイ酸ーホウ酸ーリ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充分に高めることができる。上記範囲の上限値以下にすることにより、ケイ酸ーホウ酸化合物およびケイ酸ーホウ酸ーリン酸化合物を二次電池用正極材料として用いる場合に、二次電池用正極材料としての特性を高いまま保持できる。

[0060] （工程（１４）または工程（２４））

工程（１４）においては、式（１）で表される組成を有するケイ酸ーホウ酸化合物、好ましくはその結晶粒子を得る工程である。

[0061] 上記（１）式において、Ａは＋１価、Ｍは＋２価、Ｓｉは＋４価、およびＢは＋３価が、安定な価数であるので、電荷バランスの点から、Ｚ＝｛ｘ＋

２ｙ＋４（１－ａ）＋３ａ｝／２の関係を有することが好ましい。

[0062] 工程（２４）においては、式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物、好ましくはその結晶粒子を得る工程である。

[0063] 上記（２）式において、Ａは＋１価、Ｍは＋２価、Ｓｉは＋４価、Ｂは＋３価、Ｐは＋５価が、安定な価数であるので、電荷バランスの点から、Ｚ＝｛ｘ＋２ｙ＋４（１－ａ－ｂ）＋３ａ＋５ｂ｝／２の関係を有することが好ましい。

[0064] 工程（１４）または工程（２４）は、粉砕物の結晶核生成および粒成長を含むことが好ましい。また、前の粉砕工程において有機化合物および炭素系導電活物質からなる群から選択される少なくとも１種を含ませた場合には、得られるケイ酸－ホウ酸化合物、好ましくはその結晶粒子の表面に有機化合物、炭素系導電活物質およびこれらの反応物から選択される少なくとも１種を結合させる工程であることが好ましい。工程（１３）または工程（２３）を湿式で行った場合には、分散媒の除去を加熱焼成時に同時に行ってもよい。

[0065] 式（１）中、ｘ、ｙおよびａが、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２および０．０５≦ａ≦０．７を満たし、Ｎ＝＋２であると、ケイ酸－ホウ酸化合物を二次電池用正極材料に適用した場合、良好な特性を発現するので、好ましい。ｚの値は、ｘ＝１、ｙ＝１、Ｎ＝＋２、かつａ＝０．５の場合、３．５である。

また、式（１）中または式（２）中、性能向上のため、原子Ｍの一部０．３～１５モル％を＋２価または＋３価の価数をとりうる原子で置換してもよい。例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｂ、Ａｌ、Ｃａ、Ｃｕ、ＭｇおよびＺｎが挙げられる。

[0066] また、式（１）で表されるケイ酸－ホウ酸化合物が、式（３）で表される組成を有する化合物であり、かつ結晶粒子であると、安価に製造できるので、好ましい。

$$Li_x(Fe_mMn_{1-m})_ySi_{1-a}B_aO_z \qquad (3)$$

（式中、ｘ、ｙ、ｚおよびａは、それぞれ前記と同じ数値であり、ｍは０≦ｍ≦１である。）。

[0067] さらに、式（３）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物が、式（４）で表される組成を有する化合物であると、良好な特性を発現する材料を安価に製造できるので、特に好ましい。

$$LiFe_mMn_{1-m}Si_{1-a}B_aO_z \quad (4)$$

（式中、ｚ、ａおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）。

[0068] また、式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が、式（５）で表される組成を有する化合物であり、かつ結晶粒子であると、安価に製造できるので、好ましい。

$$Li_x(Fe_mMn_{1-m})_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z \quad (5)$$

（式中、ｘ、ｙ、ｚ、ｍ、ａおよびｂは、それぞれ前記と同じ数値である。）。

[0069] さらに、式（５）で表されるケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が、式（６）で表される組成を有する化合物であると、良好な特性を発現する材料を安価に製造できるので、特に好ましい。

$$LiFe_mMn_{1-m}Si_{1-(a+b)}B_aP_bO_z \quad (6)$$

（式中、ｚ、ａ、ｂおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）。

[0070] ＜加熱条件＞

工程（１４）または工程（２４）は、不活性ガス中または還元ガス中で行うのが好ましい。

圧力は、常圧、加圧（１．１×10^5Ｐａ以上）、減圧（０．９×10^5Ｐａ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イオンの還元（例えばM^{3+}からM^{2+}への変化）を促進することができる。これによって、式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物および式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を再現性よく得ることができる。

[0071] 加熱温度は、５００～１，０００℃が好ましく、６００～９００℃が特に好ましい。加熱温度が１，０００℃以下であると、粉砕物が融解しにくく、結晶径や粒子径を制御しやすい。また、該加熱温度範囲であると、適度な結晶性、粒子径、粒度分布等を有するケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物、好ましくはその結晶粒子が得られやすくなる。

[0072] 工程（１４）または工程（２４）は一定温度で保持しても、多段階に温度を変化させて行ってもよい。加熱温度を高くするほど、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。

[0073] 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から選ばれる少なくとも１種の不活性ガスを９９体積%以上含むガスをいう。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ガスをいう。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、全気体体積中に還元性を有するガスが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。

[0074] 工程（１４）または工程（２４）の加熱が終了した後、通常は室温まで冷却する。該冷却における冷却速度は、－３０℃／時間～－３００℃／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、生成物が結晶質粒子である場合は、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。

[0075] 工程（１３）または工程（２３）で粉砕物の表面に付着した有機化合物や

炭素系導電活物質は、工程（１４）または工程（２４）で生成したケイ酸－ホウ酸化合物またはケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子表面に結合して導電材として機能し得る。有機化合物は工程（１４）または工程（２４）で熱分解され、さらに少なくとも一部が炭化物となって導電材として機能し得る。有機化合物の熱分解は４００℃以下で行うことが好ましく、炭化は６００℃以下で行うことが好ましい。熱分解を６００℃以下で行うと、炭素系導電活物質の炭化に加えて、熱分解反応に伴う体積変化を小さくできるため、炭化物および炭素系導電活物質が、導電性炭素質層として、ケイ酸－ホウ酸化合物またはケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子表面、もしくは、ケイ酸－ホウ酸化合物粒子間またはケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物粒子間の界面に均一かつ強固に結合できる。

ケイ酸－ホウ酸化合物の粒子が、該ケイ酸－ホウ酸化合物と導電性炭素質層との合計質量に対して、０．１～２０質量%の導電性炭素質層を、該粒子の表面または粒子間界面に含有するのが好ましく、２～１０質量%含有するのが特に好ましい。

ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子が、該ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物と導電性炭素質層との合計質量に対して、０．１～２０質量%の導電性炭素質層を、該粒子の表面または粒子間界面に含有するのが好ましく、２～１０質量%含有するのが特に好ましい。

[0076] 上述した工程（１１）～（１４）および工程（２１）～（２４）の各工程を経ることによって、式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物または式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が製造される。該ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物は粒子であることが好ましく、結晶粒子であることがより好ましく、オリビン型結晶粒子であることが特に好ましい。

[0077] 該粒子としては、一次粒子および二次粒子の双方を含む。また、固化物に炭素源を含ませた場合には、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の結晶粒子の生成と同時に、その表面に有機化合物や炭素系導

電活物質に基づく導電材を均一にかつ強固に結合させた材料を製造することができる。この粉末材料は二次電池用正極材料に好適である。得られたケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子やそれを含む粉末材料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。

結晶粒子は、オリビン系結晶であり、クリストバライト、ホウ酸M、およびリン酸Mからなる結晶が含まれないことが好ましい。

[0078] 本発明のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子の平均粒径は、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－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物粒子の粉末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－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物からなる粉末の比表面積は、０．２～２００m^2／ｇが好ましく、１～２００m^2／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－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物からなる粉末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。なお、結晶粒子は一次粒子のみからなることが好ましい。

[0079] 本発明のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法は、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造性や組成制御性に優れるため、オリビン型ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を安価にかつ効率的に製造することができる。特に、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の結晶粒子の製造性を高めることができる。さらに、化学組成や粒子径の均一性に優れ、かつ高い結晶性を有するケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の結晶粒子を得ることができる。

[0080] ［二次電池用正極の製造方法］

本発明の製造方法により得られたケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を、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できる。

本発明のケイ酸－リン酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を二次電池用正極材料として用いると、原子Ｍが例えばＦｅおよびまたはＭｎの場合は、これらの２価／３価のレドックス反応を充放電に利用して、作用する。

[0081] 本発明の製造方法により得られたケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法により得られるケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の結晶粒子は高い結晶性を有しているため、二次電池用正極に適用した際に、繰返し使用における機能低下を抑制することができる。したがって、電池特性や信頼性に優れる二次電池用正極を安価に提供することが可能となる。

[0082] 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－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リ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、ケイ酸－リン酸化合物の粉末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、得られた混合粉末をステンレス鋼製等の支持体上に圧着成形したり、金属製容器に充填すればよい。また、例えば、該混合粉末を有機溶剤（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）と混合して得られたスラリーをアルミニ

ウム、ニッケル、ステンレス、または銅等の金属基板上に塗布する等の方法も採用できる。

[0083] ［二次電池の製造方法］

本発明の製造方法により得られたケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を、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。

[0084] 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、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。

[0085] 本発明の二次電池の製造方法によれば、本発明の二次電池用正極の製造方法により得られた二次電池用正極を二次電池の正極に適用することにより、特性や信頼性に優れる二次電池とすることができる。

実施例

[0086] 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。

[0087] ［実施例１～１３］

（工程（１１））

溶融物の組成がLi_2O、FeO、MnO、SiO_2およびB_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）、四酸化三鉄（Fe_3O_4）、二酸化マンガン（MnO_2）、二酸

化ケイ素（SiO_2）、および酸化ホウ素（B_2O_3）をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料調合物を得た。

[0088] [表1]

	A_2O	MO			SiO_2	B_2O_3	$A_2O/(0.5SiO_2+B_2O_3)$	$A_2O/0.5MO$
	Li_2O (mol%)	FeO (mol%)	MnO (mol%)	計 (mol%)	(mol%)	(mol%)		
実施例1	23.3	46.5	0.0	46.5	14.0	16.3	1.00	1.00
実施例2	22.7	45.5	0.0	45.5	18.2	13.6	1.00	1.00
実施例3	22.2	44.4	0.0	44.4	22.2	11.1	1.00	1.00
実施例4	21.7	43.5	0.0	43.5	26.1	8.7	1.00	1.00
実施例5	21.3	42.6	0.0	42.6	29.8	6.4	1.00	1.00
実施例6	20.8	41.7	0.0	41.7	33.3	4.2	1.00	1.00
実施例7	20.4	40.8	0.0	40.8	36.7	2.0	1.00	1.00
実施例8	22.7	36.4	9.1	45.5	18.2	13.6	1.00	1.00
実施例9	22.7	27.3	18.2	45.5	18.2	13.6	1.00	1.00
実施例10	21.7	34.8	8.7	43.5	26.1	8.7	1.00	1.00
実施例11	21.7	26.1	17.4	43.5	26.1	8.7	1.00	1.00
実施例12	21.0	45.2	0.0	45.2	22.8	11.0	0.94	0.93
実施例13	23.4	42.6	0.0	42.6	25.5	8.5	1.10	1.10

[0089] 得られた原料調合物を、ロジウムを２０質量%含む白金製るつぼに充填し

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、型式名：ＮＨ－３０３５）の中に入れた。該電気炉を、流量１Ｌ／分でN_2ガスを流通しつつ、３００℃／時間の速度で昇温し、１，３５０～１，４５０℃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。

[0090] （工程（１２））

次に、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って、溶融物を－１×10^5℃／秒で冷却し、フレーク状の固化物を得た。得られた固化物はガラス状物質であった。各例で得たフレーク状固化物の厚さをマイクロメータで測定したところ、５０～１５０μｍであった。

[0091] （工程（１３））

得られたフレーク状固化物を軽く手で揉み粗粉砕した後、乳棒および乳鉢を用い、粗粉砕した。さらに、粉砕媒体をジルコニア製のボールとし、遊星ミルを用いて乾式で混合・粉砕して粉砕物を得た。実施例５の粉砕物の粒子径をレーザ回折／散乱式粒度分析計（堀場製作所製、装置名：ＬＡ－９５０）を用いて測定したところ、体積換算のメディアン径で、２．５μｍであった。

[0092] （工程（１４））

ふるい後の実施例１～１３の粉砕物を３体積%H_2－Ａｒガス中にて、７００℃で８時間加熱することによって、それぞれ式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物粒子を得た。さらに、各例において、各粉砕物を３体積%H_2－Ａｒガス中にて、６００℃×８時間の加熱により、また８００℃×８時間の加熱により、いずれの温度においてもそれぞれ上記７００℃×８時間の加熱の場合と同様の式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物粒子を得た。６００℃で加熱して得られたケイ酸－ホウ酸化合物粒子の平均粒径、体積換算のメディアン径では３．３μｍ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、２．１m^2／ｇであった。

[0093] （組成分析）

得られたケイ酸－ホウ酸化合物粒子の化学組成を測定した。まず、ケイ酸－ホウ酸化合物粒子を２．５ｍｏｌ／ＬのＮａＯＨ溶液で１２０℃にて加熱密閉分解し、分解液を塩酸酸性下で乾固し、再び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Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｉ、ＢおよびＰは誘導結合発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ社製、装置名：ＳＰＳ３１００）を用い、また濾液中のＬｉ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。測定したＦｅ、Ｍｎ、Ｓｉ、ＢおよびＬｉ含量から、ＦｅＯ、ＭｎＯ、SiO_2、B_2O_3およびLi_2Oを算出した。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SiO_2含量とした。なお、全SiO_2含量は、この値と誘導結合型発光分光分析装置によって同定したSiO_2含量との合量とした。実施例１～１３において、７００℃で８時間加熱して得られたケイ酸－ホウ酸化合物粒子について、これらの定量値から求めた粒子の化学組成を表２に示す。

[0094]

[表2]

	化合物の化学組成
実施例1	$Li_{0.98}Fe_{0.97}Si_{0.41}B_{0.59}O_{3.17}$
実施例2	$Li_{0.99}Fe_{0.98}Si_{0.51}B_{0.49}O_{3.23}$
実施例3	$Li_{1.00}Fe_{0.99}Si_{0.62}B_{0.38}O_{3.30}$
実施例4	$Li_{0.99}Fe_{1.00}Si_{0.60}B_{0.40}O_{3.31}$
実施例5	$Li_{0.98}Fe_{1.01}Si_{0.71}B_{0.29}O_{3.36}$
実施例6	$Li_{1.02}Fe_{0.98}Si_{0.80}B_{0.20}O_{3.39}$
実施例7	$Li_{0.99}Fe_{0.99}Si_{0.91}B_{0.09}O_{3.44}$
実施例8	$Li_{1.01}Fe_{0.81}Mn_{0.18}Si_{0.40}B_{0.60}O_{3.20}$
実施例9	$Li_{1.02}Fe_{0.62}Mn_{0.40}Si_{0.39}B_{0.61}O_{3.23}$
実施例10	$Li_{0.98}Fe_{0.80}Mn_{0.22}Si_{0.59}B_{0.41}O_{3.31}$
実施例11	$Li_{1.02}Fe_{0.62}Mn_{0.40}Si_{0.60}B_{0.40}O_{3.33}$
実施例12	$Li_{0.95}Fe_{1.02}Si_{0.54}B_{0.4}O_{3.18}$
実施例13	$Li_{1.14}Fe_{1.02}Si_{0.62}B_{0.38}O_{3.40}$

[0095] （Ｘ線回折）

得られたケイ酸－ホウ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　ＴＴＲIII）を用いて調べた。その結果、いずれもオリビンの混晶と考えられる結晶質であり、クリストバライト、ホウ酸鉄（マンガン）およびリン酸鉄（マンガン）からなる結晶は同定されなかった。参考のために実施例３、５、７、９および１１において、７００℃で８時間加熱して得られたケイ酸－ホウ酸化合物粒子のＸ線回折パターンをそれぞれ、図１のａ）、ｂ）およびｃ）および図２のａ）およびｂ）に示す。

[0096] ［実施例１４～２２］

溶融物の組成がLi_2O、ＦｅＯ、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5換算量（単位：モル%）で、それぞれ表３に示す割合となるように、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）、酸化ホウ素（B_2O_3）、およびリン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料調合物を得た。原料調合物を実施例

１と同様にして、工程（２１）～（２４）を経て、ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得た。

[0097] [表3]

	A_2O	MO			SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	$B_2O_3+P_2O_5$	$A_2O/(0.5SiO_2+B_2O_3+P_2O_5)$	$A_2O/0.5MO$
	Li_2O (mol%)	FeO (mol%)	MnO (mol%)	計 (mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)		
実施例14	23.3	46.5	0.0	46.5	14.0	7.0	9.3	16.3	1.00	1.00
実施例15	23.3	46.5	0.0	46.5	14.0	2.3	14.0	16.3	1.00	1.00
実施例16	23.8	47.6	0.0	47.6	9.5	4.8	14.3	19.1	1.00	1.00
実施例17	24.4	48.8	0.0	48.8	4.9	7.3	14.6	22.0	1.00	1.00
実施例18	23.8	47.6	0.0	47.6	9.5	14.3	4.8	19.1	1.00	1.00
実施例19	23.8	47.6	0.0	47.6	9.5	9.5	9.5	19.0	1.00	1.00
実施例20	23.3	46.5	0.0	46.5	14.0	9.3	7.0	16.3	1.00	1.00
実施例21	22.7	45.5	0.0	45.5	18.2	9.1	4.6	13.6	1.00	1.00
実施例22	23.4	42.6	0.0	42.6	25.5	4.3	4.3	8.5	1.10	1.10

[0098] 得られたケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物粒子を実施例１と同様に化学組成を測定した。実施例１４～２２において、７００℃で８時間加熱して得られたケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物粒子の化学組成を表４に示す。

[0099] [表4]

	化合物の化学組成
実施例14	$Li_{0.97}Fe_{1.01}Si_{0.32}B_{0.29}P_{0.39}O_{3.55}$
実施例15	$Li_{0.98}Fe_{1.00}Si_{0.32}B_{0.08}P_{0.60}O_{3.75}$
実施例16	$Li_{1.02}Fe_{1.03}Si_{0.22}B_{0.19}P_{0.59}O_{3.74}$
実施例17	$Li_{1.01}Fe_{1.02}Si_{0.10}B_{0.29}P_{0.61}O_{3.69}$
実施例18	$Li_{0.98}Fe_{1.01}Si_{0.21}B_{0.59}P_{0.20}O_{3.31}$
実施例19	$Li_{0.97}Fe_{1.00}Si_{0.21}B_{0.39}P_{0.40}O_{3.49}$
実施例20	$Li_{1.02}Fe_{0.98}Si_{0.30}B_{0.40}P_{0.30}O_{3.44}$
実施例21	$Li_{0.99}Fe_{0.97}Si_{0.43}B_{0.38}P_{0.19}O_{3.37}$
実施例22	$Li_{1.09}Fe_{0.98}Si_{0.83}B_{0.09}P_{0.08}O_{3.52}$

[0100] 得られたケイ酸－ホウ酸化合物粒子の鉱物相を、実施例１と同様に調べた。実施例１９および実施例２１で７００℃にて８時間加熱して得られたケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物粒子のＸ線回折パターンをそれぞれ、図３ａ）およびｂ）に示す。

[0101] [実施例２３]

（Ｌｉイオン二次電池用正極および評価用電池の製造）

実施例３で得られたフレーク状の固化物に対して、カーボンブラックとグルコース（水溶液）とを、固化物とカーボンブラックとグルコースとの質量比が９０：２．５：２．５となるように添加した。次いで、ジルコニア製のボールを用い、乾式で粉砕し粉砕物を得た。

[0102] 得られた粉砕物を実施例１と同様に、Ａｒガス中にて、７００℃で８時間加熱した。得られた粒子の化学組成を実施例１と同様に測定した。その結果、化学組成は、$Li_{1.01}Fe_{0.98}Si_{0.65}B_{0.35}O_{3.31}$であった。さらに、得られた粒子の炭素含有量を、炭素分析装置（堀場製作所社製、装置名：ＥＭＩＡ－９２０Ａ）を用いて測定したところ、Ｃ質量基準で２．８％であ

った。また、得られた粒子の平均粒径は、体積換算のメディアン径で、１．５μｍであった。

[0103] 得られた炭素含有の粒子を活物質とし、これらと結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂と導電材としてアセチレンブラックとを、質量比で８５：５：１０の比率となるように秤量し、Ｎ－メチルピロリドンを溶媒としてよく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で厚さ３０μｍのアルミニウム箔に塗布した。空気中で１２０℃で乾燥させて溶媒を除去し、次いで、ロールプレスで塗工層を圧密化し、それぞれ幅１０ｍｍ×長さ４０ｍｍの短冊状に切り出した。

[0104] 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２０μｍ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。

[0105] 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充分に含浸させた。電解液含浸後の電極をビーカから取り出し、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。これらの半電池の特性を以下のようにして測定した。

[0106] （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２５℃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８５ｍＡ／ｇとして充放電を行った。充電終止電位はＬｉ対極基準で４．２Ｖ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２．０Ｖとした。この充放電サイクルを１０サイクル繰り返した。実施例

１５の活物質を用いた半電池の５サイクル目の放電容量は、１０５ｍＡｈ／ｇであった。さらに、６０℃で同様にして充放電サイクルを１０サイクル繰り返した。５サイクル目の放電容量は、１３５ｍＡｈ／ｇであった。

[0107] ［比較例１］

溶融物の組成が、Li_2O、ＦｅＯ、SiO_2およびB_2O_3換算量（単位：モル%）で、それぞれ、２５．０%、５０．０%、０．５%および２４．５%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）および酸化ホウ素（B_2O_3）をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料調合物を得た。１，３５０℃で実施例１と同様に溶融したが、完全な溶融物を得ることができなかった。

[0108] ［比較例２］

溶融物の組成がLi_2O、ＦｅＯ、B_2O_3およびP_2O_5換算のモル%表示で、それぞれ、１０．０%、６０．０%、１５．０%および１５．０%となるように、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、四酸化三鉄（Fe_3O_4）、酸化ホウ素（B_2O_3）およびリン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）をそれぞれ秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料調合物を得た。１，４００℃で実施例１と同様に溶融したが、完全な溶融物を得ることができなかった。

[0109] 実施例１～２３では、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を効率的に製造することができた。また、製造されたケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物は、二次電池用正極材料、さらには二次電池として優れた特性を有することを確認した。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法は、ケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の組成制御をしやすくかつ、製造しやすいので有用である。得られたケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物は、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。

なお、２０１０年５月６日に出願された日本特許出願２０１０－１０６７

７３号の明細書、特許請求の範囲、図面およ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] Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、ＳｉおよびＢと、を含み（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、ＳｉおよびＢからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）、溶融物になったときの各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、

１５%＜A_2O＜３０%、

３５%＜ＭＯ＜５５%、

３%＜SiO_2＜５０%、

１%＜B_2O_3＜２０%、であり、

０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、

０．８＜A_2O／０．５ＭＯ＜１．２、

であ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工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$ （１）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙおよびａは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

[請求項2] Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、ＳｉおよびＢ（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、ＳｉおよびＢからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれ

る。）と、を含む原料調合物を加熱して、各原子の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、

１５%＜A_2O＜３０%、

３５%＜MO＜５５%、

３%＜SiO_2＜５０%、

１%＜B_2O_3＜２０%、であり、

０．８＜A_2O／（０．５SiO_2＋B_2O_3）＜１．２、

０．８＜A_2O／０．５MO＜１．２、

である溶融物を得る工程、

前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$ （１）

（式中、AおよびMは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙおよびａは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａおよびMの価数Ｎに依存する数である。）

[請求項3] 前記原料調合物中に含まれる原子Ａが、Ａの炭酸塩、Ａの炭酸水素塩、Ａの水酸化物、Ａのホウ酸塩、Ａの硝酸塩、Ａの塩化物、Ａの硫酸塩、Ａの酢酸塩、およびＡのシュウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種（ただし、これらの化合物は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

原子Mが、Mの酸化物、Mのオキシ水酸化物、Mの金属、Mのホウ酸塩、Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、およびMの有機塩からなる群から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_2SiO_3およびA_4SiO_4からなる群か

ら選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびにＭＳｉＯ$_3$およびＭ$_2$ＳｉＯ$_4$からなる群から選ばれるＭのケイ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれ、

Ｂが、酸化ホウ素、ホウ酸、Ａのホウ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、およびＭのホウ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれる、請求項１または２に記載のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

[請求項4] Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、Ｓｉ、ＢおよびＰと、を含み（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉ、ＢおよびＰからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）、溶融物になったときの各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、

１５%＜Ａ$_2$Ｏ＜３０%、

３５%＜ＭＯ＜５５%、

３%＜ＳｉＯ$_2$＜５０%、

１%＜Ｂ$_2$Ｏ$_3$＜２０%、

１%＜Ｐ$_2$Ｏ$_5$＜１８%、であり、

１%＜（Ｂ$_2$Ｏ$_3$＋Ｐ$_2$Ｏ$_5$）＜２５%、

０．８＜Ａ$_2$Ｏ／（０．５ＳｉＯ$_2$＋Ｂ$_2$Ｏ$_3$＋Ｐ$_2$Ｏ$_5$）＜１．２、

０．８＜Ａ$_2$Ｏ／０．５ＭＯ＜１．２

であ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工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$ （２）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙ、ａおよびｂは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７、０．０３≦ｂ≦０．６５、０．０５≦（ａ＋ｂ）≦０．９５であり、ｚはｘ、ｙ、ａ、ｂおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

[請求項5] Ｌｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ａと、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子Ｍと、Ｓｉ、ＢおよびＰ（ただし、原子Ａ、原子Ｍ、Ｓｉ、Ｂ、およびＰからなる群から選ばれる少なくとも１種は酸化物として含まれる。）と、を含む原料調合物を加熱して、各元素の含有量の酸化物換算量（単位：モル%）が、

$15\% < A_2O < 30\%$、

$35\% < MO < 55\%$、

$3\% < SiO_2 < 50\%$、

$1\% < B_2O_3 < 20\%$、

$1\% < P_2O_5 < 18\%$、であり、

$1\% < (B_2O_3 + P_2O_5) < 25\%$、

$0.8 < A_2O / (0.5SiO_2 + B_2O_3 + P_2O_5) < 1.2$、

$0.8 < A_2O / 0.5MO < 1.2$

である溶融物を得る工程、

前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

前記固化物を粉砕し粉砕物を得る工程、および、

前記粉砕物を加熱して下式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程、

を含むことを特徴とするケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$A_xM_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$ （２）

（式中、ＡおよびＭは、それぞれ前記と同じ種類の原子であり、ｘ、ｙ、ａおよびｂは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７、０．０３≦ｂ≦０．６５、０．０５≦（ａ＋ｂ）≦０．９５であり、ｚはｘ、ｙ、ａ、ｂおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

[請求項6] 前記原料調合物中に含まれる原子Ａが、Ａの炭酸塩、Ａの炭酸水素塩、Ａの水酸化物、Ａのホウ酸塩、Ａのリン酸塩およびリン酸水素塩、Ａの硝酸塩、Ａの塩化物、Ａの硫酸塩、Ａの酢酸塩、およびＡのシュウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種（ただし、これらの化合物は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

原子Ｍが、Ｍの酸化物、Ｍのオキシ水酸化物、Ｍの金属、Ｍのホウ酸塩、Ｍの塩化物、Ｍの硝酸塩、Ｍの硫酸塩、およびＭの有機塩からなる群から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_2SiO_3およびA_4SiO_4からなる群から選ばれるＡのケイ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、ならびに$MSiO_3$およびM_2SiO_4からなる群から選ばれるＭのケイ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、から選ばれる少なくとも１種として含まれ、

Ｂが、酸化ホウ素、ホウ酸、Ａのホウ酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、およびＭのホウ酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれ、

Ｐが、酸化リン、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、Ａのリン酸塩（ただし、Ａは前記と同じ種類の原子である。）、およびＭのリン酸塩（ただし、Ｍは前記と同じ種類の原子である。）、からなる群から選ばれる少なくとも１種として含まれる、請求項４または５に記載のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

[請求項7] 前記原子ＡがＬｉ、原子ＭがＦｅおよびＭｎからなる群から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－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

[請求項8] 前記式（１）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸化合物が、下式（３）で表される組成を有する化合物であり、かつ結晶粒子である、請求項１～３のいずれか一項に記載のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$$Li_x(Fe_mMn_{1-m})_ySi_{1-a}B_aO_z \quad (3)$$

（式中、ｘ、ｙ、ｚおよびａは、それぞれ前記と同じ数値であり、ｍは０≦ｍ≦１である。）

[請求項9] 前記式（３）で表される組成を有する化合物が、下式（４）で表される組成を有する化合物である、請求項８に記載のケイ酸－ホウ酸化合物の製造方法。

$$LiFe_mMn_{1-m}Si_{1-a}B_aO_z \quad (4)$$

（式中、ｚ、ａおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）

[請求項10] 前記式（２）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物が、下式（５）で表される組成を有する化合物であり、かつ結晶粒子である、請求項４～６のいずれか一項に記載のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$$Li_x(Fe_mMn_{1-m})_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z \quad (5)$$

（式中、ｘ、ｙ、ｚ、ａ、ｂおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）

[請求項11] 前記式（５）で表される組成を有する化合物が、下式（６）で表される組成を有する化合物である、請求項１０に記載のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

$$LiFe_mMn_{1-m}Si_{1-(a+b)}B_aP_bO_z \quad (6)$$

（式中、ｚ、ａ、ｂおよびｍは、それぞれ前記と同じ数値である。）

[請求項12] 前記粉砕物を得る工程において、前記固化物に、有機化合物および

炭素系導電活物質から選択される少なくとも１種の炭素源を含ませ、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%となる量である、請求項１～１１のいずれか一項に記載のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

[請求項13] 前記粉砕物を加熱してケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物を得る工程を不活性ガス中または還元ガス中で、５００℃～１，０００℃で行う、請求項１～１２のいずれか一項に記載のケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の製造方法。

[請求項14] 下式（１）で表される組成を有することを特徴とするケイ酸－ホウ酸化合物。

$A_xM_ySi_{1-a}B_aO_z$ （１）

（式中、ＡはＬｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子、ＭはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子であり、ｘ、ｙおよびａは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

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

$A_xM_ySi_{1-(a+b)}B_aP_bO_z$ （２）

（式中、ＡはＬｉ、ＮａおよびＫからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子、ＭはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群から選ばれる少なくとも１種の原子であり、ｘ、ｙ、ａおよびｂは、０．８＜ｘ＜１．２、０．８＜ｙ＜１．２、０．０５≦ａ≦０．７０、０．０３≦ｂ≦０．６５、および０．０５≦（ａ＋ｂ）≦０．９５であり、ｚは、ｘ、ｙ、ａ、ｂおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）

[請求項16] 前記ケイ酸－ホウ酸化合物の粒子が、該ケイ酸－ホウ酸化合物と導

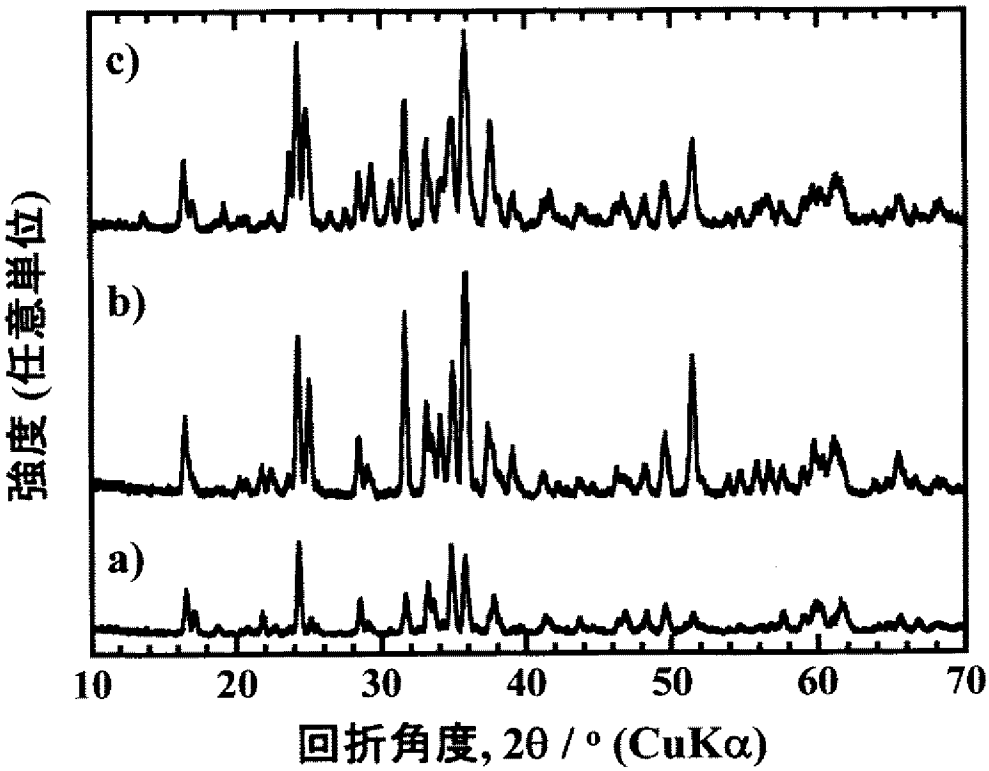
電性炭素質層との合計質量に対して、０．１～２０質量%の導電性炭素質層を、該粒子の表面または粒子間界面に含有する、請求項１４に記載のケイ酸－ホウ酸化合物。

[請求項17] 前記ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物の粒子が、該ケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物と導電性炭素質層との合計質量に対して、０．１～２０質量%の導電性炭素質層を、該粒子の表面または粒子間界面に含有する、請求項１５に記載のケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物。

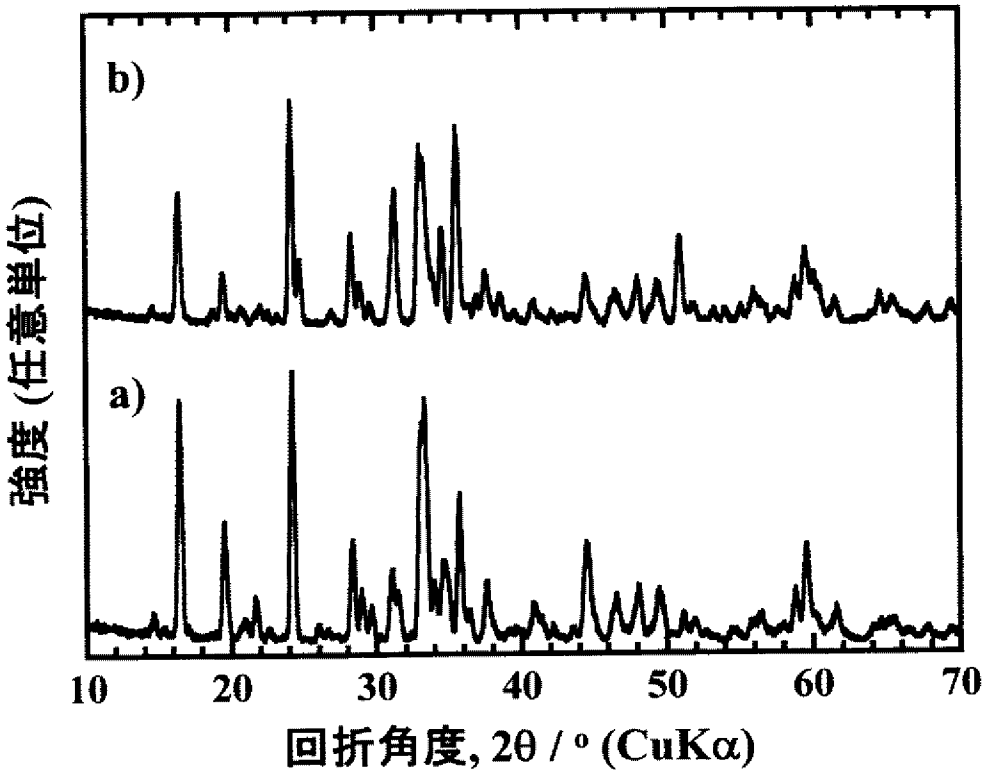
[請求項18] 請求項１～１３のいずれか一項に記載の製造方法でケイ酸－ホウ酸化合物およびケイ酸－ホウ酸－リン酸化合物からなる群から選ばれる複合酸化物を得て、次に、該複合酸化物を二次電池用正極材料として用いて、二次電池用正極を製造することを特徴とする二次電池用正極の製造方法。

[請求項19] 請求項１８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。

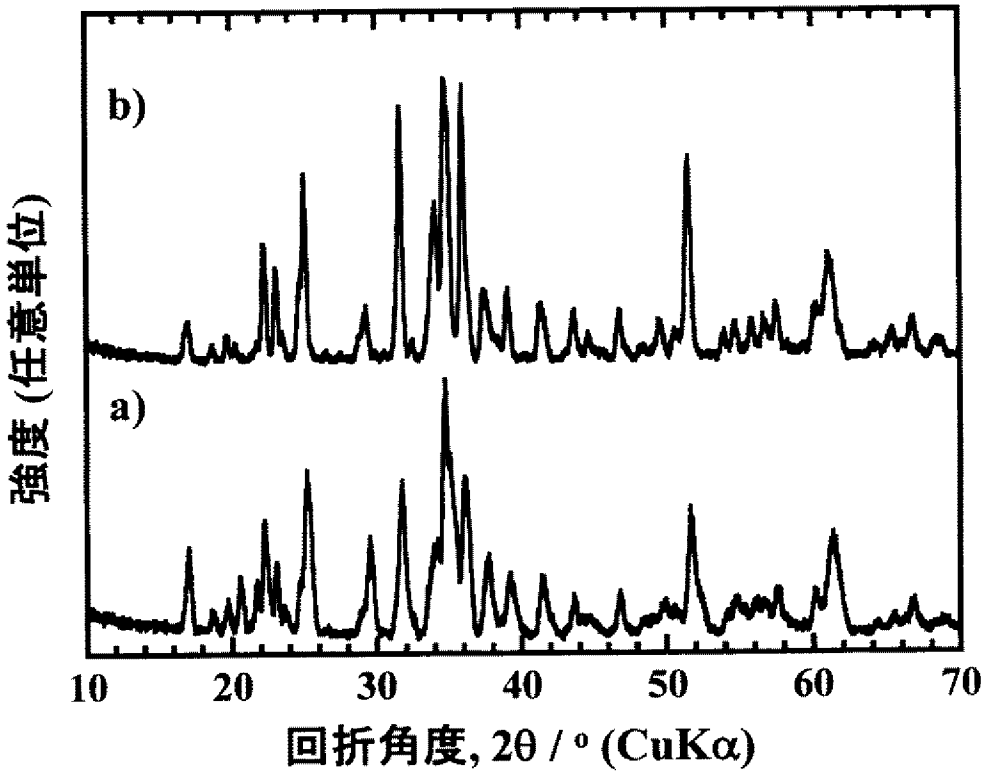
[図1]


c)
b)
a)
強度 (任意単位)
10
20
30
40
50
60
70
回折角度, 2θ / ° (CuKα)

[図2]


b)
a)
強度 (任意単位)
10
20
30
40
50
60
70
回折角度, 2θ / ° (CuKα)

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/060603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B35/12(2006.01)i, *H01M4/36*(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)
C01B35/12, H01M4/36, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-102701 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 April 1999 (13.04.1999), claims; example 24 (Family: none)	14 16 1-13,15, 17-19
X Y A	JP 2010-097845 A (NEC Tokin Corp.), 30 April 2010 (30.04.2010), claim 4; examples; table 1 (Family: none)	14 16 1-13,15, 17-19
Y	JP 2009-129587 A (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims; examples (Family: none)	16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 August, 2011 (04.08.11)	16 August, 2011 (16.08.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/060603

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 2002-033103 A (Yuasa Corp.), 31 January 2002 (31.01.2002), claims; example 3 (Family: none)	1-19
A	JP 2000-306583 A (Seiko Instruments Inc.), 02 November 2000 (02.11.2000), claim 1; example 3 & US 5620812 A & EP 696075 A2 & DE 69514437 D & DE 69514437 T	1-19
A	JP 2008-293661 A (NEC Tokin Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; examples; table 1 (Family: none)	1-19
P,X	JP 2010-257592 A (NEC Energy Devices, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims (Family: none)	14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６０６０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B35/12(2006.01)i, H01M4/36(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B35/12, H01M4/36, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

CAplus(STN)

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 A	JP 11-102701 A (三洋電機株式会社) 1999.04.13, 【特許請求の範囲】, 実施例２４（ファミリーなし）	14 16 1-13, 15, 17-19
X Y A	JP 2010-097845 A (ＮＥＣトーキン株式会社) 2010.04.30, 【請求項４】, 【実施例】, 【表１】（ファミリーなし）	14 16 1-13, 15, 17-19

☑　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	国際調査報告の発送日
０４．０８．２０１１	１６．０８．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３９４７
佐藤　哲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
Y	JP 2009-129587 A（ＡＧＣセイミケミカル株式会社） 2009.06.11, 【特許請求の範囲】,【実施例】（ファミリーなし）	16
A	JP 2002-033103 A（株式会社ユアサコーポレーション） 2002.01.31, 【特許請求の範囲】, 実施例３（ファミリーなし）	1-19
A	JP 2000-306583 A（セイコーインスツルメンツ株式会社） 2000.11.02, 【請求項１】, 実施例３ & US 5620812 A & EP 696075 A2 & DE 69514437 D & DE 69514437 T	1-19
A	JP 2008-293661 A（ＮＥＣトーキン株式会社） 2008.12.04, 【特許請求の範囲】,【実施例】,【表１】 （ファミリーなし）	1-19
P,X	JP 2010-257592 A（ＮＥＣエナジーデバイス株式会社） 2010.11.11, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	14