

(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5月24日(24.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/067249 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/26 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 35/12 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076731
- (22) 国際出願日: 2011年11月18日(18.11.2011)
- (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 2010-259360 2010年11月19日(19.11.2010) 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).

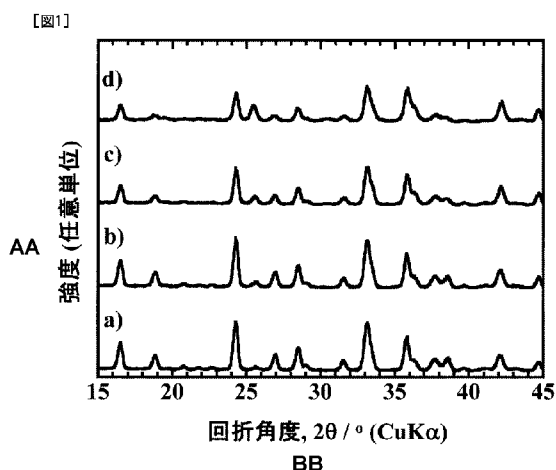
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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: SILICATE COMPOUND, SECONDARY-BATTERY POSITIVE ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: ケイ酸化合物、二次電池用正極、二次電池、およびそれらの製造方法



AA Strength (arbitrary units)
BB Diffraction angle

(57) Abstract: A silicate-compound manufacturing method providing improved control of composition and grain size. In said method, which is a method for manufacturing a silicate compound having a composition represented by formula (B), said silicate compound is manufactured by performing the following steps in order: a step wherein a melt is obtained by heating a feedstock mixture, obtained by controlling a feedstock containing atomic A, atomic M, silicon, and D such that the molar proportions of said atomic A, atomic M, silicon, and D equal the molar proportions indicated by formula (B); a cooling step wherein a solidified material is obtained by cooling the aforementioned melt; a pulverization step wherein a pulverized material is obtained by pulverizing said solidified material; and a heating step wherein the abovementioned silicate compound is obtained by heating said pulverized material. (B) $A_eM_bSi_xD_{1-x}O_{f2}$ (In the formula, A represents at least one element selected from a group comprising lithium, sodium, and potassium; M represents at least one element selected from a group comprising iron, manganese, cobalt, and nickel; D represents either aluminum or aluminum and boron; e satisfies $0.8 < e < 2.4$; b satisfies $0.7 \leq b \leq 1.3$; x satisfies $0.3 \leq x < 1$; and $f2$ represents a number that depends on e , b , x , and the valence (N) of M.)

(57) 要約:

[続葉有]



組成や粒径の制御性を高めたケイ酸化合物の製造方法を提供する。 下式 (B) で表される組成を有するケイ酸化合物の製造方法であって、 $A_e M_b Si_x D_{1-x} O_{f/2}$ (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およびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、DはAl、または、AlおよびBである。eは $0.8 < e < 2.4$ であり、bは $0.7 \leq b \leq 1.3$ であり、xは $0.3 \leq x < 1$ であり、f/2はe、b、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、およびDを含む原料を、元素A、元素M、Si、およびD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製造方法により、ケイ酸化合物を製造する。

明 細 書

発明の名称：

ケイ酸化合物、二次電池用正極、二次電池、およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ケイ酸化合物、二次電池用正極、二次電池、およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、世界的なCO₂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が、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。そして、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、オリビン型の正極材料が注目されている。

[0003] 二次電池の正極の候補材料として、単位式中に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(Li₂FeSiO₄)が提案されている(非特許文献1参照)。

[0004] 特許文献1には、単位式中にk個のLiを含み、かつ[SiO₄]、[SO₄]、[PO₄]、[GeO₄]、[VO₄]、[AlO₄]、[BO₄]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

[0005] 特許文献1：特開2001-266882号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：A. Nyten et al., Electrochem

istry Communications, 7, 156-160 (2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 非特許文献1に記載された $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ は、固相反応により製造されるため、製造工程が複雑で、製造コストがかさむ。
- [0008] 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 $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_4$ であり、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。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、単位質量当たりの高容量化が可能なケイ酸化合物、より具体的にはケイ酸-アルミン酸化合物およびケイ酸-ホウ酸-アルミン酸化合物の、組成および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を製造する方法をも提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明は、以下の[1]～[17]の発明である。
- [1] 下式(B)で表される組成を有するケイ酸化合物の製造方法であって、
- $$\text{A}_e\text{M}_b\text{Si}_x\text{D}_{1-x}\text{O}_{f2} \quad (\text{B})$$
- (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およびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、DはAl、または、AlおよびBである。eは $0.8 < e < 2.4$ であり、bは $0.7 \leq b \leq 1.3$ であり、xは $0.3 \leq x < 1$ であり、f2はe、b、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、およびDを含む原料を、元素A、元素M、Si、お

よびD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下式（B）で表される組成を有するケイ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。

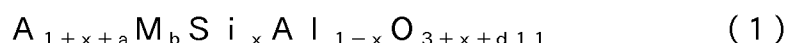


（式中、AはLi、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、MはFe、Mn、CoおよびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、DはAl、または、AlおよびBであり、eは0.8<e<2.4である。bは0.7≦b≦1.3であり、xは0.3≦x<1であり、f1はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数であり、加熱工程後にf2となる数である。）



（式中、A、M、D、e、b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、f2はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数である。）xは0.3<x<1であってもよい。

〔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化合物が、下式（2）で表される組成を有するケイ酸－アルミン酸化合物である、〔2〕のケイ酸化合物の製造方法。



$$A_{1+x+a} M_b Si_x Al_{1-x} O_{3+x+d12} \quad (2)$$

(式中、A、M、xおよびbは前記と同じ意味を示し、aは $-0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、d11はa、b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a、bおよびMの価数Nに依存する数である。ただし、式(1)と式(2)において、a、b、およびxは独立した値を示す。)

[4] 前記溶融工程が、

元素Aを含む化合物が、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のアルミン酸塩、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。)として含まれ、

元素Mを含む化合物が、Mの酸化物、Mの水酸化物、Mのオキシ水酸化物、Mのケイ酸塩、Mのアルミン酸塩、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を含む化合物が、酸化ケイ素、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、アルミノケイ酸塩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、

Alを含む化合物が、酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記式(1)で表される組成を有する溶融物を得る工程である、[3]のケイ酸化合物の製造方法。

[5] 前記式(A)で表される組成を有する溶融物が、下式(3)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化合物が、下式(4)で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物である、[2]のケイ酸化合物の製造方法。

$$A_{1+x+a} M_b S i_x (B_c A l_{1-c})_{1-x} O_{3+x+d_{21}} \quad (3)$$

$$A_{1+x+a} M_b S i_x (B_c A l_{1-c})_{1-x} O_{3+x+d_{22}} \quad (4)$$

(式中、A、M、xおよびbは前記と同じ意味を示し、aは $-0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、cは $0 < c < 1$ であり、 d_{21} はa、bおよびMの価数Nに依存する数であり、加熱工程後に d_{22} となる数であり、 d_{22} はa、bおよびMの価数Nに依存する数である。ただし、式(3)と式(4)において、a、b、c、およびxは独立した値を示す。)

[6] 前記溶融工程が、

元素Aを含む化合物が、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のホウ酸塩、Aのアルミン酸塩、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。)として含まれ、

元素Mを含む化合物が、Mの酸化物、Mの水酸化物、Mのオキシ水酸化物、Mのケイ酸塩、Mのホウ酸塩、Mのアルミン酸塩、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を含む化合物が、酸化ケイ素、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、ボロケイ酸塩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、

Bを含む化合物が、酸化ホウ素、ホウ酸、Aのホウ酸塩、Mのホウ酸塩、ボロケイ酸塩およびホウ酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

Alを含む化合物が、酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、ホウ酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

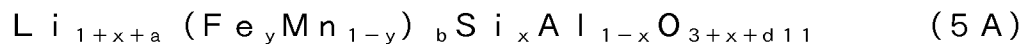
原料調合物を加熱して、前記式(3)で表される組成を有する溶融物を得る

工程である、[5]のケイ酸化合物の製造方法。

[7] 前記元素AがLiである、[1]～[6]のケイ酸化合物の製造方法。

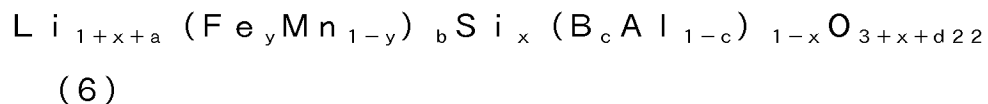
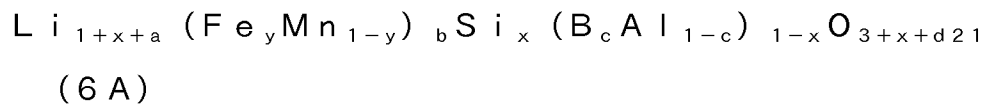
[8] 前記元素MがFeおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である、[1]～[7]のケイ酸化合物の製造方法。

[9] 前記式(1)で表される組成を有する溶融物が、下式(5A)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－アルミン酸化合物が、下式(5)で表される組成を有するオリビン型結晶粒子を含む化合物である、[3]のケイ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(5A)と式(5)において、a、b、x、およびyは独立した値を示す。)

[10] 前記式(3)で表される組成を有する溶融物が、下式(6A)で表される組成を有する溶融物であり、前記式(4)で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物が、下式(6)で表される組成を有するオリビン型結晶粒子を含む化合物である、[5]のケイ酸化合物の製造方法。



(式中、a、b、c、d21、d22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(6A)と式(6)において、a、b、c、x、およびyは独立した値を示す。)

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

[12] 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

からなる群より選択される少なくとも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）の割合が、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〕～〔１１〕のケイ酸化合物の製造方法。

[0011] 〔１３〕前記加熱工程を５００～１，０００℃に加熱することにより行う、〔１〕～〔１２〕のケイ酸化合物の製造方法。

〔１４〕〔１〕～〔１３〕の製造方法によってケイ酸化合物を得て、次に該ケイ酸化合物を二次電池用正極材料に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。

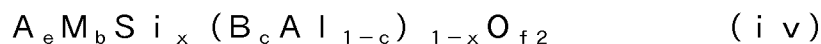
〔１５〕〔１４〕の製造方法で二次電池用正極を得て、次に、該二次電池用正極を用いて二次電池を製造することを特徴とする二次電池の製造方法。

〔１６〕下式（ｉｉ）で表される組成を有することを特徴とする、ケイ酸－アルミン酸化合物。



（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種の元素であり、ＭはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。ｅは０．８＜ｅ＜２．４であり、ｂは０．７≦ｂ≦１．３であり、ｘは０．３≦ｘ＜１であり、ｆ２はｅ、ｂ、ｘおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）ｘは０．３＜ｘ＜１であってもよい。

〔１７〕下式（ｉｖ）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－アルミン酸化合物。



（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種の元素であり、ＭはＦｅ、Ｍｎ、ＣｏおよびＮｉからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。ｅは０．８＜ｅ＜２．４であり、ｂは０．７≦ｂ≦１．３であり、ｘは０．３≦ｘ＜１であり、ｃは０＜ｃ＜１であり、ｆ２はｅ、ｂ、ｘおよびＭの価数Ｎに依存する数である。）ｘは０．３＜ｘ＜１であってもよい。

発明の効果

[0012] 本発明の製造方法は、ケイ酸化合物の組成、粒径およびこれらの均一性を制御しやすいため、電極材料として有用であり、種々の組成を有するケイ酸化合物を効率的に製造できる。本発明のケイ酸化合物を用いることにより、特性や信頼性に優れる二次電池用正極材料、および二次電池が製造できる。さらに、本発明は、ケイ酸化合物を提供する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1、2、3、および4で製造したケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物のX線回折パターンを示す図である。

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

[図3]実施例14、15、16、および19で製造したケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物のX線回折パターンを示す図である。

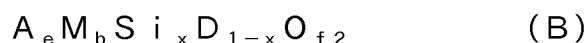
[図4]実施例31、32、33、および34で製造したケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] <ケイ酸化合物の製造方法>

本発明のケイ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。本発明の製造方法においては、（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。

溶融工程（Ⅰ）：下式（B）で表される組成を有するケイ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およびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、DはAl、または、AlおよびBである。eは0

、 $8 < e < 2.4$ であり、 b は $0.7 \leq b \leq 1.3$ であり、 x は $0.3 \leq x < 1$ であり、 f は e 、 b 、 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 、および D を含む原料を、元素 A 、元素 M 、 Si 、および D 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 (I I) : 前記溶融物を冷却し固化物を得る工程、

粉碎工程 (I I I) : 前記固化物を粉碎し粉碎物を得る工程、および

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

前記 D は、 Al (アルミニウム)、または、 Al および B (ホウ素) である。本明細書においては、 D が Al である場合に得られる式 (B) の化合物をケイ酸-アルミン酸化合物、 D が Al および B である場合に得られる式 (B) の化合物をケイ酸-ホウ酸-アルミン酸化合物という。

以下、各工程について具体的に説明する。

[0015] [溶融工程 (I)]

本発明のケイ酸化合物の製造方法における溶融工程 (I) は、下式 (A) で表される組成を有する溶融物を得る工程である。



(式中の記号は前記と同じ意味を示す。)

[0016] 溶融工程 (I) においては、元素源 (元素 A 、元素 M 、 Si 、および D) を含む原料を、式 (A) で表される組成となるように調整してなる原料調合物をまず準備するのが好ましい。ケイ酸-アルミン酸化合物を製造する際には、元素源として、元素 A 、元素 M 、 Si 、および Al を、ケイ酸-ホウ酸-アルミン酸化合物を製造する際には、元素源として、元素 A 、元素 M 、 Si 、 B 、および Al を含む原料を用いる。

[0017] 式 (A) の 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。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

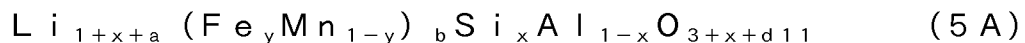
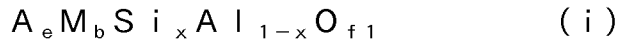
含むケイ酸化合物は、二次電池の単位体積（質量）当たりの容量を高くする。

[0018] 式（A）の元素Mは、Fe、Mn、CoおよびNi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の範囲である。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、およびNiの場合は+2または+4が好ましい。また、該価数Nは、溶融工程（I）が単純化するために、+2であることがより好ましい。

[0019] 式（A）において、 e は $0.8 < e < 2.4$ 、 b は $0.7 \leq b \leq 1.3$ の範囲である。原料調合物における e 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。 e は $1.2 \leq e \leq 2$ であるのが好ましい。また、 x を $0.3 \leq x < 1$ にすることによって、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1molを超えるAを引き抜く反応）を起こす化合物を製造することができ、二次電池の理論電気容量を高めることができる。 x は $0.3 < x < 1$ であってもよい。 x は $0.5 \leq x < 1$ が好ましく、 $0.7 \leq x < 1$ がより好ましい。

[0020] 式（A）中の f_1 の値は、 e 、 b 、および x の価数Nに依存する数である。式中の元素の価数は、後の粉碎工程（III）および／または加熱工程（IV）で変化することから、加熱工程（IV）後に f_2 となる値に f_1 を調節する。例えば、加熱工程（IV）で成分の酸化還元、揮発等により f_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。本発明の製造方法においては、 f_1 の値を、後述する生成物の f_2 に対して、 $0.9 \sim 1.2$ 倍の値としておくのが好ましい。

[0021] 式 (A) において、D が Al である場合の組成を有する前記溶融物は下式 (i) で表される組成を有するケイ酸-アルミン酸化合物であり、下式 (1) で表される組成を有する化合物が好ましく、特に下式 (5A) で表される組成を有する化合物が好ましい。



[0022] 式 (i) 中の e、b、x および f1 は、式 (A) 中のそれと同じ意味を示す。式 (1) 中の記号は前記と同じ意味を示す。式 (5A) 中の記号は前記と同じ意味を示す。

式 (1) および式 (5A) で表される組成を有する化合物を製造する場合には、溶融物における a および b を $-0.1 \leq a \leq 0.4$ および $0.7 \leq b \leq 1.3$ にすることによって、目的とする組成を有するケイ酸-アルミ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。また、x を該範囲にすることによって、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 mol を超える A を引き抜く反応）を起こすケイ酸-アルミン酸化合物を製造することができ、二次電池の理論電気容量を高めることができる。

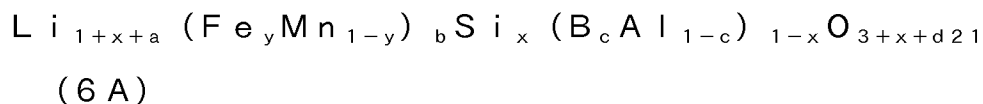
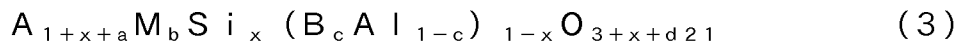
[0023] 式 (1) および式 (5A) 中の a および b は、多電子型の反応をより容易に起こさせうることから $-0.1 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq b \leq 1.3$ にすることがより好ましい。また、 $0 \leq a \leq 0.3$ 、 $1 \leq b \leq 1.3$ にすると、充放電によるケイ酸化合物の構造変化が生じない範囲内で、理論電気容量を高める効果が高い利点がある。

[0024] 式 (i) 中の f1 の値は、e、b、x および M の価数 N に依存する数であり、また式 (1) および式 (5A) 中の d11 の値は、a、b 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、後の粉碎工程 (III) および／または加熱工程 (IV) で変化することから、加熱工程 (IV) 後に f2 となる値に f1 を調節し、または加熱工程 (IV) 後に d12 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 f_1 や d_{11} 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。本発明の製造方法においては、 f_1 および d_{11} の値を、それぞれ、後述する生成物の f_2 および d_{12} に対して、 $0.9 \sim 1.2$ 倍の値としておくのが好ましい。

[0025] 式（5 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。

[0026] 式（A）において、 D が Al および B である場合の組成を有する前記溶融物は、下式（i i i）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物であり、下式（3）で表される組成を有する化合物が好ましく、特に下式（6 A）で表される組成を有する化合物が好ましい。



[0027] 式（i i i）中の e 、 b 、 x および f_1 は、式（A）中のそれと同じ意味を示す。式（3）中の記号は前記と同じ意味を示す。式（6 A）中の記号は前記と同じ意味を示す。

式（3）および式（6 A）中の a 、 b の好ましい範囲は、式（1）における a 、 b の好ましい範囲と同様である。 c は $0 < c < 1$ が好ましい。

[0028] 式（i i i）中の f_1 の値は、 e 、 b 、 x および M の価数 N に依存する数であり、また式（3）および式（6 A）中の d_{21} の値は、 a 、 b 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、後の粉碎工程（I I I）および／または加熱工程（I V）で変化しうることから、加熱工程（I V）後に f_2 となる値に f_1 を調節し、または加熱工程（I V）後に d_{22} となる値に d_{21} 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 f_1 や d_{21} 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。本発明の製造方法においては、 f_1 および d_{21} の値を、それぞれ、後述する生成物の f_2 および d_{22} の値に対して、 $0.9 \sim 1.2$ 倍の値としておくのが好ましい。

[0029] 式(6A)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。

[0030] 本発明においては、原料調合物の組成を特定の範囲にすることによって溶融工程(I)における溶融を容易にすることができる。

[0031] (原料調合物：元素Aを含む化合物)

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)、Aの炭酸水素塩($AHCO_3$)、Aの水酸化物($A(OH)$)、Aのケイ酸塩($A_2O \cdot 2SiO_2$ 、 $A_2O \cdot SiO_2$ 、 $2A_2O \cdot SiO_2$ 等)、Aのホウ酸塩($A_2O \cdot B_2O_3$ 、 $A_2O \cdot 2B_2O_3$ 、 $A_2O \cdot 4B_2O_3$ 等)、Aのアルミン酸塩($AAIO_2$ 等)、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)およびシュウ酸塩($(COOA)_2$)等の有機酸塩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AはLiが好ましい。さらに、これらの化合物は水和物であってもよい。これらのうち、Aの炭酸塩や炭酸水素塩は安価であり、また取扱いが容易であるのでより好ましい。

[0032] (原料調合物：元素Mを含む化合物)

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 等)、Mの水酸化物($M(OH)_2$ 、 $M(OH)_3$)、Mのオキシ水酸化物($MO(OH)$)、Mのケイ酸塩($MSiO_3$ 、 M_2SiO_4 等)、Mのホウ酸塩(MB_2O_3 、 $M_2B_2O_5$ 等)、Mのアルミン酸塩($MO \cdot Al_2O_3$ 等)、金属M、Mの塩化物(MCl_2 、 MCl_3)、Mの硝酸塩($M(NO_3)_2$ 、 $M(NO_3)_3$)、Mの硫酸塩(MSO_4 、 $M_2(SO_4)_3$)、Mの酢酸塩($M(CH_3COO)_2$)およびシュウ酸塩($M(COO)_2$)等の有機酸塩

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Mを含む化合物としては、入手のしやすさやコストから、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、および NiO 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 および Mn である場合には、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 および MnO_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 および MnO_2 は1種のみを用いても、2種以上を用いてもよい。

[0033] (原料調合物：Si (ケイ素) を含む化合物)

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)、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、ボロケイ酸塩 (例えば $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ($0.5 < n < 20$)) であり、 A_2O 、 MO を含んでもよい。)、アルミノケイ酸塩 (例えば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ($0.5 < n < 20$)) であり、 A_2O 、 MO を含んでもよい。)、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) 等からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。なかでも、酸化ケイ素が安価であるのでより好ましい。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。

[0034] (原料調合物：B (ホウ素) を含む化合物)

原料調合物における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、Mのホウ酸塩、ボロケイ酸塩、およびホウ酸アルミニウム等からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、酸化ホウ素およびホウ酸からなる群より選ばれる少なくとも1種が安価であるため特に好ましい。

[0035] (原料調合物：Al (アルミニウム) を含む化合物)

原料調合物におけるAlを含む化合物としては、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、オキシ水酸化アルミニウム ($\text{AlO}(\text{OH})$)、オキシ水酸化アルミニウム塩を含む)、Aのアルミン酸塩、Mのアルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、ホウ酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウム等からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。なかでも

、酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよびアルミノケイ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも１種が安価であるため特に好ましい。

[0036] (原料調合物の好適な組み合わせ)

ケイ酸－アルミン酸化合物の製造に用いる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；酸化アルミニウムまたはオキシ水酸化アルミニウム；の組み合わせが好ましい。

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 および MnO_2 からなる群より選ばれる１種以上の化合物； SiO_2 ； Al_2O_3 ；の組み合わせが特に好ましい。

[0037] ケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物の製造方法に用いる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；酸化ホウ素またはホウ酸；酸化アルミニウムまたはオキシ水酸化アルミニウム；の組み合わせが好ましい。

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 および MnO_2 からなる群より選ばれる１種以上の化合物； SiO_2 ； B_2O_3 ； Al_2O_3 ；の組み合わせが特に好ましい。

[0038] 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、該原料調合物中に、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、B等）を存在させた場合には、得られる溶融物の組成は原料調合物の組成と相違する場合がある。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、原料調合物の組成を適宜変更するのが好ましい。

[0039] 原料調合物に含ませる各原料の純度は特に限定されない。反応性や二次電池用正極材料の特性等を考慮すると、水和水を除く純度が99質量%以上であることが好ましい。

[0040] (溶融工程（I）の実施条件)

溶融工程（I）は、前記の原料調合物を加熱して溶融させることにより実施するのが好ましい。溶融を行う前には、各原料、または、原料調合物を、

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、乾式または湿式で粉碎および／または混合することが好ましい。原料調合物中の各原料の粒度は、混合操作、原料調合物の溶融容器への充填操作、原料調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。

[0041] 次に、原料調合物は容器等に入れ、加熱炉を用いて加熱し、溶融することが好ましい。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。耐火物系練瓦、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。

[0042] 溶融工程（I）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、減圧（ $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下）のいずれであってもよい。溶融の条件は還元条件が好ましい。酸化条件であってもよい。酸化条件で溶融した場合には、加熱工程（IV）において還元（例えば M^{3+} から M^{2+} への変化）を行うのが好ましい。

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、還元性を有する気体を添加し、実質に酸素を含まない気体をいう。還元性を有する気体としては、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気体の量は、全気体体積中に含まれる還元性を有する気体の量が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。不活性ガス中の酸素の含有量は、全気体体積中に1体積%以下が好ましく、0.1体積

%以下が特に好ましい。

[0043] 溶融工程（Ⅰ）における加熱温度は、1, 300～1, 600℃が好ましく、1, 400～1, 550℃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、加熱温度が上記範囲の上限値以下であると原料の揮発がしにくくなる。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。該時間に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、加熱温度より低い温度で溶融物を清澄させてもよい。さらに、溶融工程（Ⅰ）で得た溶融物は、次の冷却工程（Ⅱ）に悪影響を与えない限り、該冷却工程（Ⅱ）前に他の工程を行ってもよい。

[0044] [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、化合物の組成および粒度を制御しやすくなる。さらに、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。

固化物が結晶化物を含む場合、後工程の加熱工程（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質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。

[0045] 冷却工程（Ⅱ）は、空气中、不活性ガス中、または還元ガス中で冷却する方法により実施するのが、設備が簡単であることから好ましい。溶融物の

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と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は -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。溶融物の冷却速度は 1000 ℃から 50 ℃までの冷却速度を -10^3 ℃/秒 $\sim -10^{10}$ ℃/秒とすることが特に好ましい。

[0046] 他の冷却工程（ⅠⅠ）の実施方法としては、高速で回転する双ローラの間
に溶融物を滴下してフレーク状の固化物を得る方法、回転する単ローラに溶
融物を滴下してフレーク状もしくは板状の固化物を掃引して得る方法、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塊状の固化物を得る方
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より好ましい。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。

[0047] 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、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
方法と同様の問題があり、また高コストである。

[0048] 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。
フレーク状の固化物としては、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。フレーク状の固化物としての、平均厚さに垂直
の面の平均直径は、特に限定されない。繊維状の固化物としては、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、次工程の粉碎工程（ⅠⅠⅠ）の手間を軽減する
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。また、平均直径

は、顕微鏡観察により測定することもできる。

冷却工程（ⅠⅠ）で得た固化物は、次の粉砕工程（ⅠⅠⅠ）に悪影響を与えない限り、該粉砕工程（ⅠⅠⅠ）前に他の工程を行ってもよい。

[0049] [粉砕工程（ⅠⅠⅠ）]

粉砕工程（ⅠⅠⅠ）は、冷却工程（ⅠⅠ）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、粉砕がしやすい利点がある。また、粉砕に使用する装置に負担をかけずに粉砕ができ、かつ粒径の制御がしやすい利点がある。一方、従来の固相反応は、加熱工程（ⅠⅤ）の後で粉砕を行うが、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）の前に粉砕し、生じた残留応力は、後工程の加熱工程（ⅠⅤ）で低減または除去する方法を採用する。

[0050] 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。粉砕工程（ⅠⅠⅠ）の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、特に粉砕物の質量に占める固形分の質量の割合が30%以上の場合、分散媒を含んだ粉砕物のままで加熱工程（ⅠⅤ）を行ってもよい。

[0051] 本発明におけるケイ酸化合物は絶縁物質であることから、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には、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。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。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好ましい。粉碎物の平均粒径を前記範囲とすることにより、粉碎工程（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。

[0052] 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。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種の炭素源の量は、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％となる量が好ましく、２～１０質量％となる量が特に好ましい。炭素量を上記範囲とすることにより、二次電池用正極材料としての導電性を十分に高めることができる。

固化物に含ませた有機化合物および／または炭素粉末は、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。また、有機化合物は、加熱工程（ⅠⅤ）で熱分解されて炭化物となり、炭素粉末は、加熱工程（ⅠⅤ）後に残り、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。

[0053] 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、セルロース類、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。

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。

[0054] 粉砕工程（ⅠⅠⅠ）において、固化物に有機化合物や炭素粉末を含ませて粉砕した場合には、加熱工程（ⅠⅤ）後に、導電材を混合する工程を省略できる利点がある。また、有機化合物や炭素粉末は、固化物の粒成長を抑制しうる。固化物に有機化合物を含ませる場合の粉砕工程（ⅠⅠⅠ）には、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。固化物に炭素粉末を含ませる場合の粉砕工程（ⅠⅠⅠ）には、乾式が好ましい。

さらに、粉砕工程（ⅠⅠⅠ）で得た粉砕物は、次の加熱工程（ⅠⅤ）に悪影響を与えない限り、該加熱工程（ⅠⅤ）前に他の工程を行ってもよい。

[0055] [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する工程である。加熱工程（ⅠⅤ）では、下式（B）で表される組成を有するケイ酸化合物を得る。



（式中の記号は前記と同じ意味を示すが、式（A）における値とは独立した値を示す。）

[0056] 式（B）の $f2$ の値は、一般には $f2 = 0.5(e + bN + x + 3)$ で表される。 $f2$ は $3 \leq f2 \leq 5$ が好ましく、 $3 \leq f2 \leq 4$ が特に好ましい。式（B）における e 、 b 、 x の好ましい範囲は、式（A）におけるのと同じである。

[0057] 式（A）で表される組成を有する化合物として、DがAlである式（i）で表される組成を有する溶融物を使っ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素化合物として、下式（ii）で表される組成を有するケイ酸－アルミン酸化合物が得られる。

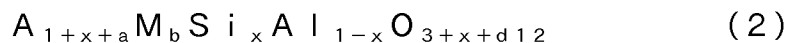


(式中、A、M、e、bおよびxは前記と同じ意味を示すが、式(i)における値とは独立した値を示す。f₂はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数である。)

式(i i)におけるe、bおよびxの好ましい範囲は、式(i)における好ましい範囲と同じである。

元素AがLi、元素MがFeのみ、またはFeおよびMn、eが0.8 < e < 2.4、bが0.7 ≤ b ≤ 1.3、xが0.3 ≤ x < 1、f₂が3 ≤ f₂ ≤ 5である化合物が特に好ましい。xは0.3 < x < 1であってもよい。

[0058] 特に式(i)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(1)で表される組成を有する溶融物を使って本発明の製造方法を実施した場合には、式(i i)で表される組成を有するケイ素化合物として、下式(2)で表される組成を有するケイ酸-アルミン酸化合物が得られる。



(式中、A、M、a、bおよびxは前記と同じ意味を示すが、式(1)における値とは独立した値を示す。d/2はa、bおよびMの価数Nに依存する数である。)

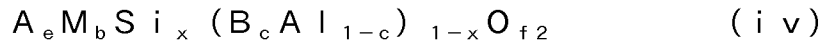
[0059] 式(2)におけるa、bおよびxの好ましい範囲は、式(1)における好ましい範囲と同じである。

式(i i)のf₂の値は、一般にはf₂ = 0.5(e + bN + x + 3)で表される。f₂は3 ≤ f₂ ≤ 5が好ましく、3 ≤ f₂ ≤ 4が特に好ましい。

式(2)のd/2の値は、例えばa = 0、b = 1、およびN = +2であればd/2 = 0であり、一般にはd/2 = 0.5(a + bN - 2)で表される。d/2は-0.2 ≤ d/2 ≤ 1.2が好ましく、0 ≤ d/2 ≤ 0.5が特に好ましい。Nの価数は、+2であるのが好ましい。

[0060] 式(A)で表される組成を有する化合物として、DがAlおよびBである式(i i i)で表される組成を有する溶融物を使っ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素化合物として、下式(i v)で表される組成を有するケイ酸-ホウ酸-アルミン酸化合物が得

られる。



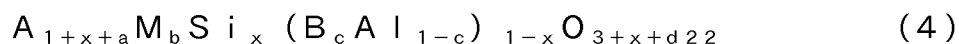
(式中、A、M、e、b、cおよびxは前記と同じ意味を示すが、式(i i i)における値とは独立した値を示す。f 2はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数である。)

式(i v)におけるe、b、xおよびcの好ましい範囲は、式(i i i)における好ましい範囲と同じである。

元素AがLi、元素MがFeのみ、またはFeおよびMn、eが0.8 < e < 2.4、bが0.7 ≤ b ≤ 1.3、xが0.3 ≤ x < 1、cが0 < c < 1、f 2が3 ≤ f 2 ≤ 5である化合物が特に好ましい。xは0.3 < x < 1であってもよい。

[0061] 特に式(i i i)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

(3)で表される組成を有する溶融物を使っ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素化合物として、下式(4)で表される組成を有するケイ酸-ホウ酸-アルミン酸化合物が得られる。



(式中、A、M、a、b、cおよびxは前記と同じ意味を示すが、式(3)における値とは独立した値を示す。d 2 2はa、bおよびMの価数Nに依存する数である。)

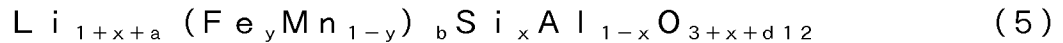
[0062] 式(4)におけるa、b、xおよびcの好ましい範囲は、式(3)における好ましい範囲と同じである。

式(i v)のf 2の値は、一般にはf 2 = 0.5(e + bN + x + 3)で表される。f 2は3 ≤ f 2 ≤ 5が好ましく、3 ≤ f 2 ≤ 4が特に好ましい。

式(4)のd 2 2の値は、例えばa = 0、b = 1、およびN = +2であればd 2 2 = 0であり、一般にはd 2 2 = 0.5(a + bN - 2)で表される。d 2 2は-0.2 ≤ d 2 2 ≤ 1.2が好ましく、0 ≤ d 2 2 ≤ 0.5が特に好ましい。Nの価数は、+2であるのが好ましい。

式(2)において、DがAlである場合の組成を有するケイ素化合物とし

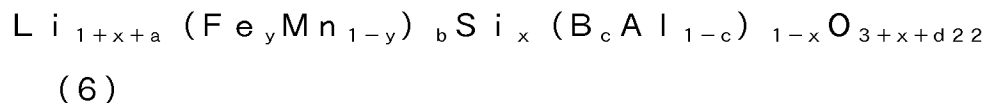
ては、特に下式（５）で表される組成を有する化合物が好ましい。



（式中、 a 、 b 、 $d12$ 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。）

式（５）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。

式（４）において、 D が Al および B である場合の組成を有するケイ素化合物としては、特に下式（６）で表される組成を有する化合物が好ましい。



（式中、 a 、 b 、 c 、 $d22$ 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。）

式（６）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。

[0063] 加熱工程（ⅠⅤ）の生成物は結晶粒子が好ましく、さらにオリビン型の結晶粒子がより好ましい。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ことから、組成、粒径およびその分布の制御が容易である。

[0064] さらに、粉碎工程（ⅠⅠⅠ）で有機化合物および／または炭素粉末を固化物に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。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しうる。

[0065] 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、結晶を生成しやすい。加熱温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以下であると、粉碎物の融解を防ぐことができる。加熱温度は 600

～900℃がより好ましい。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、好ましくはオリビン型の結晶粒子が得られやすくなる。

粉碎工程（ⅠⅠⅠ）を湿式で行った場合には、分散媒を含むまま加熱工程（ⅠⅤ）を行った場合、加熱工程（ⅠⅤ）は分散媒を除く工程になりうる。

[0066] 加熱工程（ⅠⅤ）における加熱は、一気に温度を上げた後に一定温度で保持してもよいし、また多段階に温度を変化させて行ってもよい。加熱温度が高くなると、生成する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ことが好ましい。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、電気、石油、ガス等をエネルギー源とする、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ことが好ましい。

[0067] 加熱工程（ⅠⅤ）は、溶融工程（Ⅰ）における加熱と同様に、空气中、不活性ガス中または還元ガス中で実施でき、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。不活性ガス中および還元ガス中の条件は、溶融工程（Ⅰ）における条件と同じである。加熱工程（ⅠⅤ）は不活性ガス中や還元ガス中を減圧（ $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下）して実施してもよい。また、加熱炉内に、還元剤（例えばグラファイト）と粉碎物とを入れた容器を装填して加熱を実施した場合には、粉碎物中の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。

[0068] 本発明において、加熱工程（ⅠⅤ）の後は、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、冷却は、放置して常温まで冷却させてもよい。冷却は、放置して常温まで冷却させるのが好ましい。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。

[0069] <ケイ酸化合物>

本発明の製造方法により得られるケイ酸化合物は、二次電池用正極材料として有用な新規化合物である。

[0070] 特に、式（２）で表される組成を有するケイ酸－アルミン酸化合物、および式（４）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物は、元素Aの原子数が１．２以上であるため、多電子型になり、二次電池用正極に用いたときに単位質量当たりの容量が大きくなる。

[0071] すなわち、式（２）で表される組成を有するケイ酸－アルミン酸化合物は、元素AがLiの場合、単位（ $[SiO_4] + [AlO_4]$ ）四面体に対し１個超２個以下のLiを含む構造を有する化合物であるため、Liの原子数を１．２以上にできる。さらに本発明の製造方法によれば、 $[SiO_4]$ 四面体、 $[AlO_4]$ 四面体および $[LiO_4]$ 四面体が均一に分布するケイ酸－アルミン酸化合物を得ることができる。

[0072] 式（４）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物は、元素AがLiの場合、単位（ $[SiO_4] + [BO_4] + [AlO_4]$ ）四面体に対し１個超２個以下のLiを含む構造を有する化合物であるため、Liの原子数を１．２以上にできる。さらに本発明の製造方法によれば $[SiO_4]$ 四面体と、 $[BO_4]$ 四面体、 $[AlO_4]$ 四面体および $[LiO_4]$ 四面体が均一に分布するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物を得ることができる。

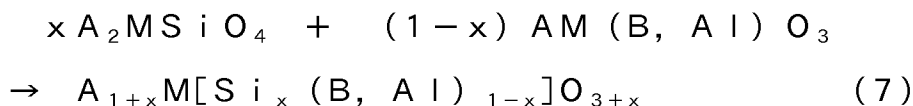
[0073] 本発明におけるケイ酸化合物は、オリビン型結晶粒子を含むものであることが好ましい。該結晶粒子としては、一次粒子および二次粒子の双方を含む。生成物中に二次粒子が存在する場合、一次粒子が破壊されない程度の範囲で解砕および粉碎してもよい。

[0074] 本発明の製造方法で製造されるケイ酸化合物は、オリビン型結晶粒子を含むことが好ましく、オリビン型結晶粒子であることが好ましい。オリビン型結晶粒子は、多電子型の理論電気容量を発揮する材料である。

[0075] 本発明の製造方法において、固化物に、有機化合物および／または炭素粉末を含ませた場合には、ケイ酸化合物の表面に、有機化合物や炭素粉末に由

来する炭素を導電材として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化合物は、そのまま二次電池用正極材料に用いる。

- [0076] 式(2)で表される組成を有するケイ酸-アルミン酸化合物または式(4)で表される組成を有するケイ酸-ホウ酸-アルミン酸化合物が結晶である場合、固溶体結晶または共晶であるのが好ましい。特に、式(2)または式(4)中の x が $0.8 \leq x < 1$ である場合には、固溶体結晶になりやすい。その理由は、下式(7)で表される反応により、 Si の一部が Al または Al および B 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 $0.8 \leq x < 1$ であり、 $[]$ は固溶体であることを表す。 B は含まれない場合もある。)

- [0077] 該固溶体結晶は、 Si のみからなる結晶に比べ、安定な結晶構造をとるため、 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して、二次電池用正極材料に用いた場合に充放電のサイクル性が向上する。

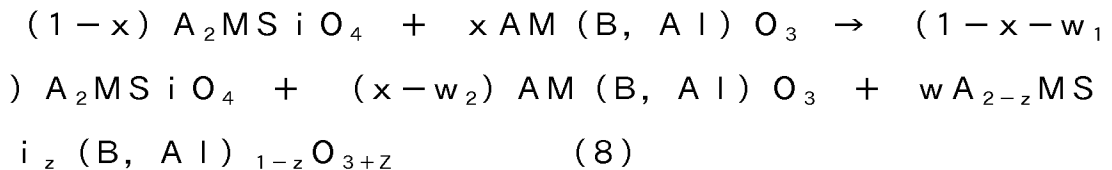
- [0078] 本発明におけるケイ酸化合物が固溶体結晶である、または固溶体結晶を含む場合は、該結晶は Si の一部が Al 、または、 Al および B で置換された固溶体結晶であり、かつ、オリビン型結晶の粒子であるのが好ましい。

固溶体結晶であるケイ酸化合物を二次電池用正極材料に用いた場合に、 Li イオンが結晶内で移動しやすくなるために高容量になり、かつ、電気伝導度が上昇する。よって、二次電池用正極材料に使用する場合には、理論容量が得られやすく、充放電のサイクル性が向上すると考えられる。

- [0079] 式(2)または式(4)中の x が $0.3 \leq x < 0.8$ である場合には、共晶になりやすい。共晶であるケイ酸化合物とは、 $A_2 M Si O_4$ オリビン型結晶、 $AM(B, Al) O_3$ オリビン型結晶、および $A_{1+z} M Si_z (B, Al)_{1-z} O_{3+z}$ (z は $0 < z < 1$ 、 0 である。)オリビン型結晶からなる群が、共存している結晶体、をいう。

本発明における該共晶としては、式 $\text{Li}_{1+z}\text{MSi}_z(\text{B}, \text{Al})_{1-z}\text{O}_{3+z}$ オリビン型結晶で表される組成を有するオリビン型結晶を必須とし、さらに、 Li_2MSiO_4 オリビン型結晶、 $\text{LiM}(\text{B}, \text{Al})\text{O}_3$ オリビン型結晶、および $\text{Li}_{1+z}\text{MSi}_z(\text{B}, \text{Al})_{1-z}\text{O}_{3+z}$ (z は $0.2 < z < 0.8$ である。) オリビン型結晶からなる群 (結晶中に B は含まれる場合と含まない場合とがある。) より選ばれるオリビン型結晶を含む、ケイ酸化合物の共晶体が特に好ましい。なお、 (B, Al) は Al 、または、 Al および B である。

[0080] ケイ酸化合物の共晶体は、下式 (8) で表される反応により生成すると考えられる。



(式中、 x および z は、 $0.3 \leq x < 0.8$ および $0.2 < z < 0.8$ であり、 w_1 、 w_2 、 w はそれぞれ $0 \sim 1$ の数であり、かつ、 $w_1 + w_2 = w$ である。 B は含まれない場合もある。)

[0081] 本発明のケイ酸化合物が共晶体であると、電気伝導度が上昇する傾向があり好ましい。その理由は、共晶体は複数の結晶構造を有し、それぞれの電気伝導度が異なる結晶子が形成されていることから、電位が負荷されたときに結晶子間に電位差が生じて、一次粒子自体の電気伝導度が上昇するため、と考えられる。また、一次粒子内の各結晶子間には粒界を有する構造をなし、この粒界は一次粒子内に比べ極めて薄いので、一次粒子自体の電気伝導度が上昇するためとも考えられる。

本発明のケイ酸化合物としては、高い電気伝導度を得やすく、充放電サイクル性が向上するため、共晶体であるのが特に好ましい。

[0082] 本発明のケイ酸化合物は、二次電池用正極に適用した場合に、高い容量を有し、良好なサイクル特性を得やすいという点からは、固溶体結晶が特に好ましく、高い電気伝導度を得やすいという点からは、共晶が特に好ましい。

[0083] 本発明のケイ酸化合物の平均粒径は、体積換算のメディアン径で 10 nm ～ $10\text{ }\mu\text{ m}$ の平均粒径が好ましく、 10 nm ～ $6\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 10 nm ～ $2\text{ }\mu\text{ m}$ が特に好ましい。下限の値は 100 nm であってもよい。平均粒径を該範囲とすることにより、より導電性が高くなる。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。

ケイ酸化合物の比表面積は、 $0.2\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.5\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。上限の値は $100\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく $10\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。比表面積を該範囲とすることにより、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。

[0084] 本発明のケイ酸化合物としては、式(i i)で表される組成を有する化合物、式(i v)で表される組成を有する化合物であり、該化合物がオリビン型結晶であるのが好ましい。化合物の例としては、以下の表3に記載の化合物が挙げられる。

[0085] <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化合物は、二次電池用正極材料として有用である。よって、該ケイ酸化合物を用いて、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。

[0086] 二次電池用正極は、本発明の製造方法で得られるケイ酸化合物を用いて、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、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、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。

[0087] 二次電池は、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て、公知の二次電池における構成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することが可能であり、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

[0088] 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。

[実施例1～13]

溶融物の組成が Li_2O 、 Na_2O 、 FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO 、 SiO_2 、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)および

酸化アルミニウム (Al_2O_3) を秤量し、乾式で混合・粉碎して、原料調合物を得た。

[0089]

[表1]

	A ₂ O				MO				SiO ₂	Al ₂ O ₃	A _{1+x+d} M _b Si _x Al _{1-x} O _{3+x+d+1}		
	Li ₂ O (mol%)	Na ₂ O (mol%)	計	(mol%)	FeO (mol%)	MnO (mol%)	CoO (mol%)	NiO (mol%)	計	(mol%)	x = SiO ₂ / (SiO ₂ + 2Al ₂ O ₃)	a	b = MO / (SiO ₂ + 2Al ₂ O ₃)
実施例													
1	33.2	0.0	33.2		33.6	0.0	0.0	0.0	33.6	32.8	0.98	0.0	1.0
2	33.1	0.0	33.1		33.9	0.0	0.0	0.0	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0
3	32.8	0.0	32.8		34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	31.0	0.90	0.0	1.0
4	32.1	0.0	32.1		35.7	0.0	0.0	0.0	35.7	28.6	0.80	0.0	1.0
5	33.6	0.0	33.6		33.6	0.0	0.0	0.0	33.6	31.9	0.95	0.05	1.0
6	33.9	0.0	33.9		33.9	0.0	0.0	0.0	33.9	30.5	0.90	0.10	1.0
7	34.5	0.0	34.5		34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	27.6	0.80	0.20	1.0
8	33.1	0.0	33.1		25.4	8.5	0.0	0.0	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0
9	33.1	0.0	33.1		17.0	17.0	0.0	0.0	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0
10	33.1	0.0	33.1		8.5	25.4	0.0	0.0	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0
11	33.1	0.0	33.1		27.1	0.0	6.8	0.0	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0
12	33.1	0.0	33.1		27.1	0.0	0.0	6.8	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0
13	26.4	6.6	33.1		33.9	0.0	0.0	0.0	33.9	32.2	0.95	0.0	1.0

[0090] 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。該電気炉内を2 L／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。得られた溶融物の組成式を表1の右欄に示す。

[0091] （冷却工程）

溶融工程で得たるるつぼ中の溶融物を、毎分400回転で回転する直径約15 cmの双ローラを通すことによって、 -1×10^5 ℃／秒で冷却し、フレーク状の固化物を得た。

（粉砕工程）

冷却工程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、乳棒と乳鉢と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、実施例4の粉砕物をレーザ回折／散乱式粒度分析計（堀場製作所製、装置名：LA-950）を用いて粒子径を測定したところ、体積換算のメディアン径は2.1 μm（実施例1）および2.5 μm（実施例4）であった。

[0092] （加熱工程）

粉砕工程で得た粉砕物を3体積% H₂-Arガス中におき、それぞれの実施例について600℃、700℃、800℃および900℃の4種類の温度条件で8時間加熱し、次に-200℃／時間の速度で冷却してケイ酸-アルミン酸化合物粒子を析出させた。各実施例のうち、加熱工程を700℃で実施して得た粒子について、X線回折、粒度分布および組成分析を行った。

[0093] （X線回折）

得られたケイ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1～13で得た粒子は、

いずれも斜方晶のオリビン型 Li_2MSiO_4 (K. Zaghib et al., Journal of Power Sources, 160, 1381-1386, 2006 および R. Dominko et al., Electrochemistry Communications, 8, 217-222 (2006) 参照) に類似した回折パターンが得られた。該結果から、ケイ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 Al に置換された固溶体結晶からな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)、(d) に、実施例 5、6、および 7 において、 800°C で加熱して得られた各結晶の X 線回折パターンを、それぞれ図 2 の (a)、(b)、(c) に示す。

[0094] (粒度分布)

実施例 1 で得たケイ酸-アルミ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 (堀場製作所製、装置名: LA-920) で測定した。体積換算のメディアン径は $2.3\ \mu\text{m}$ であった。さらに、比表面積を比表面積測定装置 (島津製作所製、装置名: ASAP2020) で測定したところ、 $1.4\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0095] [実施例 14~30]

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 MnO 、 CoO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、および Al_2O_3 換算量 (単位: モル%) で、それぞれ表 2 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 (MnO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、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、原料調合物を得た。これらを実施例 1 同様、混合・粉砕、溶融、冷却固化、粉砕、加熱し、ケイ酸化合物粒子を析出させた。加熱工程を 700°C で実施して得た粒子について、X 線回折、粒度分布および組成分析を行った。得られた溶融物の組成式を表 2 の右欄に示す。

[0096] [表2]

実施例	A ₂ O			MO					SiO ₂ (mol%)	B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃			A _{1-x+y+z} M _{1-y-z} Si _x (B _c Al _{1-c}) _{1-x} O _{3-x+y+2z1}			
	Li ₂ O (mol%)	Na ₂ O (mol%)	計 (mol%)	FeO (mol%)	MnO (mol%)	CoO (mol%)	NiO (mol%)	計 (mol%)		B ₂ O ₃ (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	T (mol%)	x = SiO ₂ / (SiO ₂ + 2T)	a	b = MO / (SiO ₂ + 2T)	c
14	33.2	0.0	33.2	33.6	0.0	0.0	0.0	33.6	32.8	0.21	0.21	0.42	0.98	0.0	1.0	0.50
15	33.1	0.0	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50
16	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	31.0	0.86	0.86	1.7	0.90	0.0	1.0	0.50
17	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	31.0	1.3	0.43	1.7	0.90	0.0	1.0	0.75
18	32.8	0.0	32.8	34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	31.0	0.43	1.3	1.7	0.90	0.0	1.0	0.25
19	32.1	0.0	32.1	35.7	0.0	0.0	0.0	35.7	28.6	1.8	1.8	3.6	0.80	0.0	1.0	0.50
20	31.5	0.0	31.5	37.0	0.0	0.0	0.0	37.0	25.9	3.7	1.9	5.6	0.70	0.0	1.0	0.67
21	30.8	0.0	30.8	38.5	0.0	0.0	0.0	38.5	23.2	5.8	1.8	7.6	0.60	0.0	1.0	0.76
22	33.6	0.0	33.6	33.6	0.0	0.0	0.0	33.6	31.9	0.42	0.42	0.84	0.95	0.05	1.0	0.50
23	33.9	0.0	33.9	33.9	0.0	0.0	0.0	33.9	30.5	0.85	0.85	1.7	0.90	0.10	1.0	0.50
24	34.5	0.0	34.5	34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	27.6	1.7	1.7	3.5	0.80	0.20	1.0	0.50
25	33.1	0.0	33.1	25.4	8.5	0.0	0.0	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50
26	33.1	0.0	33.1	17.0	17.0	0.0	0.0	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50
27	33.1	0.0	33.1	8.5	25.4	0.0	0.0	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50
28	33.1	0.0	33.1	27.1	0.0	6.8	0.0	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50
29	33.1	0.0	33.1	27.1	0.0	0.0	6.8	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50
30	26.4	6.6	33.1	33.9	0.0	0.0	0.0	33.9	32.2	0.42	0.42	0.85	0.95	0.0	1.0	0.50

*表2において、T=B₂O₃+Al₂O₃を意味する。

[0097] (X線回折)

得られたケイ酸化合物粒子の鉱物相を、X線回折装置を用いて調べたところ、実施例14～19および実施例22～30で得た粒子は、いずれも斜方晶のオリビン型 Li_2MSiO_4 に類似した回折パターンを示した。該結果から、ケイ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BおよびAlに置換された固溶体結晶からなることが確認できた。また、実施例20、21で得た粒子は、 A_2MSiO_4 オリビン型結晶、 $\text{AM}(\text{B}, \text{Al})\text{O}_3$ オリビン型結晶、および $\text{A}_{1+z}\text{MSi}_z(\text{B}, \text{Al})_{1-z}\text{O}_{3+z}$ オリビン型結晶を含む共晶と考えられる回折パターンを示し、 A_2MSiO_4 オリビン型結晶、 $\text{AM}(\text{B}, \text{Al})\text{O}_3$ オリビン型結晶、および $\text{A}_{1+z}\text{MSi}_z(\text{B}, \text{Al})_{1-z}\text{O}_{3+z}$ オリビン型結晶を含む共晶が得られることが確認できた。

実施例14、15、16、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)、(d)に示す。

[0098] (粒度分布)

実施例14で得たケイ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（堀場製作所製、装置名：LA-920）で測定したところ、体積換算のメディアン径は $1.9\mu\text{m}$ であった。さらに、比表面積を比表面積測定装置（島津製作所製、装置名：ASAP2020）で測定したところ、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0099] (組成分析)

得られたケイ酸化合物粒子の化学組成を測定した。まず、粒子を 2.5mL の KOH 溶液で 120°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、B、Al、Fe、Mn、CoおよびNi量は、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：SPS3100）を用いて定量した。濾液中のLiおよびNa量は原子吸光光度計（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。Si、B、Al、Fe、Mn、Co、Ni、LiおよびNaの定量値から、 SiO_2 、 B_2O_3

、 Al_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO 、 Li_2O および Na_2O 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 SiO_2 とした。全 SiO_2 量は、重量減少量から算出される量と濾液中の SiO_2 量の合量とした。実施例1～10および実施例14～21で得たケイ酸化合物粒子の化学組成の定量値を、表3に示す。

[0100] [表3]

	ケイ酸(-ホウ酸)-アルミン酸 化合物の化学組成
実施例1	$\text{Li}_{1.98}\text{Fe}_{1.02}\text{Si}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{4.00}$
実施例2	$\text{Li}_{1.96}\text{Fe}_{1.02}\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.98}$
実施例3	$\text{Li}_{1.91}\text{Fe}_{1.00}\text{Si}_{0.89}\text{Al}_{0.11}\text{O}_{3.90}$
実施例4	$\text{Li}_{1.81}\text{Fe}_{1.01}\text{Si}_{0.79}\text{Al}_{0.21}\text{O}_{3.81}$
実施例5	$\text{Li}_{2.01}\text{Fe}_{1.00}\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.98}$
実施例6	$\text{Li}_{2.03}\text{Fe}_{1.01}\text{Si}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{4.00}$
実施例7	$\text{Li}_{1.98}\text{Fe}_{1.01}\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.98}$
実施例8	$\text{Li}_{1.94}\text{Fe}_{0.76}\text{Mn}_{0.25}\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.96}$
実施例9	$\text{Li}_{1.93}\text{Fe}_{0.51}\text{Mn}_{0.52}\text{Si}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{3.97}$
実施例10	$\text{Li}_{1.96}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.76}\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.97}$
実施例14	$\text{Li}_{1.98}\text{Fe}_{1.00}\text{Si}_{0.97}\text{B}_{0.01}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3.98}$
実施例15	$\text{Li}_{1.95}\text{Fe}_{1.01}\text{Si}_{0.96}\text{B}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3.97}$
実施例16	$\text{Li}_{1.89}\text{Fe}_{1.00}\text{Si}_{0.90}\text{B}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.90}$
実施例17	$\text{Li}_{1.90}\text{Fe}_{1.01}\text{Si}_{0.91}\text{B}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3.92}$
実施例18	$\text{Li}_{1.89}\text{Fe}_{0.99}\text{Si}_{0.89}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.08}\text{O}_{3.88}$
実施例19	$\text{Li}_{1.83}\text{Fe}_{0.97}\text{Si}_{0.79}\text{B}_{0.10}\text{Al}_{0.11}\text{O}_{3.78}$
実施例20	$\text{Li}_{1.68}\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.70}\text{B}_{0.14}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{3.67}$
実施例21	$\text{Li}_{1.59}\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.59}\text{B}_{0.20}\text{Al}_{0.21}\text{O}_{3.57}$

[0101] [実施例31～37]

実施例1～4および実施例14～16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を、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 となるようにそれぞれ混合し、実施例 1 と同様に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℃/時間の速度で冷却して、ケイ酸化合物粒子を得た。得られたケイ酸化合物の X 線回折パターンは、オリビン型ケイ酸鉄リチウムのそれとほぼ一致した。

[0102] 実施例 31、32、33、および 34 において、700℃ で加熱して得られたケイ酸化合物の X 線回折パターンをそれぞれ図 4 の (a)、(b)、(c)、(d) に示す。実施例 31 および 34 において、700℃ で 8 時間加熱し、-200℃/時間の速度で冷却して、得られたケイ酸化合物粒子の炭素含有量を炭素分析装置（堀場製作所製、装置名：EMIA-920V）で測定したところ、それぞれ 9.8 質量%（実施例 31）、9.7 質量%（実施例 34）であった。また、比表面積を測定したところ、それぞれ 28 m²/g（実施例 31）、32 m²/g（実施例 34）であった。

[0103] [実施例 38～41]

実施例 1、2、14、および 15 で熔融、急冷、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クロース水溶液とを、粉碎物とカーボンブラック中の C 含量とシュクロース中の C 含量との質量比で、0.90 : 0.05 : 0.05 となるように混合し、実施例 31 と同様に粉碎、加熱してケイ酸化合物粒子を得た。得られたケイ酸化合物の X 線回折パターンは、それぞれ実施例 31、32、35、および 36 同様オリビン型ケイ酸鉄リチウムのそれと一致した。実施例 38 および 41 において、700℃ で 8 時間加熱して得られたケイ酸化合物粒子の炭素含有量を炭素分析装置（堀場製作所製、装置名：EMIA-920V）で測定したところ、それぞれ 7.7 質量%（実施例 38）、7.4 質量%（実施例 41）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 38）、46 m²/g（実施例 41）であった。

[0104] [参考例 1]

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 SiO_2 、および Al_2O_3 換算量（単位：モル％）で、38.5％、38.5％、7.7％および15.4％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 ）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）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。該原料調合物を実施例1と同様に溶融したが、溶融できなかった。該原料調合物の組成は、本発明の式（1）において $a=0.8$ 、 $b=1$ 、 $x=0.8$ に相当する。

[0105] [参考例2]

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、および Al_2O_3 換算量（単位：モル％）で、32.3％、48.4％、6.5％、3.2％および9.7％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 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）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。該原料調合物を実施例1と同様に溶融したが、溶融できなかった。該原料調合物の組成は、本発明の式（3）において $a=0$ 、 $b=2$ 、 $c=0.5$ 、 $x=0.2$ に相当する。

[0106] [参考例3]

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、及び SiO_2 、および Al_2O_3 換算量（単位：モル％）で、32.8％、34.5％、31.0％、および1.7％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 ）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を秤量し、乾式で混合・粉砕し、原料調合物を得た。該原料調合物を実施例1と同様に、1，450℃で溶融した後、−300℃／時間の冷却速度で冷却し、結晶化物を得た。得られた結晶化物の鉱物相をXRDを用いて同定したところ、 Li_2SiO_3 および Fe_3O_4 を主成分とする粗い結晶であった。すなわち、溶融後、遅い冷却速度で冷却して結晶化物を得て、本発明における粉砕工程および加熱工程を行わない場合には、目的化合物を得ることができなかった。

[0107] [参考例4]

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、及び SiO_2 、 B_2O_3 、および Al_2O_3 換算量（単位：モル％）で、32.8％、34.5％、31.0％、0.85％、および0.85％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 ）および酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を秤量し、乾式で混合・粉碎し、原料調合物を得た。該原料調合物を実施例1と同様に、1,450℃で溶融した後、−300℃／時間の冷却速度で冷却し、結晶化物を得た。得られた結晶化物の鉱物相を同定したところ、 Li_2SiO_3 および Fe_3O_4 を主成分とする粗い結晶であった。すなわち、溶融後、遅い冷却速度で冷却して結晶化物を得て、本発明における粉碎工程及び加熱工程を行わない場合には、目的化合物を得ることができなかった。

[0108] [実施例42～46：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1、2、9、14、および15において、700℃で8時間加熱し、−200℃／時間の速度で冷却して得られたケイ酸化合物粒子とシュクロース水溶液とを、該粒子とシュクロース中のC含量との質量比が、0.90：0.10となるように混合し、粉碎した。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、質量比が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30μm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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] （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１６ｍＡ／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１．５Ｖとした。この充放電サイクルを５サイクル繰り返した。５サイクル目の放電容量は、それぞれ１５１ｍＡｈ／ｇ（実施例４２）、１５３ｍＡｈ／ｇ（実施例４３）、２３５ｍＡｈ／ｇ（実施例４４）、１６０ｍＡｈ／ｇ（実施例４５）、１５５ｍＡｈ／ｇ（実施例４６）であった。

[0112] [実施例４７～４８]

実施例３８および４０で得たケイ酸化合物粒子を活物質とし、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、質量比が９０：５：５の比率となるように秤量した以外は実施例４２と同様に電極を製造し、その充放電特性を実施例４２と同様にして評価した。５サイクル目の放電容量は、それぞれ１５４ｍＡｈ／ｇ（実施例４７）、１６１ｍＡｈ／ｇ（実施例４８）であった。

[0113] [参考例５、６]

参考例３および４で得られた粉碎物を活物質とし、実施例４２と同様に電極を製造し、その充放電特性を実施例４２と同様にして評価した。１サイクル目の放電容量は、それぞれ５ｍＡｈ／ｇ（参考例５）、７ｍＡｈ／ｇ（参考例６）であった。

産業上の利用可能性

[0114] 本発明のケイ酸化合物の製造方法は、ケイ酸化合物の組成制御がしやすく、製造しやすいので有用である。得られたケイ酸化合物は、二次電池用正極材料さらには二次電池に有用である。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11月19日に出願された日本特許出願2010-259360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] 下式（B）で表される組成を有するケイ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およびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、DはAl、または、AlおよびBである。eは0.8<e<2.4であり、bは0.7≦b≦1.3であり、xは0.3≦x<1であり、f2はe、b、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、およびDを含む原料を、元素A、元素M、Si、およびD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

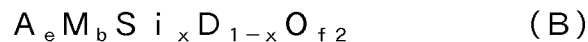
前記粉砕物を加熱して下式（B）で表される組成を有するケイ酸化合物を得る加熱工程、

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およびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、DはAl、または、AlおよびBである。eは0.8<e<2.4であり、bは0.7≦b≦1.3であり、xは0.3≦x<1であり、f1はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数である。）

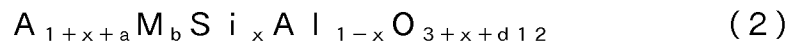
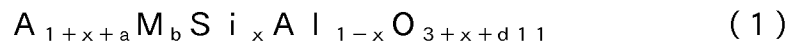
3であり、 x は $0.3 \leq x < 1$ であり、 f_1 は e 、 b 、 x および M の価数 N に依存する数であり、加熱工程後に f_2 となる数である。)



(式中、 A 、 M 、 D 、 e 、 b 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、 f_2 は e 、 b 、 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化合物が、下式(2)で表される組成を有するケイ酸-アルミン酸化合物である、請求項2に記載のケイ酸化合物の製造方法。



(式中、 A 、 M 、 x および b は前記と同じ意味を示し、 a は $-0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、 d_{11} は a 、 b 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 a 、 b および M の価数 N に依存する数である。ただし、式(1)と式(2)において、 a 、 b 、および x は独立した値を示す。)

[請求項4]

前記溶融工程が、

元素 A を含む化合物が、 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 のアルミン酸塩、 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。)として含まれ、

元素 M を含む化合物が、 M の酸化物、 M の水酸化物、 M のオキシ水酸化物、 M のケイ酸塩、 M のアルミン酸塩、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、

$S i$ を含む化合物が、酸化ケイ素、 A のケイ酸塩、 M のケイ酸塩、

アルミノケイ酸塩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、

A I を含む化合物が、酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記式（１）で表される組成を有する溶融物を得る工程である、請求項３に記載のケイ酸化合物の製造方法。

[請求項５]

前記式（Ａ）で表される組成を有する溶融物が、下式（３）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化合物が、下式（４）で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物である、請求項２に記載のケイ酸化合物の製造方法。

$$A_{1+x+a} M_b S i_x (B_c A I_{1-c})_{1-x} O_{3+x+d 2 1} \quad (3)$$

$$A_{1+x+a} M_b S i_x (B_c A I_{1-c})_{1-x} O_{3+x+d 2 2} \quad (4)$$

（式中、A、M、xおよびbは前記と同じ意味を示し、aは $-0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、cは $0 < c < 1$ であり、d 2 1はa、b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 2となる数であり、d 2 2はa、bおよびMの価数Nに依存する数である。ただし、式（３）と式（４）において、a、b、c、およびxは独立した値を示す。）

[請求項６]

前記溶融工程が、

元素Aを含む化合物が、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のホウ酸塩、Aのアルミン酸塩、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。）として含まれ、

元素Mを含む化合物が、Mの酸化物、Mの水酸化物、Mのオキシ水

酸化物、Mのケイ酸塩、Mのホウ酸塩、Mのアルミン酸塩、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を含む化合物が、酸化ケイ素、Aのケイ酸塩、Mのケイ酸塩、ボロケイ酸塩、アルミノケイ酸塩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、

Bを含む化合物が、酸化ホウ素、ホウ酸、Aのホウ酸塩、Mのホウ酸塩、ボロケイ酸塩およびホウ酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

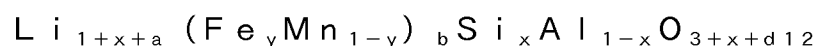
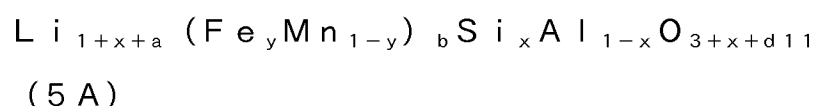
Alを含む化合物が、酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、ホウ酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記式(3)で表される組成を有する溶融物を得る工程である、請求項5に記載のケイ酸化合物の製造方法。

[請求項7] 前記元素AがLiである、請求項1～6のいずれか一項に記載のケイ酸化合物の製造方法。

[請求項8] 前記元素MがFeおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である、請求項1～7のいずれか一項に記載のケイ酸化合物の製造方法。

[請求項9] 前記式(1)で表される組成を有する溶融物が、下式(5A)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-アルミン酸化合物が、下式(5)で表される組成を有するオリビン型結晶粒子を含む化合物である、請求項3に記載のケイ酸化合物の製造方法。

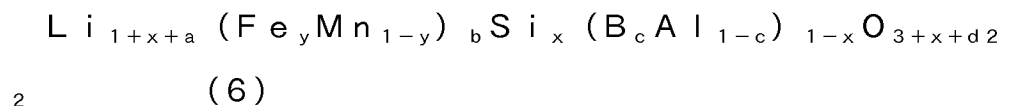
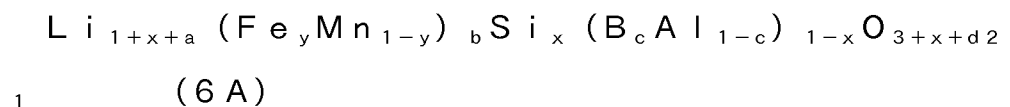


(5)

(式中、 a 、 b 、 d_{11} 、 d_{12} 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(5A)と式(5)において、 a 、 b 、 x 、および y は独立した値を示す。)

[請求項10]

前記式(3)で表される組成を有する溶融物が、下式(6A)で表される組成を有する溶融物であり、前記式(4)で表される組成を有するケイ酸－ホウ酸－アルミン酸化合物が、下式(6)で表される組成を有するオリビン型結晶粒子を含む化合物である、請求項5に記載のケイ酸化合物の製造方法。



(式中、 a 、 b 、 c 、 d_{21} 、 d_{22} 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(6A)と式(6)において、 a 、 b 、 c 、 x 、および y は独立した値を示す。)

[請求項11]

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

[請求項12]

前記粉砕工程において、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択される少なくとも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)の割合が、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1～11のいずれか一項に記載のケイ酸化合物の製造方法。

[請求項13]

前記加熱工程を $500 \sim 1,000\text{℃}$ に加熱することにより行う、請求項1～12のいずれか一項に記載のケイ酸化合物の製造方法。

[請求項14]

請求項1～13のいずれか一項に記載の製造方法によってケイ酸化

合物を得て、次に該ケイ酸化合物を二次電池用正極材料に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。

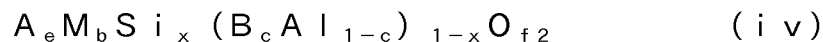
[請求項15] 請求項14に記載の製造方法で二次電池用正極を得て、次に、該二次電池用正極を用いて二次電池を製造することを特徴とする二次電池の製造方法。

[請求項16] 下式 (i i) で表される組成を有することを特徴とする、ケイ酸－アルミン酸化合物。



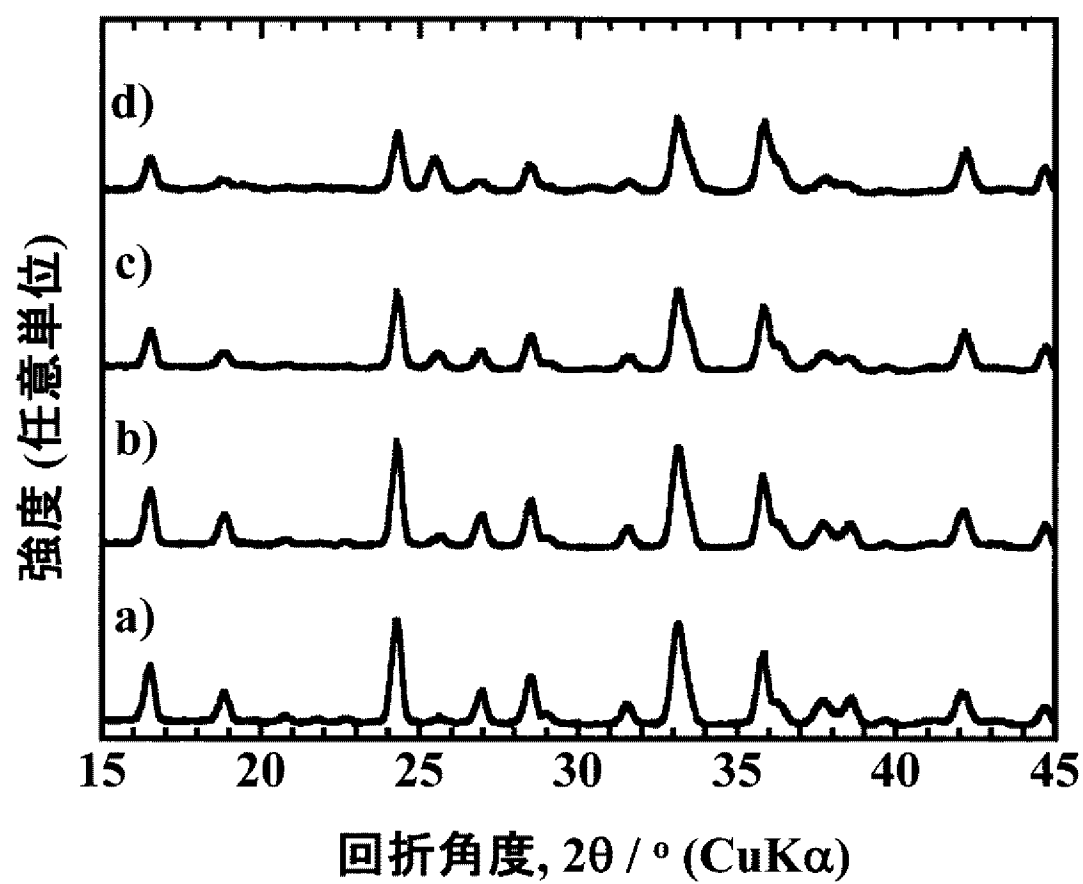
(式中、AはLi、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、MはFe、Mn、CoおよびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。eは0.8<e<2.4であり、bは0.7≦b≦1.3であり、xは0.3≦x<1であり、f2はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数である。)

[請求項17] 下式 (i v) 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－アルミン酸化合物。

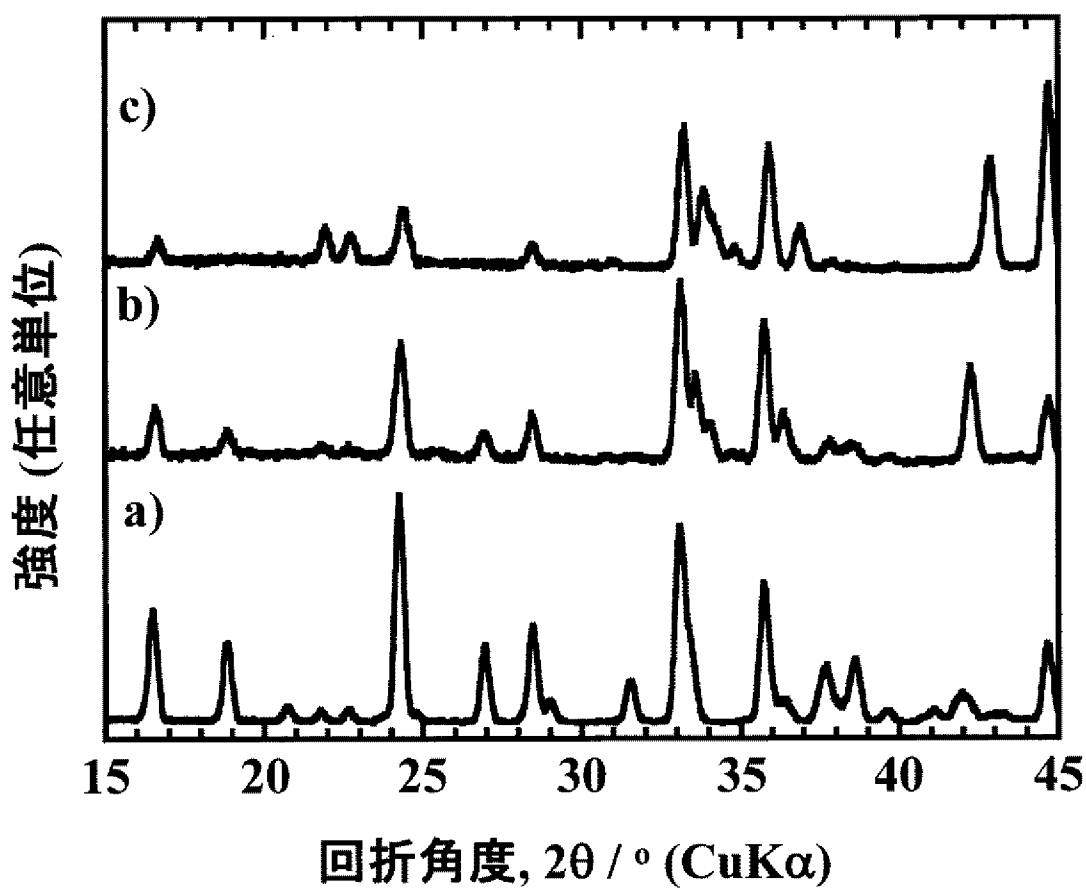


(式中、AはLi、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、MはFe、Mn、CoおよびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。eは0.8<e<2.4であり、bは0.7≦b≦1.3であり、xは0.3≦x<1であり、cは0<c<1であり、f2はe、b、xおよびMの価数Nに依存する数である。)

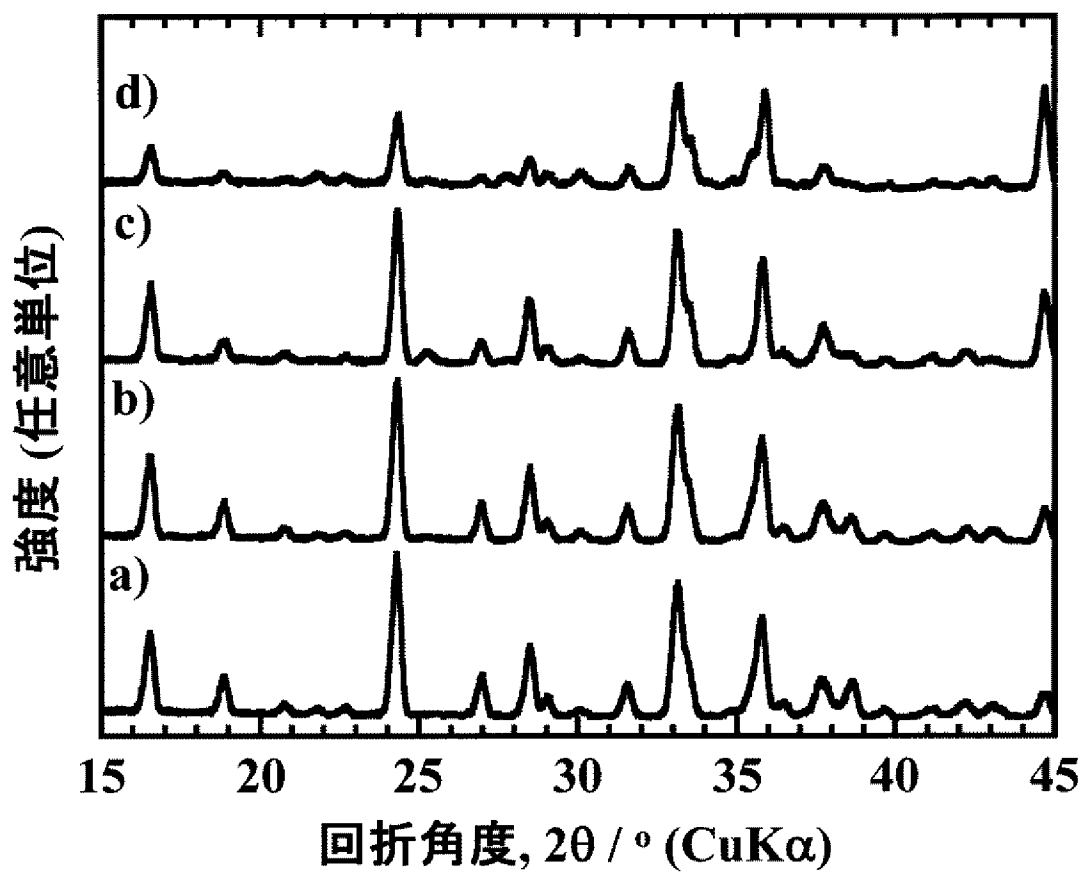
[図1]



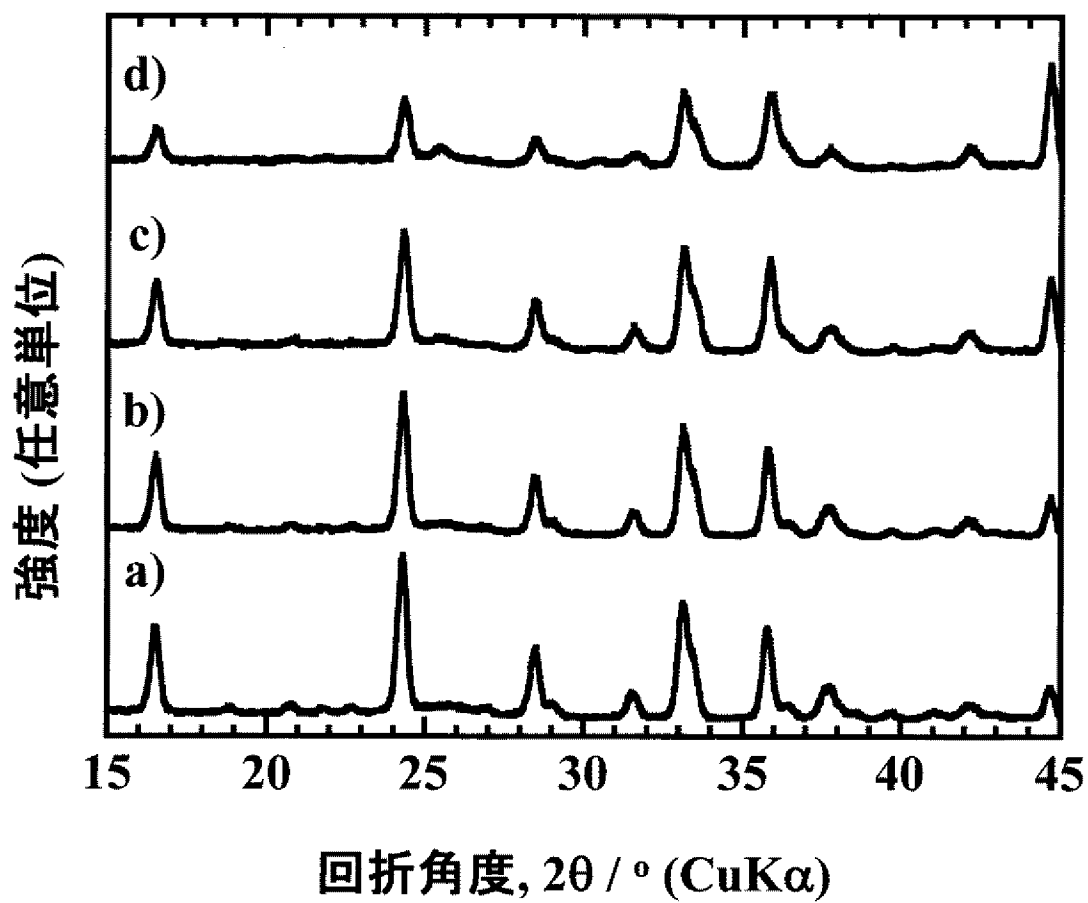
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/26(2006.01)i, 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)

C01B33/00-33/193, C01B33/20-39/54, H01M4/00-4/62

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.
X A	WO 2010/089931 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 August 2010 (12.08.2010), example 3 (Family: none)	16 1-15, 17
A	JP 2006-062911 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text & US 2006/0046142 A1	1-17
A	JP 2008-293661 A (NEC Tokin Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), entire text (Family: none)	1-17



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

09 February, 2012 (09.02.12)

Date of mailing of the international search report

21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076731

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 2008-218303 A (Kyushu University), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2010-140901 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text & US 2010/0143804 A1 & KR 10-2010-0066026 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/26(2006.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. C01B33/00-33/193, C01B33/20-39/54, H01M4/00-4/62

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
X A	WO 2010/089931 A1（独立行政法人産業技術総合研究所）2010.08.12, 実施例3（ファミリーなし）	16 1-15, 17
A	JP 2006-062911 A（新神戸電機株式会社）2006.03.09, 全文 & US 2006/0046142 A1	1-17
A	JP 2008-293661 A（NEC トーキン株式会社）2008.12.04, 全文 （ファミリーなし）	1-17

☒ 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

0 9 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 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）

若士 雅之

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

4 G

3 7 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-218303 A (国立大学法人九州大学) 2008.09.18, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2010-140901 A (三星エスディアイ株式会社) 2010.06.24, 全文 & US 2010/0143804 A1 & KR 10-2010-0066026 A	1-17