

(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10日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060085 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/32 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
C01B 33/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/006091
- (22) 国際出願日: 2011年10月31日(31.10.2011)
- (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 2010-249103 2010年11月5日(05.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小島 敏勝(KOJIMA, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池

田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 田 光春(TABUCHI, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 幸 琢寛(MIYUKI, Takuhiro) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 小島 晶(KOJIMA, Akira) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 丹羽 淳一(NIWA, Junichi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 川澄 一仁(KAWASUMI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

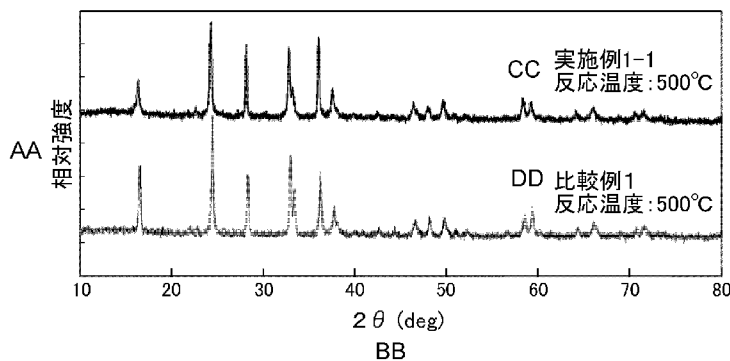
- (74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SILICATE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウムシリケート系化合物およびその製造方法

[図1]



- AA Relative Intensity
BB 2θ (deg)
CC Embodiment 1-1
Reaction Temperature: 500°C
DD Comparative Example 1
Reaction Temperature: 500°C

(57) Abstract: This method for producing a lithium silicate compound reacts a lithium silicate compound and a transition-metal-element-containing substance containing iron and/or manganese in a molten salt containing at least one component selected from the alkali metal salts at 300°C to 600°C inclusive in a mixed-gas ambient containing carbon dioxide and a reducing gas. The transition-metal-element-containing substance is characterized by containing a precipitate formed by causing a transition-metal-containing aqueous solution containing a compound containing iron and/or manganese to be alkaline. The present invention obtains a lithium silicate compound that contains excess silicon. The present invention can, by means of a relatively simple procedure, produce a material having superior battery characteristics compared to conventional materials as a lithium silicate material that is useful as a positive electrode material for a secondary battery.

(57) 要約: アルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種を含む溶融塩中で、二酸化炭素および還元性ガスを

含む混合ガス雰囲気下において、珪酸リチウム化合物と、鉄および/またはマンガンを含む遷移金属元素含有物質と、を300°C以上600°C以下で反応させるリチウムシリケート系化合物の製造方法において、前記遷移金属元素含有物質は、鉄および/またはマンガンを含む化合物を含む遷移金属含有水溶液をアルカリ性にして形成される沈殿物を含むことを特徴とする。本製造方法によれば、ケイ素を過剰に含むリチウムシリケート系化合物が得られる。本発明によれば、二次電池用正極材料として有用なリチウムシリケート系材料について、従来よりも優れた電池特性を有する材料を比較的簡単な手段によって製造できる。

WO 2012/060085 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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), 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))

明 細 書

発明の名称： リチウムシリケート系化合物およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、主としてリチウムイオン電池の正極活物質として有用なリチウムシリケート系化合物の製造方法、およびこの方法で得られるリチウムシリケート系化合物の用途に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型でエネルギー密度が高く、ポータブル電子機器の電源として広く用いられている。近年、その正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ （理論容量 331.3 mAh/g ）、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ （理論容量 333.2 mAh/g ）等のリチウムシリケート系化合物が注目されている。リチウムシリケート系化合物は、安価で、資源量の豊富な構成金属元素のみからなるために環境負荷が低く、高いリチウムイオンの理論充放電容量を有し、かつ高温時に酸素を放出しない材料であることから、次世代リチウムイオン二次電池正極材料として注目されている。

[0003] リチウムシリケート系化合物の合成法としては、水熱合成法と固相反応法が知られている。これらの方法のうち、水熱合成法によれば、粒径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 程度の微粒子を得ることが可能である。しかし、水熱合成法により得られたシリケート系化合物は、ドーパ元素が固溶し難い、不純物相が混在し易い、また、発現する電池特性もさほど良好ではない、という問題がある。これは、合成温度が低く反応に長時間を要する上に、リチウム原料を過剰に仕込まないとリチウムシリケート系化合物の合成が困難であるためと考えられる。また、このような方法に用いる水熱反応装置は、高圧処理が必要なため特殊な設備が必要であり、量産化には不利である。

[0004] 一方、固相反応法では、 650°C 以上という高温で長時間反応させることが必要であり、ドーパ元素を固溶させることは可能であるが、結晶粒が $10 \mu\text{m}$ 以上と大きくなり、イオンの拡散が遅いという問題がある。高温で反応

させるため、冷却過程において固溶しきれないドーブ元素が析出して不純物が生成し、抵抗が高くなるという問題もある。さらに、高温まで加熱するために、リチウム欠損や酸素欠損のリチウムシリケート系化合物ができ、容量の増加やサイクル特性の向上が難しいという問題もある（下記特許文献1～4等参考）。

[0005] たとえば、上記のような方法により合成されるリチウムシリケート系材料のうちで、現在報告されている最も高い充放電特性を示す材料は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ であり、 160mAh/g 程度の容量を示す。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ について 60°C で評価すると 150mAh/g 程度の容量が見られるものの、室温において同様な条件で評価すると容量が大幅に低下して 60mAh/g 程度の容量しか見られない、という問題がある。

[0006] 本発明者等は、サイクル特性、容量等が改善された、優れた性能を有する材料を比較的簡単な手段によって製造できる方法を見出した。特許文献5には、実施例1として、炭酸リチウムを含む炭酸塩溶融塩中で、還元雰囲気下において、珪酸リチウム化合物とシュウ酸鉄とを 550°C で反応させることで合成した、鉄含有リチウムシリケート系化合物（ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ）が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2008-218303号公報
特許文献2：特開2007-335325号公報
特許文献3：特開2001-266882号公報
特許文献4：特開2008-293661号公報
特許文献5：国際公開2010/089931号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献5に記載の方法によれば、従来の固相反応法よりもサイクル特性

が良好で高容量のリチウムシリケート系化合物を合成することができた。そこで、本発明者等は、この成果をさらに発展させ、電池材料としての特性がより一層改善されたりチウムシリケート系化合物の製造方法の検討を試みた。

[0009] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材料として有用なリチウムシリケート系材料について、サイクル特性、容量などが改善された、従来よりも優れた電池特性を有する材料を比較的簡単な手段によって製造できる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、リチウムシリケート系化合物の新規の製造方法を検討するとともに、その製造方法により、化学量論的組成よりもケイ素を過剰に含有する新規のリチウムシリケート系化合物が得られ、かつ得られた化合物が優れた充放電特性を有することを新たに見出した。

[0011] すなわち、本発明のケイ素過剰のリチウムシリケート系化合物は、組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Si}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$ （式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、FeおよびMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0.2$ ）で表されることを特徴とする。

[0012] ケイ素過剰のリチウムシリケート系化合物において、過剰のケイ素原子は格子間位置に存在すると考えられる。格子間にケイ素が存在すると結晶構造が安定化し、正極材料として用いた場合に二次電池のサイクル特性を安定化させる効果があると推測される。さらに、格子間に陽イオンであるケイ素が存在することで、陰イオンであるリチウムイオンとの距離が近接するため、静電作用によりリチウムイオンが抜けやすくなり、充電電圧を下げる効果も期待される。その結果、高電圧まで充電しなくても、高い充電容量を得るこ

とが可能となる。また、充電電圧を下げることで電解液の分解による不可逆容量を低減でき、高い充放電効率を有する材料となりえる。

[0013] 本発明のケイ素過剰のリチウムシリケート系化合物の製造方法は、アルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種を含む溶融塩中で、二酸化炭素および還元性ガスを含む混合ガス雰囲気下において、 Li_2SiO_3 で表される珪酸リチウム化合物と、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む遷移金属元素含有物質と、を 300°C 以上 600°C 以下で反応させるリチウムシリケート系化合物の製造方法において、

前記遷移金属元素含有物質は、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む化合物を含む遷移金属含有水溶液をアルカリ性にして形成される沈殿物を含むことを特徴とする。

[0014] 遷移金属元素含有物質は、鉄および／またはマンガンの供給源である。本発明のリチウムシリケート系化合物の製造方法では、遷移金属元素含有物質として、従来用いていたシュウ酸マンガンやシュウ酸鉄などのかわりに、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む化合物を含む遷移金属含有水溶液をアルカリ性にして形成される沈殿物を用いる。

[0015] つまり、沈殿物を用いる本発明の製造方法によれば、シュウ酸マンガンやシュウ酸鉄などを用いた従来の製造方法で得られるリチウムシリケート系化合物とは化学組成ひいては性質の異なるリチウムシリケート系化合物が得られる。その結果、特に、電池材料としての特性がより一層優れたリチウムシリケート系化合物の合成が可能となる。沈殿物を用いることで従来と特性の異なるリチウムシリケート系化合物が得られる理由のひとつとして次のことが考えられる。

[0016] 上記の手順により得られる沈殿物は、多孔質であると考えられ、シュウ酸マンガンやシュウ酸鉄などに比べて反応性が高いことが推測される。そのため、遷移金属元素含有物質の違いで、従来と同じ合成条件であっても、異なる性質をもつリチウムシリケート系化合物が合成されるものと考えられる。たとえば、本発明の製造方法により合成されるリチウムシリケート系化合物

は、リチウムシリケート系化合物の化学量論的組成よりもケイ素を過剰に含む。また、本発明の製造方法により得られたリチウムシリケート系化合物の形状を観察すると、針状や板状の粒子が観察されることから、成長方向が異方的であることがわかる。つまり、本発明の製造方法では、リチウムシリケート系化合物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合にリチウムイオンが吸蔵および放出されやすい配向となるように異方的に結晶が成長し、配向性を有するリチウムシリケート系化合物が得られる可能性がある。

[0017] また、本発明の製造方法によれば、溶融塩の種類によっては低温での合成が可能であるため、結晶成長が抑制されて微細な結晶粒の化合物が得られる。そして、沈殿物の反応性が高いため、合成温度を低くしても、リチウムシリケート系化合物を効率よく製造できる。

発明の効果

[0018] 本発明のリチウムシリケート系化合物の製造方法によれば、安価で、資源量が多くかつ環境負荷が低い原料を用いて、リチウムシリケート系化合物が容易に得られる。また、本発明の製造方法により得られるリチウムシリケート系化合物は、リチウムイオン二次電池などの正極活物質として用いた場合に、優れた電池特性を示す。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1－1および比較例1の方法により合成された化合物のX線回折パターンを示す。

[図2]実施例1－1および比較例1の方法により合成された化合物の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。

[図3]各実施例の方法により合成された化合物のX線回折パターンを示す。

[図4]実施例1－1および実施例4－1の方法により合成された化合物のX線回折パターンを示す。

[図5]実施例2－1の方法により合成された化合物のSEM写真を示す。

[図6]実施例2－2の方法により合成された化合物のSEM写真を示す。

[図7]実施例1－2の方法により合成された化合物のSEM写真を示す。

[図8]実施例3－1の方法により合成された化合物のSEM写真を示す。

[図9]実施例4－1の方法により合成された化合物のSEM写真を示す。

[図10]実施例1－1の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

[図11]実施例1－2の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

[図12]実施例2－1の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

[図13]実施例2－2の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

[図14]実施例3－1の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

[図15]実施例4－1の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

[図16]比較例1の方法により合成された化合物を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 発明の実施形態を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、特に断らない限り、本明細書でいう「 $p \sim q$ 」は下限 p および上限 q を含む。また、本明細書に記載した下限および上限は任意に組み合わせて「 $r \sim s$ 」のような範囲を構成し得る。さらに、数値範囲内から任意に選択した数値を上下限值とすることができる。

[0021] <溶融塩の組成>

本発明のリチウムシリケート系化合物の製造方法では、アルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種を含む溶融塩中において、リチウムシリケート系化合物の合成反応を行う。

[0022] アルカリ金属塩は、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ルビジウム

塩およびセシウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。
なかでも望ましいのは、リチウム塩である。リチウム塩を含む溶融塩を使用
する場合には、不純物相の形成が少なく、リチウム原子を過剰に含むリチウ
ムシリケート系化合物が形成されやすい。この様にして得られるリチウムシ
リケート系化合物は、良好なサイクル特性と高い容量を有するリチウムイオ
ン電池用正極材料となる。

[0023] また、アルカリ金属塩の種類に特に限定はないが、アルカリ金属炭酸塩、
アルカリ金属硝酸塩およびアルカリ金属水酸化物のうちの少なくとも一種を
含むことが望ましい。具体的には、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、炭酸カリ
ウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸ルビジウム (Rb_2
 CO_3)、炭酸セシウム (Cs_2CO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3)、硝酸
カリウム (KNO_3)、硝酸ナトリウム (NaNO_3)、硝酸ルビジウム (R
 bNO_3)、硝酸セシウム (CsNO_3)、水酸化リチウム (LiOH)、水
酸化カリウム (KOH)、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化ルビジウ
ム (RbOH) および水酸化セシウム (CsOH) が挙げられ、これらのう
ちの一種を単独または二種以上を混合して使用するとよい。

[0024] たとえば、炭酸リチウム単独では、溶融温度は 700°C 程度であるが、炭
酸リチウムとその他のアルカリ金属塩との混合物の溶融塩とする場合には、
溶融温度を 600°C 以下とすることができ、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ という比較的
低い反応温度において、目的とするリチウムシリケート系化合物を合成する
ことが可能となる。その結果、合成反応時に粒成長が抑制されて微細なりチ
ウムシリケート系化合物が形成される。

[0025] 溶融塩は、溶融温度が 600°C 以下となるように上記のアルカリ金属塩か
ら選択し、アルカリ金属塩を混合して用いるのであれば混合物の溶融温度が
 600°C 以下となるように混合比を調節して混合溶融塩を得ればよい。混合
比は、塩の種類に応じて異なるため、一概に規定することは困難である。

[0026] たとえば、炭酸リチウムを必須とし他の炭酸塩を含む炭酸塩混合物を溶融
塩として使用するのであれば、通常、炭酸塩混合物全体を 100 モル%とし

たとき、炭酸リチウムを30モル%以上さらには30～70モル%含むことが好ましい。炭酸塩混合物の具体例として、炭酸リチウム30～70モル%、炭酸ナトリウム0～60モル%および炭酸カリウム0～50モル%からなる混合物を挙げることができる。このような炭酸塩混合物のさらに好ましい具体例として、炭酸リチウム40～45モル%、炭酸ナトリウム30～35モル%および炭酸カリウム20～30モル%からなる混合物を挙げることができる。

[0027] なお、アルカリ金属硝酸塩およびアルカリ金属水酸化物の溶融温度（融点）は高くても450℃（水酸化リチウム）であるため、硝酸塩または水酸化物のうち一種を単独で含む溶融塩でも、低い反応温度を実現することができる。

[0028] <原料化合物>

本発明では、Liならびに、Feおよび／またはMnを供給する原料化合物として、 Li_2SiO_3 で表される珪酸リチウム化合物と、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む遷移金属元素含有物質と、を用いる。

[0029] 遷移金属含有物質は、鉄および／またはマンガンを含む化合物を含む遷移金属含有水溶液をアルカリ性にして形成される沈殿物を含む。沈殿物の具体的な形成方法を以下に説明する。

[0030] 鉄および／またはマンガンを含む化合物としては、これらの化合物を含む遷移金属含有水溶液（以下「水溶液」と記載することもある）を形成できる成分であれば特に限定なく使用できる。通常、水溶性の化合物を用いればよい。この様な水溶性化合物の具体例としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩などの水溶性塩、水酸化物などを挙げることができる。これらの水溶性化合物は、無水物および水和物のいずれであってもよい。また、酸化物および酸化水酸化物などの非水溶性化合物であっても、たとえば、塩酸または硝酸などの酸を用いて溶解させて水溶液として用いることが可能である。これらの各原料化合物は、各金属源について、それぞれ単独で使用

してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] 遷移金属含有水溶液は、金属源として鉄および／またはマンガンを必須で含み他の金属をさらに含んでもよい。金属の価数は、金属元素が2価以下で存在する沈殿物を得る観点から、水溶液においても2価以下で存在するのが好ましい。したがって、具体的には、鉄および／またはマンガンを含む化合物としては、塩化マンガン(ⅠⅠ)、硝酸マンガン(ⅠⅠ)、硫酸マンガン(ⅠⅠ)、酢酸マンガン(ⅠⅠ)、酢酸マンガン(ⅠⅠⅠ)、アセチル酢酸マンガン(ⅠⅠ)、過マンガン酸カリウム(VⅠⅠ)、アセチル酢酸マンガン(ⅠⅠⅠ)、塩化鉄(ⅠⅠ)、塩化鉄(ⅠⅠⅠ)、硝酸鉄(ⅠⅠⅠ)、硫酸鉄(ⅠⅠ)、硫酸鉄(ⅠⅠⅠ)およびこれらの水和物などが挙げられる。さらに必要に応じて、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化コバルト(ⅠⅠ)、硝酸コバルト(ⅠⅠ)、シュウ酸コバルト(ⅠⅠ)、硫酸コバルト(ⅠⅠ)、酢酸コバルト(ⅠⅠ)、塩化アルミニウム(ⅠⅠⅠ)、硝酸アルミニウム(ⅠⅠⅠ)、シュウ酸アルミニウム(ⅠⅠⅠ)、硫酸アルミニウム(ⅠⅠⅠ)、酢酸アルミニウム(ⅠⅠⅠ)、塩化ニッケル(ⅠⅠ)、硝酸ニッケル(ⅠⅠ)、シュウ酸ニッケル(ⅠⅠ)、硫酸ニッケル(ⅠⅠ)、酢酸ニッケル(ⅠⅠ)、塩化ニオブ、塩化チタン、硫酸チタン、塩化クロム(ⅠⅠⅠ)、硝酸クロム(ⅠⅠⅠ)、硫酸クロム(ⅠⅠⅠ)、酢酸クロム(ⅠⅠⅠ)、塩化銅(ⅠⅠ)、硝酸銅(ⅠⅠ)、シュウ酸銅(ⅠⅠ)、硫酸銅(ⅠⅠ)、酢酸銅(ⅠⅠ)、塩化亜鉛(ⅠⅠ)、硝酸亜鉛(ⅠⅠ)、シュウ酸亜鉛(ⅠⅠ)、硫酸亜鉛(ⅠⅠ)、酢酸亜鉛(ⅠⅠ)、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩化バナジウム、硫酸バナジウム、酢酸モリブデン、塩化タングステンおよびこれらの水和物などを用いて、鉄および／またはマンガンとともにそれ以外の金属を含む沈殿物を生成させてもよい。

[0032] 二種以上の金属元素を含む沈殿物を得たい場合には、水溶液における上記化合物の混合割合を、目的とするリチウムシリケート系化合物における各金

属元素の元素比と同様の元素比にすればよい。

[0033] 水溶液中の各化合物の濃度については、特に限定的ではなく、均一な水溶液を形成でき、且つ円滑に沈殿物を形成できるように適宜決めればよい。通常、鉄および／またはマンガンを含む化合物の合計濃度を、0.01～5モル／Lさらには0.1～2モル／Lとすればよい。

[0034] 遷移金属含有水溶液は、アルコールを含んでもよい。つまり、溶媒として水を単独で用いる他、メタノール、エタノールなどの水溶性アルコールを含む水-アルコール混合溶媒を用いてもよい。水-アルコール混合溶媒を用いることにより、0℃を下回る温度での沈殿生成が可能となる。アルコールの使用量は、目的とする沈殿生成温度などに応じて適宜決めればよいが、通常、水100質量部に対して、50質量部以下の使用量とすることが適当である。なお、本明細書では、アルコールを含む場合も「水溶液」とする。

[0035] 次に、遷移金属含有水溶液から沈殿物（共沈物であってもよい）を生成させる。沈殿物を生成させるには、遷移金属含有水溶液をアルカリ性とすればよい。良好な沈殿物を形成する条件は、水溶液に含まれる各化合物の種類、濃度などによって異なるので一概に規定できないが、通常、pH8以上とすることが好ましく、pH11以上とすることがより好ましい。

[0036] 遷移金属含有水溶液をアルカリ性にする方法については特に限定はなく、通常は、遷移金属含有水溶液に、アルカリまたはアルカリを含む水溶液を添加すればよい。また、アルカリを含む水溶液に遷移金属含有水溶液を添加する方法によっても沈殿物を形成することができる。

[0037] 遷移金属含有水溶液をアルカリ性にするために用いるアルカリとしては、たとえば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、アンモニアなどを用いることができる。特に好ましいのは水酸化リチウムである。水酸化リチウムの使用により、目的とするリチウムシリケート系化合物に必須に含まれるLiのみが沈殿物に含まれる不純物になり得るためである。また、水酸化リチウムは、水溶液のpH調整を容易にできる。これらのアルカリを水溶液として用いる場合には、たとえば、0

、1～20モル/L、好ましくは0.3～10モル/Lの濃度の水溶液として用いることができる。

[0038] また、アルカリは、遷移金属含有水溶液と同様に、水溶性アルコールを含む水-アルコール混合溶媒に溶解してもよい。

[0039] 水溶液の温度に特に限定はなく、室温（20～35℃）にて沈殿の形成を行えばよいが、水溶液の温度を-50℃から+15℃、好ましくは-40℃から+10℃程度にしてもよい。低温に保持することで、沈殿の微細化とともに、反応時の中和熱発生に伴う不純物相（たとえばスピネルフェライト）の生成が抑制され均質な沈殿物が形成されやすくなる。

[0040] 水溶液をアルカリ性とした後、更に、0～150℃、好ましくは10～100℃で、半日～7日間、好ましくは1～4日間にわたり、反応溶液に空気を吹き込みながら、沈殿物の酸化・熟成処理を行うことが好ましい。なお、酸化・熟成処理は、室温で行ってもよい。

[0041] 得られた沈殿を蒸留水等で洗浄して、過剰のアルカリ成分、残留原料等を除去し、濾別することによって、沈殿を精製することができる。

[0042] 得られた沈殿物は、鉄および／またはマンガンを必須で含むが、鉄もマンガンも、2～4価の価数であるのが好ましい。また、沈殿物は、さらに必要に応じて、その他の金属元素を含んでもよい。その他の金属元素としては、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種を例示できる。

[0043] 遷移金属元素含有物質において、鉄および／またはマンガンの含有量は、金属元素の合計量を100モル%として、鉄および／またはマンガンが50モル%以上であることが必要である。即ち、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移金属元素の量は、遷移金属元素の合計量を100モル%として、0～50モル%とすることができる。

[0044] Li_2SiO_3 で表される珪酸リチウム化合物と、遷移金属元素含有物質との混合割合については、通常、珪酸リチウム化合物1モルに対して、遷移金

属元素含有物質に含まれる金属元素の合計量が0.9～1.2モルとなる量とすることが好ましく、0.95～1.1モルとなる量とすることがより好ましい。

[0045] <リチウムシリケート系化合物の製造方法>

本発明のリチウムシリケート系化合物の製造方法では、上記の溶融塩中で、二酸化炭素および還元性ガスを含む混合ガス雰囲気下において、上記の原料化合物を300～600℃で反応させることが必要である。

[0046] 具体的な反応方法については特に限定的ではないが、通常は、上記したアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種を含む溶融塩原料、珪酸リチウム化合物および上記の遷移金属元素含有物質を混合し、ボールミル等を用いて均一に混合した後、溶融塩原料の融点以上に加熱して溶融塩原料を溶融させればよい。これにより、溶融塩中において、リチウム、珪素および遷移金属さらにはその他の添加金属の反応が進行して、目的とするリチウムシリケート系化合物を得ることができる。

[0047] この際、珪酸リチウム化合物および遷移金属元素含有物質と、溶融塩原料と、の混合割合については特に限定的ではなく、溶融塩中において、原料を均一に分散できる量であればよく、たとえば、珪酸リチウム化合物と遷移金属元素含有物質の合計量100質量部に対して、溶融塩原料の合計量が20～300質量部の範囲となる量であることが好ましく、50～200質量部さらには60～80質量部の範囲となる量であることがより好ましい。

[0048] 溶融塩中における珪酸リチウム化合物と遷移金属元素含有物質との反応温度は、300～600℃さらには400～560℃であればよい。300℃未満では、溶融塩中に O^{2-} が放出されにくく、リチウムシリケート系化合物が合成されるまでに長時間を要するため、実用的ではない。また、600℃を超えると、得られるリチウムシリケート系化合物の粒子が粗大化し易くなるため好ましくない。

[0049] 本発明の製造方法により合成されるリチウムシリケート系化合物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に顕著に向上する電池特性

は、放電平均電圧である。また、後に詳説するように、初期放電容量も大きくなり、不可逆容量が低減される。合成するリチウムシリケート系化合物の組成により温度の絶対値は異なるが、反応温度が高くなると板状粒子に成長しやすい傾向にある。たとえば、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ を合成するのであれば、反応温度が 470°C 以上では、針状または板状の粒子形状をもつ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 粉末が得られる。特に、 $470\sim 510^\circ\text{C}$ で反応させることで、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は針状粒子に成長しやすい。また、 $520\sim 560^\circ\text{C}$ で反応させることで、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は板状粒子に成長しやすい。

[0050] 上記した反応は、反応時において、遷移金属含有物質に含まれるFe等の金属元素を2価イオンとして溶融塩中に安定に存在させるために、二酸化炭素および還元性ガスを含む混合ガス雰囲気下で行う。この雰囲気下では、反応前の酸化数が2価以外の金属元素であっても2価の状態に安定に維持することが可能となる。二酸化炭素と還元性ガスの比率に特に限定はないが、還元性ガスを多く用いると、酸化雰囲気を制御する二酸化炭素が減少するため、溶融塩原料の分解が促進されて反応速度が速くなる。しかし、還元性ガスが過多では、高過ぎる還元性によりリチウムシリケート系化合物の2価の金属元素が還元されて、反応生成物が破壊する虞がある。そのため、好ましい混合ガスの混合比率は、体積比で、二酸化炭素100に対して還元性ガスを1～40さらには3～20とすることが好ましい。還元性ガスとしては、たとえば、水素、一酸化炭素などを用いることができ、水素が特に好ましい。

[0051] 二酸化炭素と還元性ガスの混合ガスの圧力については、特に限定はなく、通常、大気圧とすればよいが、加圧下、あるいは減圧下のいずれであってもよい。

[0052] 珪酸リチウム化合物と遷移金属元素含有物質との反応時間は、通常、10分～70時間とすればよく、好ましくは5～25時間さらには10～20時間とすればよい。

[0053] 上記の反応終了後、冷却し、フラックスとして用いたアルカリ金属塩を除去することで、リチウムシリケート系化合物が得られる。アルカリ金属塩を

除去する方法としては、反応後の冷却により固化したアルカリ金属塩を溶解できる溶媒を用いて、生成物を洗浄することによって、アルカリ金属塩を溶解除去すればよい。たとえば、溶媒として、水を用いるとよい。

[0054] <リチウムシリケート系化合物>

上記した方法によって得られるリチウムシリケート系化合物は、以下の組成式で表される。

[0055] 組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Si}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$

式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、FeおよびMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0.2$ である。好ましくは、 $-0.5 \leq a \leq 0.5$ さらには $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ さらには $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 0.1$ さらには $0.01 \leq \alpha \leq 0.05$ 、である。この化合物は、熔融塩中にリチウム塩が含まれている場合には、熔融塩中のリチウムイオンが、リチウムシリケート系化合物のLiイオンサイトに浸入して、化学量論量と比較して、Liイオンを過剰に含む化合物となる。つまり、上記の組成式の添字“a”は、 $0 < a$ となる。

[0056] また、熔融塩中において、600℃以下という低温で反応を行うことによって、結晶粒の成長が抑制され、平均粒径が数μm以下の微細な粒子となり、さらに、不純物相の量が大きく減少する。その結果、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合に、良好なサイクル特性およびレート特性を示すとともに高容量を有する材料となる。

[0057] なお、平均粒径は、レーザー回折粒度分布測定装置（株式会社島津製作所製「SALD7100」など）またはTEM、SEMなどの電子顕微鏡観察によって求めることができる。たとえば、リチウムシリケート系化合物を電子顕微鏡で観察し、顕微鏡写真にて識別できる粒子の寸法を複数個実測して

、その数平均を求めるとよい。ただし、本発明の製造方法によれば、既に説明した通り、合成条件によってリチウムシリケート系化合物の粒子形状が異なる。得られた化合物が微粒子であれば、粒子を2本の平行線で挟んだときの平行線の間隔の最大値（最大径）を測定し、それらの数平均値をその粒子の平均粒径として採用すればよい。得られた化合物が針状粒子であれば、最大長さおよび中央部の幅を測定し、それらの数平均値をその粒子の平均長さおよび平均幅として採用すればよい。得られた化合物が板状粒子であれば、面方向の最大径および最大厚さを測定し、それらの数平均値をその粒子の平均径および平均厚さとして採用すればよい。

[0058] 本発明のリチウムシリケート系化合物が板状粒子を含む粉末からなる場合には、板状粒子の平均径は400～1000nmさらには500～700nm、平均厚さは40～170nmさらには50～150nmが好ましい。本発明のリチウムシリケート系化合物が針状粒子を含む粉末からなる場合には、針状粒子の平均幅は30～180nmさらには50～150nm、平均長さは300～1200nmさらには450～1000nmが好ましい。本発明のリチウムシリケート系化合物が微粒子を含む粉末からなる場合には、微粒子の平均粒径は20～150nmさらには25～100nmが好ましい。

[0059] 針状および板状のリチウムシリケート系化合物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高容量を示す。特に、針状のリチウムシリケート系化合物は、不可逆容量が小さく、サイクル特性に特に優れる。これは、一方向に異方的に成長して針状の粒子が形成され、その結果として形成される大きな面積を占める針状結晶の側面が、リチウムシリケート系化合物においてLiを吸蔵・放出しやすい結晶面であるためと推測される。また、板状のリチウムシリケート系化合物は、初期充電容量および初期放電平均電圧が高い。これは、結晶が成長したことで結晶性が高くなったためであると考えられる。また、低温で合成されたリチウムシリケート系化合物は、針状および板状の判別が不可能である微粒子であるが、針状の化合物と同様に、不可逆容量が小さくサイクル特性が高い。

[0060] また、比較的低温で合成されたりチウムシリケート系化合物は、微粒子状であることから比表面積がきわめて大きい。具体的には、比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上さらには $35 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。なお、本明細書における比表面積は、BET吸着等温式を用いた窒素物理吸着法により測定された値を採用する。

[0061] 本発明の製造方法により得られるリチウムシリケート系化合物について、Cu K α 線（波長 $1.54 \text{ \AA}$ ）のX線を用いてX線回折測定を行うと、回折角（ 2θ ）が 10° から 80° の範囲において、低角度側から順に、相対強度が高い6本の回折ピークが検出される。針状、板状または微粒子状の粒子からなるリチウムシリケート系化合物は、それぞれ、特有のX線回折パターンが検出される。

[0062] <カーボン被覆処理>

上記した方法で得られる組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Si}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$ で表されるリチウムシリケート系化合物は、さらに、カーボンによる被覆処理を行って導電性を向上させてもよい。

[0063] カーボン被覆処理の具体的な方法については、特に限定的ではなく、メタンガス、エタンガス、ブタンガスなどのような炭素含有ガスを含む雰囲気において熱処理を行う気相法その他、炭素源となる有機物とリチウムシリケート系化合物とを均一に混合した後に熱処理によって有機物を炭化させることによる熱分解法も適用可能である。特に、上記リチウムシリケート系化合物に、カーボン材料と Li_2CO_3 を加え、ボールミルによってリチウムシリケート系化合物がアモルファス化するまで均一に混合した後、熱処理を行うボールミリング法を適用することが好ましい。この方法によれば、ボールミリングによって正極活物質であるリチウムシリケート系化合物がアモルファス化され、カーボンと均一に混合されて密着性が増加し、さらに熱処理により、該リチウムシリケート系化合物の再結晶化と同時にカーボンが該リチウムシリケート系化合物の周りに均一に析出して被覆することができる。この際、 Li_2CO_3 が存在することにより、リチウム過剰シリケート系化合物がリチ

ウム欠損になることはなく、高い充放電容量を示すものとなる。

[0064] アモルファス化の程度については、Cu K α 線を光源とするX線回折測定において、ボールミリング前の結晶性を有する試料についての(0 1 1)面由来の回折ピークの半値幅を $B(0\ 1\ 1)_{crystal}$ 、ボールミリングにより得られた試料の同ピークの半値幅を $B(0\ 1\ 1)_{milled}$ とした場合に、 $B(0\ 1\ 1)_{crystal}/B(0\ 1\ 1)_{milled}$ の比が0.1~0.5程度の範囲であればよい。

[0065] この方法では、カーボン材料としては、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、黒鉛等を用いることができる。

[0066] リチウムシリケート系化合物、カーボン材料および Li_2CO_3 の混合割合については、リチウムシリケート系化合物100質量部に対して、カーボン系材料を20~40質量部、 Li_2CO_3 を20~40質量部とすればよい。

[0067] リチウムシリケート系化合物がアモルファス化するまでボールミリング処理を行った後、熱処理を行う。熱処理は、リチウムシリケート系化合物に含まれる遷移金属イオンを2価に保持するために、還元性雰囲気下で行う。この場合の還元性雰囲気としては、熔融塩中でのリチウムシリケート系化合物の合成反応と同様に、2価の遷移金属イオンが金属状態まで還元されることを抑制するめに、二酸化炭素と還元性ガスの混合ガス雰囲気中であることが好ましい。二酸化炭素と還元性ガスの混合割合は、リチウムシリケート系化合物の合成反応時と同様とすればよい。

[0068] 熱処理温度は、500~800℃とすることが好ましい。熱処理温度が低すぎる場合には、リチウムシリケート系化合物の周りにカーボンを均一に析出させることが難しく、一方、熱処理温度が高すぎると、リチウムシリケート系化合物の分解やリチウム欠損が生じることがあり、充放電容量が低下するので好ましくない。また、熱処理時間は、通常、1~10時間とすればよい。

[0069] また、その他のカーボン被覆処理方法として、上記リチウムシリケート系化合物に、カーボン材料とLiFを加え、上記した方法と同様にして、ボー

ルミルによってリチウムシリケート系化合物がアモルファス化するまで均一に混合した後、熱処理を行ってもよい。この場合には、上記した場合と同様に、リチウムシリケート系化合物の再結晶化と同時にカーボンが該リチウムシリケート系化合物の周りに均一に析出して被覆して、導電性が向上し、さらに、リチウムシリケート系化合物の酸素原子の一部がフッ素原子と置換して、以下の組成式で表されるフッ素含有リチウムシリケート系化合物が形成される。

[0070] 組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Si}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c-y}\text{F}_{2y}$

式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、FeまたはMnであり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0.2$ 、 $0 < y < 1$ である。

[0071] この化合物は、Fが添加されたことにより、正極として用いた場合に、平均電圧が上昇して、より優れた性能を有する正極材料となる。この際、LiFが存在することにより、リチウム過剰シリケート系化合物がリチウム欠損になることはなく、高い充放電容量を示すものとなる。

[0072] この方法では、リチウムシリケート系化合物、カーボン材料およびLiFの混合割合については、リチウムシリケート系化合物100質量部に対して、カーボン系材料を20～40質量部、LiFを10～40質量部とすればよい。さらに、必要に応じて、 Li_2CO_3 が含まれていてもよい。ボールミリングおよび熱処理の条件については、上記した場合と同様とすればよい。

[0073] <二次電池用正極>

本発明の製造方法により得られるリチウムシリケート系化合物はもちろん、カーボン被覆処理を行ったりリチウムシリケート系化合物、およびフッ素添加されたりリチウムシリケート系化合物は、いずれもリチウムイオン二次電池などの正極用活物質として有効に使用できる。これらのリチウムシリケート

系化合物を用いる正極は、通常のリチウムイオン二次電池用正極と同様の構造とすることができる。

[0074] たとえば、上記リチウムシリケート系化合物に、アセチレンブラック（A B）、ケッチェンブラック（K B）、気相法炭素繊維（V a p o r G r o w n C a r b o n F i b e r : V G C F）等の導電助剤、ポリフッ化ビニリデン（P o l y V i n y l i d i n e D i F l u o r i d e : P V d F）、ポリ四フッ化エチレン（P T F E）、スチレン-ブタジエンゴム（S B R）等のバインダー、N-メチル-2-ピロリドン（N M P）等の溶媒を加えてペースト状として、これを集電体に塗布することによって正極を作製することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、たとえば、リチウムシリケート系化合物100質量部に対して、5～20質量部とすることができる。また、バインダーの使用量についても、特に限定的ではないが、たとえば、リチウムシリケート系化合物100質量部に対して、5～20質量部とすることができる。また、その他の方法として、リチウムシリケート系化合物と、上記の導電助剤およびバインダーを混合したものを、乳鉢やプレス機を用いて混練してフィルム状とし、これを集電体へプレス機で圧着する方法によっても正極を製造することが出来る。

[0075] 集電体としては、特に限定はなく、従来からリチウムイオン二次電池用正極として使用されている材料、たとえば、アルミ箔、アルミメッシュ、ステンレスメッシュなどを用いることができる。さらに、カーボン不織布、カーボン織布なども集電体として使用できる。

[0076] 本発明の二次電池用正極は、その形状、厚さなどについては特に限定的ではないが、たとえば、活物質を充填した後、圧縮することによって、厚さを10～200 μ m、より好ましくは20～100 μ mとすることが好ましい。従って、使用する集電体の種類、構造等に応じて、圧縮後に上記した厚さとなるように、活物質の充填量を適宜決めればよい。

[0077] <充電状態または放電状態のリチウムシリケート系化合物>

本発明の製造方法により得られるリチウムシリケート系化合物はもちろん

、カーボン被覆処理を行ったりリチウムシリケート系化合物、およびフッ素添加されたりリチウムシリケート系化合物は、これをリチウムイオン二次電池用正極活物質として用いてリチウムイオン二次電池を作製し、充電および放電を行うことによって、その結晶構造が変化する。溶融塩中で合成して得たりリチウムシリケート系化合物は、構造が不安定であり、充電容量も少ないが、充放電により構造が変化して安定化することによって、安定した充放電容量が得られるようになる。一旦、充放電を行ってリチウムシリケート系化合物の結晶構造を変化させた後は、充電状態と放電状態でそれぞれ異なる結晶構造となるが、高い安定性を維持することができる。

[0078] この構造の安定化は、溶融塩法によってリチウムシリケート系化合物を合成する際に、充放電に関与しないアルカリ金属イオン（Na、K）がLiサイトの一部を置換することによってリチウムシリケート系化合物中に導入され、これにより結晶構造が安定化され、Liが充放電しても結晶構造が維持されることによるものと考えられる。さらに、Naのイオン半径（約0.99 Å）とKのイオン半径（約1.37 Å）は、Liのイオン半径（約0.59 Å）より大きいため、Liの移動がしやすくなり、Liの挿入・脱離量が増加し、結果的に充放電容量の向上につながると考えられる。この場合の充電方法および放電方法は特に限定されないが、たとえば、電池容量に対して0.1 Cの電流値を用いて定電流充電・放電させればよい。充電および放電時の電圧は、リチウムイオン二次電池の構成要素に応じて決めればよいが、通常は、金属リチウムを対極とした場合に4.8 V～1.0 V程度とすることができ、4.5 V～1.5 V程度とすることが好ましい。

[0079] 以下、充電状態および放電状態のそれぞれのリチウムシリケート系化合物の結晶構造について、具体例を挙げて説明する。

[0080] (i) 鉄含有リチウムシリケート系化合物

まず、溶融塩中で合成して得られた組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{FeSi}_{1+\alpha}\text{O}_{4+}$ 。(式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、各添字は次の通りである： $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b <$

0. 2、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0. 2$) で表される鉄含有リチウムシリケート系化合物について説明する。

[0081] 該鉄含有リチウムシリケート系化合物を正極活物質として用い、負極材料としてリチウム金属を用いた二次電池について、4. 2 Vまで定電流充電を行うことによって、得られる充電状態のリチウムシリケート系化合物は、組成式： $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{FeSi}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$ (式中、A、a、b、cおよび α は上記に同じ) で表されるものとなる。

[0082] 該化合物について、波長0. 7 ÅのX線を用いてX線回折測定を行うと、回折角(2 θ)が5度から40度の範囲において、相対強度が最も高い5本の回折ピークの相対強度、回折角および半値幅はそれぞれ下記の値となる。なお、回折角および半値幅は、下記の値の $\pm 0. 03$ 度程度の範囲内となる。

[0083] 第1ピーク：相対強度100%、回折角10. 10度、半値幅0. 11度
 第2ピーク：相対強度 81%、回折角16. 06度、半値幅0. 10度
 第3ピーク：相対強度 76%、回折角 9. 88度、半値幅0. 14度
 第4ピーク：相対強度 58%、回折角14. 54度、半値幅0. 16度
 第5ピーク：相対強度 47%、回折角15. 50度、半値幅0. 12度

該化合物について、波長0. 7 ÅのX線を用いてX線回折測定を行うと、波長0. 7 ÅのX線を用いてX線回折測定を行って得られた回折パターンに対して、リチウムイオンと鉄イオンの不規則化を考慮したモデルで構造解析した結果、以下の結晶構造を有する。つまり、充電状態のリチウムシリケート系化合物は、結晶系：単斜晶、空間群： $P2_1$ 、格子パラメーター： $a = 8. 3576 \text{ \AA}$ 、 $b = 5. 0276 \text{ \AA}$ 、 $c = 8. 3940 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 103. 524$ 度、体積： $342. 9 \text{ \AA}^3$ を有することを特徴としている。なお、上記の結晶構造について、格子パラメーターの値は $\pm 0. 005$ 程度の範囲内となる。

[0084] 上記した回折ピークは、熔融塩中で合成した鉄含有リチウムシリケート系化合物の回折ピークとは異なっており、充電によって結晶構造が変化するこ

とを確認できる。

[0085] なお、上記した回折ピークについては、たとえば、次の方法で測定することができる。

[0086] まず、充電した電極を鎖状炭酸エステル系溶媒で数回洗浄して、電極表面に付着した不純物を取り除く。その後真空乾燥し、得られた電極から電極層（集電体含まない）を剥がし、ガラスキャピラリーに充填し、エポキシ樹脂接着剤を用いて封入する。その後、波長0.7 ÅのX線を用い、X線回折パターン測定することによって、充電状態のリチウムシリケート系化合物を確認することができる。この際、鎖状炭酸エステル系溶媒としては、たとえば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等を用いることができる。

[0087] また、上記した方法で4.2 Vまで充電した鉄含有リチウムシリケート系化合物について、1.5 Vまで定電流放電すると、得られる放電状態のリチウムシリケート系化合物は、組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{FeSi}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$ （式中、A、a、b、cおよび α は上記に同じ）で表されるものとなる。該化合物について、波長0.7 ÅのX線を用いてX線回折測定を行うと、回折角（ 2θ ）が5度から40度の範囲において、相対強度が最も高い5本の回折ピークの相対強度、回折角および半値幅はそれぞれ下記の値となる。なお、回折角および半値幅は、下記の値の ± 0.03 度程度の範囲内となる。

[0088] 第1ピーク：相対強度100%、回折角16.07度、半値幅0.08度

第2ピーク：相対強度 71%、回折角14.92度、半値幅0.17度

第3ピーク：相対強度 44%、回折角10.30度、半値幅0.08度

第4ピーク：相対強度 29%、回折角 9.82度、半値幅0.11度

第5ピーク：相対強度 26%、回折角21.98度、半値幅0.14度

該化合物について、波長0.7 ÅのX線を用いてX線回折測定を行うと、波長0.7 ÅのX線を用いてX線回折測定を行って得られた回折パターンに対して、リチウムイオンと鉄イオンの不規則化を考慮したモデルで構造解析した結果、以下の結晶構造を有する。つまり、放電状態のリチウムシリケート

ト系化合物は、結晶系：単斜晶、空間群： $P2_1$ 、格子パラメーター： $a = 8.319 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.0275 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.2569 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 98.47$ 度、格子体積： $341.6 \text{ \AA}^3$ を有することを特徴としている。なお、上記の結晶構造について、格子パラメーターの値は ± 0.005 程度の範囲内となる。

[0089] 上記した回折ピークは、熔融塩中で合成した鉄含有リチウムシリケート系化合物の回折ピークおよび充電後の鉄含有リチウムシリケート系化合物の回折ピークとはいずれも異なっており、放電によっても結晶構造が変化することが確認できる。

[0090] (ii) マンガン含有リチウムシリケート系化合物

次に、熔融塩中で合成して得られた組成式： $Li_{2+a-b}A_bMnSi_{1+\alpha}O_{4+}$ 。(式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0.2$)で表されるマンガン含有リチウムシリケート系化合物について説明する。

[0091] 該リチウムシリケート系化合物を正極活物質として用い、負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池について、4.2Vまで定電流充電を行うことによって、得られる充電状態のリチウムシリケート系化合物は、組成式： $Li_{1+a-b}A_bMnSi_{1+\alpha}O_{4+c}$ (式中、A、a、b、cおよび α は上記に同じ)で表されるものとなる。

[0092] 該化合物について、波長 $0.7 \text{ \AA}$ のX線を用いてX線回折測定を行うと、回折角(2θ)が5度から40度の範囲において、相対強度が最も高い5本の回折ピークの相対強度、回折角、および半値幅はそれぞれ下記の値となる。なお、回折角および半値幅は、下記の値の ± 0.03 度程度の範囲内となる。

[0093] 第1ピーク：相対強度100%、回折角 8.15度、半値幅0.18度
 第2ピーク：相対強度 64%、回折角11.60度、半値幅0.46度
 第3ピーク：相対強度 41%、回折角17.17度、半値幅0.18度
 第4ピーク：相対強度 37%、回折角11.04度、半値幅0.31度

第5ピーク：相対強度 34%、回折角 19.87度、半値幅 0.29度

上記した回折ピークは、熔融塩中で合成したマンガン含有リチウムシリケート系化合物とは異なっており、充電によって結晶構造が変化することが確認できる。

[0094] また、上記した方法で4.2Vまで充電したマンガン含有リチウムシリケート系化合物について、1.5Vまで定電流放電すると、得られる放電状態のマンガン含有リチウムシリケート系化合物は、組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{MnSi}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$ （式中、A、a、b、cおよび α は上記に同じ）で表されるものとなる。該化合物について、波長0.7ÅのX線を用いてX線回折測定を行うと、回折角（2 θ ）が5度から40度の範囲において、相対強度が最も高い5本の回折ピークの相対強度、回折角、および半値幅はそれぞれ下記の値となる。なお、回折角および半値幅は、下記の値の ± 0.03 度程度の範囲内となる。

[0095] 第1ピーク：相対強度100%、回折角 8.16度、半値幅 0.22度

第2ピーク：相対強度 71%、回折角 11.53度、半値幅 0.40度

第3ピーク：相対強度 67%、回折角 11.66度、半値幅 0.53度

第4ピーク：相対強度 61%、回折角 11.03度、半値幅 0.065度

第5ピーク：相対強度 52%、回折角 11.35度、半値幅 0.70度

上記した回折ピークは、熔融塩中で合成したマンガン含有リチウムシリケート系化合物の回折ピーク、および充電後のマンガン含有リチウムシリケート系化合物の回折ピークとはいずれも異なっており、放電によっても結晶構造が変化することが確認できる。

[0096] なお、上記した鉄含有リチウムシリケート系化合物およびマンガン含有リチウムシリケート系化合物のそれぞれにおいて、元素Aの置換量、すなわちbの値は、0.0001～0.05程度であることが好ましく、0.0005～0.02程度であることがより好ましい。

[0097] <二次電池>

上記した二次電池用正極を用いる二次電池は、公知の手法により製造する

ことができる。すなわち、正極材料として、上記した正極を使用し、負極材料として、公知の金属リチウムを用いるリチウム二次電池、黒鉛などの炭素系材料、シリコン薄膜などのシリコン系材料、銅－錫やコバルト－錫などの合金系材料、チタン酸リチウムなどの酸化物材料を使用するリチウムイオン二次電池、などが挙げられる。電解液として、公知のエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの非水系溶媒に過塩素酸リチウム、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を 0.5 mol/L から 1.7 mol/L の濃度で溶解させた溶液を使用し、さらにその他の公知の電池構成要素を使用して、常法に従って二次電池を組立てればよい。

以上、本発明のリチウムシリケート系化合物の製造方法の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0098] 以下に、本発明のリチウムシリケート系化合物の製造方法の実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

[0099] <マンガン系沈殿物の合成>

無水水酸化リチウム (LiOH) 2.5モルを1000mLの蒸留水に溶解させて水酸化リチウム水溶液を作製した。また、塩化マンガン4水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.25モルを500mLの蒸留水に溶解させて塩化マンガン水溶液を作製した。塩化マンガン水溶液に水酸化リチウム水溶液を室温 (約 20°C) にて数時間かけて徐々に滴下して、マンガン系沈殿物を生成した。その後、沈殿物を含む反応液を攪拌しながらに空気を吹き込み、室温にて1日間バブリング処理した。得られたマンガン系沈殿物は、濾過してから蒸留水で3回ほど洗浄濾過した。洗浄したマンガン系沈殿物は、 40°C にて一晩乾燥した。

[0100] 得られたマンガン系沈殿物をX線回折を用いて分析した結果、組成式：M

n O O Hで表される化合物であることがわかった。つまり、沈殿物 1 モルには、M n が 1 モル含まれる。また、S E Mにより、得られた沈殿物が多孔質であることを確認した。

[0101] <マンガン含有リチウムシリケート系化合物の合成>

<実施例 1 - 1>

炭酸リチウム（キシダ化学株式会社製、純度 99.9%）、炭酸ナトリウム（キシダ化学株式会社製、純度 99.5%）および炭酸カリウム（キシダ化学株式会社製、純度 99.5%）をモル比で 43.5 : 31.5 : 25 に混合して炭酸塩混合物を調製した。この炭酸塩混合物と、上記のマンガン系沈殿物 0.03 モルと、リチウムシリケート（ Li_2SiO_3 （キシダ化学株式会社製、純度 99.5%））0.03 モルと、を炭酸塩混合物 100 質量部に対して、マンガン系沈殿物とリチウムシリケートの合計量を 160 質量部の割合となるように混合した。これにアセトン 20 mL を加えてジルコニア製ボールミルにて 500 rpm で 60 分混合し、乾燥した。

[0102] 乾燥後の混合粉末を金坩堝中で加熱して、二酸化炭素（流量：100 mL / 分）と水素（流量：3 mL / 分）の混合ガス雰囲気下で、500℃に加熱して、炭酸塩混合物を溶融させた状態で 13 時間反応させた。

[0103] 反応後、反応系である炉心全体（金坩堝含む）を電気炉から取り出して、混合ガスを通じたまま室温まで急冷した。

[0104] 次に、固化した反応物に水（20 mL）を加えて、乳棒および乳鉢を用いて擦り潰した。こうして得られた粉体から塩等を取り除くために、粉体を水に溶解させてから濾過して、マンガン含有リチウムシリケート系化合物の粉体を得た。

[0105] 得られた生成物について、粉末 X 線回折装置により、Cu K α 線（波長：1.54 Å）を用いて X 線回折測定を行った。XRD パターンを図 1 および図 3 に示した。この XRD パターンは、報告されている空間群 $\text{Pmn}2_1$ の斜方晶 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のパターンとほぼ一致した。最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.3129(5) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3790(5) \text{ \AA}$

、 $c = 4.9689(5) \text{ \AA}$ であった。算出されたa軸およびc軸の長さは、文献値 ($a = 6.3109(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3800(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9662(8) \text{ \AA}$; R. Dominko et al., *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 217–222) と比較すると、わずかに大きい値を示した。

[0106] また、得られた生成物を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。結果を図2に示した。粒子サイズおよび形状を確認したところ、幅：50～150 nm、長さ：800～1000 nm程度の針状粒子からなっていた。前述の方法により平均幅および平均長さを算出したところ、平均幅：100 nm、平均長さ：900 nmであった。

[0107] <比較例1>

実施例1-1のマンガン系沈殿物のかわりにシュウ酸マンガン ($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.03モルを用いて、実施例1-1と同様の合成条件でマンガン含有リチウムシリケート化合物を合成した。

[0108] 得られた生成物について、粉末X線回折装置により、CuK α 線を用いてX線回折測定を行った。XRDパターンを図1に示した。このXRDパターンは、報告されている空間群 $\text{Pmn}2_1$ の斜方晶 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のパターンとほぼ一致した。最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.2935(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3561(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9538(9) \text{ \AA}$ であった。算出されたa軸、b軸およびc軸のすべての長さは、文献値 ($a = 6.3109(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3800(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9662(8) \text{ \AA}$) と比較すると、小さい値を示した。

[0109] また、得られた生成物を、SEMで観察した。結果を図1に示した。粒子サイズおよび形状を確認したところ、粒径が100～1000 nm程度の微粒子からなっていた。前述の方法により平均粒径を算出したところ、500 nmであった。

[0110] <実施例1-2>

加熱温度 (反応温度すなわち溶融塩の温度に相当) を500℃から475

℃に変更した他は、実施例 1-1 と同様にしてマンガン含有リチウムシリケート化合物を合成した。

[0111] 得られた生成物について、粉末 X 線回折装置により、Cu K α 線を用いて X 線回折測定を行った。XRD パターンを図 3 に示した。この XRD パターンは、報告されている空間群 $Pmn2_1$ の斜方晶 Li_2MnSiO_4 のパターンとほぼ一致した。最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.3060(8) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3816(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9688(2) \text{ \AA}$ であった。算出された a 軸、b 軸および c 軸の長さは、文献値 ($a = 6.3109(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3800(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9662(8) \text{ \AA}$) と比較すると、a 軸がわずかに小さく、b 軸と c 軸がわずかに大きい値を示した。

[0112] また、得られた生成物を、SEM で観察した。結果を図 7 に示した。粒子サイズおよび形状を確認したところ、幅：50～130 nm、長さ：300～1000 nm 程度の針状粒子からなっていた。前述の方法により平均幅および平均長さを算出したところ、平均幅：80 nm、平均長さ：500 nm であった。

[0113] <実施例 2-1>

加熱温度を 500℃ から 550℃ に変更した他は、実施例 1-1 と同様にしてマンガン含有リチウムシリケート化合物を合成した。

[0114] 得られた生成物について、粉末 X 線回折装置により、Cu K α 線を用いて X 線回折測定を行った。XRD パターンを図 3 に示した。この XRD パターンは、報告されている空間群 $Pmn2_1$ の斜方晶 Li_2MnSiO_4 のパターンとほぼ一致した。最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.3133(4) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3771(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9671(5) \text{ \AA}$ であった。算出された a 軸、b 軸および c 軸の長さは、文献値 ($a = 6.3109(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3800(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9662(8) \text{ \AA}$) と比較すると、a 軸と c 軸がわずかに大きい値を示し、b 軸はわずかに小さい値を示した。

[0115] また、得られた生成物を、SEM で観察した。結果を図 5 に示した。粒子

サイズおよび形状を確認したところ、長手方向直径：400 nm～数 μ m、厚さ：40～150 nm程度の板状粒子からなっていた。前述の方法により平均径および平均厚さを算出したところ、平均径：600 nm、平均厚さ：70 nmであった。

[0116] <実施例2-2>

加熱温度を500℃から525℃に変更した他は、実施例1-1と同様にしてマンガン含有リチウムシリケート化合物を合成した。

[0117] 得られた生成物について、粉末X線回折装置により、CuK α 線を用いてX線回折測定を行った。XRDパターンを図3に示した。このXRDパターンは、報告されている空間群Pmn2₁の斜方晶Li₂MnSiO₄のパターンとほぼ一致した。最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.3163(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3789(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9703(2) \text{ \AA}$ であった。算出されたa軸、b軸およびc軸の長さは、文献値（ $a = 6.3109(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3800(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9662(8) \text{ \AA}$ ）と比較すると、a軸とc軸がわずかに大きい値を示した。

[0118] また、得られた生成物を、SEMで観察した。結果を図6に示した。粒子サイズおよび形状を確認したところ、長手方向直径：400～数 μ m、厚さ：80～150 nm程度の板状粒子からなっていた。前述の方法により平均径および平均厚さを算出したところ、平均径：600 nm、平均厚さ：100 nmであった。

[0119] <実施例3-1>

加熱温度を500℃から450℃に変更した他は、実施例1-1と同様にしてマンガン含有リチウムシリケート化合物を合成した。

[0120] 得られた生成物について、粉末X線回折装置により、CuK α 線を用いてX線回折測定を行った。XRDパターンを図3に示した。このXRDパターンは、報告されている空間群Pmn2₁の斜方晶Li₂MnSiO₄のパターンとほぼ一致した。最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.3144(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3750(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9728(4) \text{ \AA}$ であ

った。算出されたa軸、b軸およびc軸の長さは、文献値 ($a = 6.3109(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3800(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9662(8) \text{ \AA}$) と比較すると、a軸とc軸がわずかに大きい値を示し、b軸はわずかに小さい値を示した。

[0121] また、得られた生成物を、SEMで観察した。結果を図7に示した。粒子サイズおよび形状を確認したところ、粒径が100 nm以下の微粒子からなっていた。前述の方法により平均粒径を算出したところ、50 nmであった。

[0122] <実施例4-1>

次の手順で、鉄添加マンガン系沈殿物を合成した。水酸化リチウム (LiOH) 2.5モルを1000 mLの蒸留水に溶解させて水酸化リチウム水溶液を作製した。また、塩化マンガン4水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.225モルおよび硝酸鉄(III) 9水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を0.025モルを500 mLの蒸留水に溶解させて鉄-マンガン水溶液を作製した。鉄-マンガン水溶液に水酸化リチウム水溶液を徐々に滴下して、鉄添加マンガン系沈殿物を生成した。その後、沈殿物を含む反応液に空気を吹き込み、室温にて1日間バブリングした。得られた鉄添加マンガン系沈殿物は、濾過してから蒸留水で3回ほど洗浄濾過した。洗浄した鉄添加マンガン系沈殿物は、40℃にて一晩乾燥した。

[0123] 鉄添加マンガン系沈殿物に変更した他は実施例3-1と同様にして、マンガンの1割が鉄で置換されたマンガン含有リチウムシリケート化合物 ($\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{FeSiO}_4$) を合成した。

[0124] 得られた生成物について、粉末X線回折装置により、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いてX線回折測定を行った。XRDパターンを図4に示した。このXRDパターンは、報告されている空間群 $\text{Pmn}2_1$ の斜方晶 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のパターンとほぼ一致したが、鉄のドーブを示すピーク位置のシフトが観察された。

[0125] 最小二乗法により格子定数を計算した結果、 $a = 6.3023(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3614(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9611(3) \text{ \AA}$ であった。算出され

たa軸、b軸およびc軸のすべての長さは、実施例3-1の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケートの格子定数（ $a = 6.3144(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.3750(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9728(4) \text{ \AA}$ ）と比較すると、小さい値を示した。

[0126] また、得られた生成物を、SEMで観察した。結果を図9に示した。粒子サイズおよび形状を確認したところ、幅：50～200 nm、長さ：200～800 nm程度の針状粒子からなっていた。前述の方法により平均幅および平均長さを算出したところ、平均幅：100 nm、平均長さ：500 nmであった。

[0127] <組成分析>

実施例1-1、2-1、3-1および比較例1の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケート化合物の組成をICP発光分光法により分析した。分析結果を表1に示した。分析手順を以下に説明する。ICP発光分光分析装置は、Rigaku and SPECTRO社製のCIROS-120EOPを用いた。

[0128] <比表面積の測定>

実施例1-1、2-1、3-1および比較例1の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケート化合物の比表面積をBET吸着等温式を用いた窒素物理吸着法により測定した。分析結果を表1に示した。

[0129] [表1]

	マンガン原料	合成温度 [°C]	比表面積 [m ² /g]	組成分析結果
実施例1-1	マンガン系沈殿物	500	19.4	Li _{2.019} Na _{0.030} K _{0.017} MnSi _{1.130} O _{4.288}
実施例2-1	マンガン系沈殿物	550	7.4	Li _{2.011} Na _{0.013} K _{0.007} MnSi _{1.044} O _{4.796}
実施例3-1	マンガン系沈殿物	450	36.9	Li _{1.910} Na _{0.010} K _{0.007} MnSi _{1.050} O _{3.993}
比較例1	シュウ酸マンガン	500	12.5	Li _{1.909} Na _{0.020} K _{0.012} MnSi _{1.009} O _{3.920}

[0130] 表1に示した各実施例の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケート系化合物は、ケイ素の含有量が化学量論的組成よりも過剰であった。しかし、比較例1の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケート系化合物は、ケイ素含有量は、化学量論的組成から誤差範囲でしかずれておらず

、ケイ素を過剰に含有する化合物を合成することはできなかった。また、実施例 3-1 の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケート系化合物は、比較例 1 のものと同様に、微粒子状であった。しかし、実施例 3-1 の方法によれば、比表面積が非常に大きい微細な粒子が得られることが分かった。

[0131] <格子定数について>

上記の通り、各実施例の方法により得られた Fe を含まないマンガン含有リチウムシリケートは、その格子定数を文献値と比較した場合、a 軸、b 軸および c 軸のうちの少なくとも一つが文献値よりも大きかった。

[0132] <二次電池の作製>

各実施例および比較例の方法により得られたマンガン含有リチウムシリケート系化合物のうちのいずれかを正極活物質として用い、リチウム二次電池を作製した。

[0133] リチウムシリケート系化合物 100 質量部に対して、アセチレンブラック (AB) と PTFE の混合物 (AB:PTFE (質量比) = 2:1 の混合物) 25 質量部を添加し、混練した後フィルム状にして、アルミニウム製の集電体に圧着して電極を作製し、140℃で3時間真空乾燥した。その後、エチレンカーボネート (EC) : ジメチレンカーボネート (DMC) = 1:1 に LiPF₆ を溶解して 1 mol/L とした溶液を電解液として用い、セパレータとしてポリプロピレン膜 (セルガード製、Celgard 2400)、負極としてリチウム金属箔を用いたコイン電池を試作した。得られたコイン電池は、正極活物質の合成方法が実施例 1-1 であった電池を #11、実施例 1-2 であった電池を #12、実施例 2-1 であった電池を #21、実施例 2-2 であった電池を #22、実施例 3-1 であった電池を #31、実施例 4-1 であった電池を #41、比較例 1 であった電池を #C1 とした。

[0134] <充放電試験>

これらのコイン電池について 30℃にて充放電試験を行った。試験条件は、0.1Cにて電圧 4.5~1.5V (ただし初回定電圧充電は 4.5V で

10時間)とした。結果を図10～図16および表2に示した。図10～図16は、1～5サイクルまでの充放電曲線図である。

[0135] [表2]

電池 No.	リチウムシリケート 系化合物		充放電試験結果					
	合成 温度 [°C]	SEM 観察	初期 充電容量	初期 放電容量	初期放電 平均電圧	初期充 放電効率	5サイクル後の 放電容量	5サイクル後の 放電平均電圧
			mAh/g	mAh/g	V	%	mAh/g	V
#11	500	針状	150.22	126.75	2.90	84.38	119.01	2.87
#12	475	針状	149.60	124.68	2.86	83.34	107.66	2.80
#21	550	板状	185.06	114.14	2.93	61.68	91.39	2.86
#22	525	板状	176.46	122.06	2.84	69.17	94.16	2.74
#31	450	微粒子	98.44	87.29	2.86	88.67	81.79	2.84
#41	450	針状	220.91	204.61	2.75	92.62	144.06	2.70
#C1	500	微粒子	113.37	78.50	2.74	69.24	54.09	2.64

[0136] 表2に示した6種類の電池#11～#41は、いずれも、電池#C1と同等あるいはそれ以上の放電平均電圧を示した。これらの中には、初期充電容量、初期充放電効率、5サイクル後の放電容量維持率が、電池#C1よりも優れるものがあった。以下に、個々に説明する。

[0137] 電池#11および#12は、それぞれ、実施例1-1および実施例1-2の製造方法により合成されたりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いたりチウム二次電池である。実施例1-1で得られた化合物および実施例1-2で得られた化合物のSEM観察によれば、いずれも粒子の形状は針状であった。また、X線回折パターンによれば、いずれの化合物も、16°付近に見られる(010)面由来のピークが、他の実施例で合成された化合物よりもブロードであった。つまり、実施例1-1および1-2で得られた化合物の結晶性は低かった。さらに、24°付近に見られる(011)面由来の回折ピークの強度は、目立ったものではなかった。このようなりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いた#11および#12の電池は、不可逆容量が小さく、サイクル特性に特に優れる(5サイクル後の容量維持率、電池#11:94%、電池#12:86%)ことがわかった。

[0138] 電池#21および#22は、それぞれ、実施例2-1および実施例2-2

の製造方法により合成されたりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いたりチウム二次電池である。実施例 2-1 で得られた化合物および実施例 2-2 で得られた化合物の SEM 観察によれば、いずれも粒子の形状は板状であった。また、X 線回折パターンによれば、いずれの化合物も、 16° 付近に見られる (0 1 0) 面由来のピークが、他の実施例で合成された化合物よりもシャープであった。つまり、実施例 2-1 および 2-2 によれば、結晶性の高い化合物が得られた。さらに、最も強度の高いメインピークは、 24° 付近に見られる (0 1 1) 面由来の回折ピークであった。このようなりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いた # 2 1 および # 2 2 の電池は、初期充電容量および初期放電平均電圧が高いことがわかった。

[0139] 電池 # 3 1 は、実施例 3-1 の製造方法により合成されたりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いたりチウム二次電池である。実施例 3-1 で得られた化合物の SEM 観察によれば、粒子は極微細で形状の識別は困難であった。また、X 線回折パターンによれば、いずれの回折ピークもブロードであって、結晶性が低かった。さらに、 24° 付近に見られる (0 1 1) 面由来の回折ピークの強度は低かった。つまり、実施例 3-1 で合成された化合物の X 線回折パターンは、実施例 1-1 および 1-2 で合成された化合物の X 線回折パターンに近かった。このようなりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いた # 3 1 の電池は、# 1 1 と同様に、不可逆容量が小さくサイクル特性が高い (5 サイクル後の容量維持率: 94%) ことがわかった。

[0140] 電池 # 4 1 は、実施例 4-1 の製造方法により合成されたりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いたりチウム二次電池である。実施例 4-1 で得られた化合物の SEM 観察によれば、粒子は針状であった。また、X 線回折パターンによれば、いずれの化合物も、 16° 付近に見られる (0 1 0) 面由来の回折ピークが、他の実施例で合成された化合物よりもブロードであった。つまり、実施例 4-1 で得られた化合物の結晶性は低かった。さらに、 24° 付近に見られる (0 1 1) 面由来の回折ピークの強度は、目

立ったものではなかった。このようなりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いた#41の電池は、#11と同様に不可逆容量が小さくサイクル特性が高いと考えられるが、鉄のドーピングにより、不可逆容量が際立って小さくなった。また、電池#41は、高い充電容量・放電容量を示した。

[0141] 電池#C1は、比較例1の製造方法により合成されたりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いたりチウム二次電池である。比較例1で得られた化合物のSEM観察によれば、粒子は微細で形状の識別は困難であった。また、X線回折パターンによれば、いずれの回折ピークもシャープであって、結晶性が高かった。このようなりチウムシリケート系化合物を正極活物質として用いた#C1の電池は、初期充電容量がそれ程大きくないのに不可逆容量が大きく、初期放電平均電圧が低く、サイクル特性も低い（5サイクル後の容量維持率：69%）ことがわかった。

[0142] <X線回折パターンの解析>

図1、図3および図4に示したX線回折パターンにおいて、回折強度が最も強い6本の回折ピークの相対強度、回折角（ 2θ ）および半値幅を読み取った。結果を表3に示した。なお、表3において、相対強度は、回折ピークのうち相対強度の値が最大であったものを100とした。

[0143] 実施例2-1および実施例2-2の方法により合成された板状の粒子を含むりチウムシリケート系化合物のX線回折パターンでは、 33° 付近に見られる（200）面由来の回折ピークの強度は、 36° 付近に見られる（020）面由来の回折ピークよりも高かった。また、この 33° 付近に見られる（200）面由来の回折ピークの強度は、 28° 付近に見られる（111）面由来の回折ピークよりも高かった。さらに、 33° 付近では、2つのピークが明確に分離して見られた。

[0144] 一方、実施例1-1、1-2、3-1および4-1の方法により合成された針状または微粒子状の粒子を含むりチウムシリケート系化合物のX線回折パターンでは、 33° 付近に見られる（200）面由来の回折ピークの強度は、 36° 付近に見られる（020）面由来の回折ピークよりも低かった。

また、実施例 1-1、1-2 および 3-1 の方法により合成されリチウムシリケート系化合物の X 線回折パターンでは、 33° 付近に見られる (200) 面由来の回折ピークの強度は、 28° 付近に見られる (111) 面由来の回折ピークよりも低かった。

[0145]

[表3]

	第1ビーク 第2ビーク 第3ビーク 第4ビーク 第5ビーク 第6ビーク	相対強度	回折角	半値幅	実施例 2-1	第1ビーク 第2ビーク 第3ビーク 第4ビーク 第5ビーク 第6ビーク	相対強度	回折角	半値幅	実施例 3-1	第1ビーク 第2ビーク 第3ビーク 第4ビーク 第5ビーク 第6ビーク	相対強度	回折角	半値幅
実施例 1-1	第1ビーク	100.0	24.301	0.285	実施例 2-1	第1ビーク	100.0	24.338	0.170	実施例 3-1	第1ビーク	100.0	36.051	0.259
	第2ビーク	84.6	36.059	0.208		第2ビーク	63.2	32.848	0.162		第2ビーク	81.0	24.275	0.468
	第3ビーク	76.1	28.149	0.174		第3ビーク	51.3	36.115	0.194		第3ビーク	78.9	28.174	0.241
	第4ビーク	73.1	32.801	0.310		第4ビーク	49.1	16.429	0.176		第4ビーク	78.4	32.826	0.484
	第5ビーク	36.1	16.381	0.333		第5ビーク	48.5	28.207	0.156		第5ビーク	27.6	16.423	0.522
	第6ビーク	29.5	33.224	0.446		第6ビーク	33.6	33.289	0.213		第6ビーク	24.6	37.567	0.448
実施例 1-2	第1ビーク	100.0	36.140	0.248	実施例 2-2	第1ビーク	100.0	24.343	0.167	実施例 4-1	第1ビーク	100.0	36.175	0.234
	第2ビーク	83.2	24.346	0.418		第2ビーク	59.7	32.855	0.161		第2ビーク	98.9	24.439	0.377
	第3ビーク	79.8	28.224	0.218		第3ビーク	54.4	16.434	0.155		第3ビーク	87.1	32.933	0.397
	第4ビーク	71.3	32.913	0.470		第4ビーク	49.1	36.121	0.195		第4ビーク	86.0	28.284	0.235
	第5ビーク	26.7	37.657	0.335		第5ビーク	44.8	28.215	0.155		第5ビーク	37.5	16.489	0.390
	第6ビーク	26.4	16.467	0.482		第6ビーク	38.9	33.296	0.166		第6ビーク	34.5	37.729	0.447
比較例 1	第1ビーク	100.0	24.470	0.243	比較例 1	第1ビーク	100.0	24.470	0.243	比較例 1	第1ビーク	100.0	24.470	0.243
	第2ビーク	67.4	32.973	0.267		第2ビーク	67.4	32.973	0.267		第2ビーク	67.4	32.973	0.267
	第3ビーク	55.9	16.566	0.222		第3ビーク	55.9	16.566	0.222		第3ビーク	55.9	16.566	0.222
	第4ビーク	52.5	36.232	0.271		第4ビーク	52.5	36.232	0.271		第4ビーク	52.5	36.232	0.271
	第5ビーク	50.7	28.330	0.221		第5ビーク	50.7	28.330	0.221		第5ビーク	50.7	28.330	0.221
	第6ビーク	37.3	33.425	0.277		第6ビーク	37.3	33.425	0.277		第6ビーク	37.3	33.425	0.277

請求の範囲

- [請求項1] 組成式： $\text{Li}_{2+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Si}_{1+\alpha}\text{O}_{4+c}$ （式中、Aは、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、Mは、FeおよびMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、M'は、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。各添字は次の通りである： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $-1 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < \alpha \leq 0.2$ ）で表されることを特徴とするケイ素過剰のリチウムシリケート系化合物。
- [請求項2] CuK α 線を用いるX線回折測定において、板状粒子を含み回折角（ 2θ ）が 33° 付近に現れる回折ピークが 36° 付近に現れる回折ピークよりも高い粉末、または、針状粒子もしくは微粒子を含み 2θ が 33° 付近に現れる回折ピークが 36° 付近に現れる回折ピークよりも低い粉末からなる請求項1記載のリチウムシリケート系化合物。
- [請求項3] 平均径が $400 \sim 1000 \text{ nm}$ 、平均厚さが $40 \sim 170 \text{ nm}$ の板状粒子、平均幅が $30 \sim 180 \text{ nm}$ 、平均長さが $300 \sim 1200 \text{ nm}$ の針状粒子、または比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子を含む粉末からなる請求項1に記載のリチウムシリケート系化合物。
- [請求項4] アルカリ金属塩から選ばれた少なくとも一種を含む熔融塩中で、二酸化炭素および還元性ガスを含む混合ガス雰囲気下において、 Li_2SiO_3 で表される珪酸リチウム化合物と、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む遷移金属元素含有物質と、を 300°C 以上 600°C 以下で反応させるリチウムシリケート系化合物の製造方法において、
前記遷移金属元素含有物質は、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む化合物を含む遷移金属含有水溶液をアルカリ性にして形成される沈殿物を含むことを特徴とするケイ素過剰の

リチウムシリケート系化合物の製造方法。

[請求項5] 前記沈殿物は、酸化数が2～4価の鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む請求項4に記載のリチウムシリケート系化合物の製造方法。

[請求項6] 前記遷移金属含有水溶液は、塩化マンガン(II)、硝酸マンガン(II)、硫酸マンガン(II)、酢酸マンガン(II)、酢酸マンガン(III)、アセチル酢酸マンガン(II)、過マンガン酸カリウム(VII)、アセチル酢酸マンガン(III)、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、硝酸鉄(III)、硫酸鉄(II)およびこれらの水和物のうちの少なくとも一種を含む請求項4に記載のリチウムシリケート系化合物の製造方法。

[請求項7] 前記沈殿物は、前記遷移金属含有水溶液に水酸化リチウム水溶液を滴下して形成される請求項4に記載のリチウムシリケート系化合物の製造方法。

[請求項8] 前記珪酸リチウム化合物と前記遷移金属元素含有物質とを400℃以上560℃以下で反応させる請求項4に記載のリチウムシリケート系化合物の製造方法。

[請求項9] 前記溶融塩は、リチウム塩を含む請求項4に記載のリチウムシリケート系化合物の製造方法。

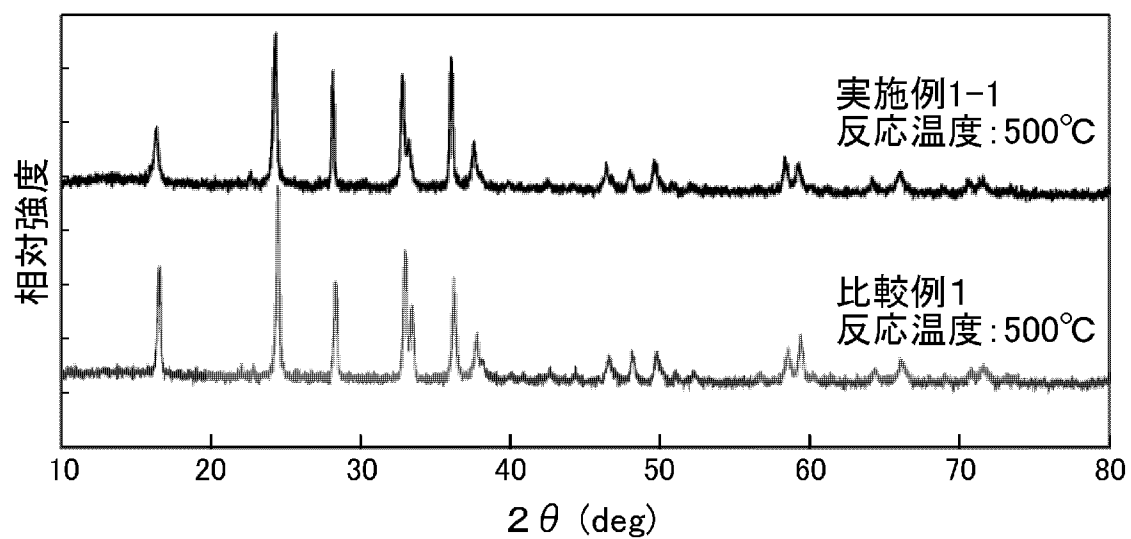
[請求項10] 前記溶融塩は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属硝酸塩およびアルカリ金属水酸化物のうちの少なくとも一種を含む請求項4に記載のリチウムシリケート系化合物の製造方法。

[請求項11] 前記遷移金属元素含有物質は、該遷移金属元素含有物質に含まれる金属元素の合計量を100モル%として、鉄およびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移金属元素を50～100モル%と、Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、V、MoおよびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素を0～50モル%含む請求項4に記載のリチウムシリケート

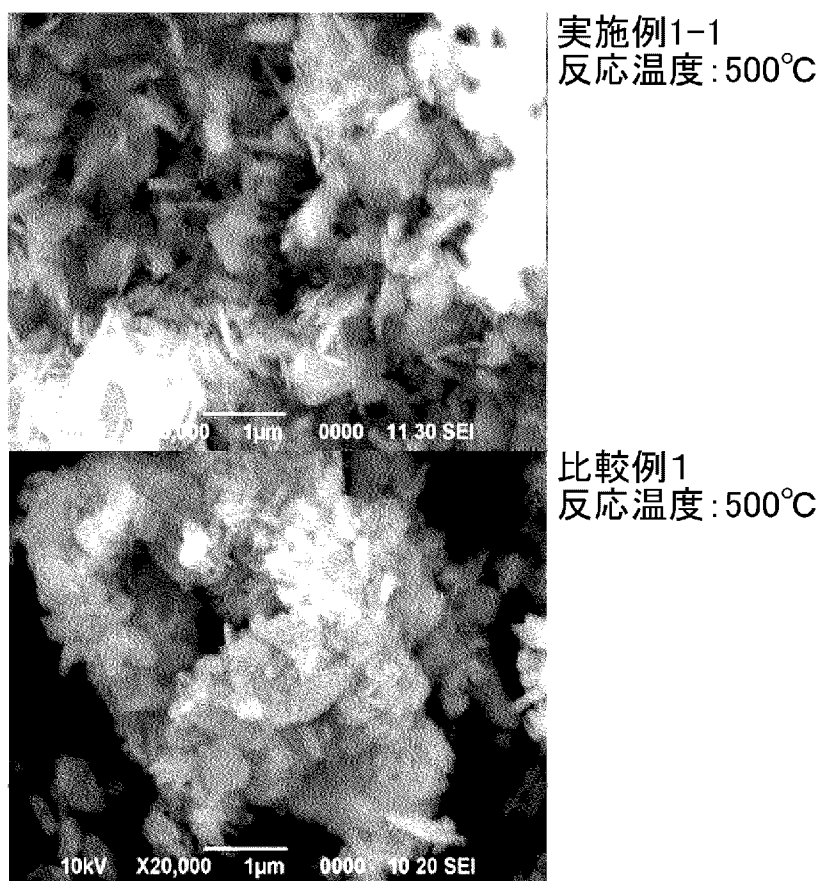
系化合物の製造方法。

- [請求項12] 請求項4に記載の方法でリチウムシリケート系化合物を製造した後、前記アルカリ金属塩を溶媒により除去する工程を含む、リチウムシリケート系化合物の製造方法。
- [請求項13] 請求項1に記載のリチウムシリケート系化合物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項14] 請求項13に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項15] 請求項14に記載のリチウムイオン二次電池用正極を構成要素として含むリチウムイオン二次電池。
- [請求項16] 請求項4に記載の方法によって得られたリチウムシリケート系化合物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項17] 請求項16に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項18] 請求項17に記載のリチウムイオン二次電池用正極を構成要素として含むリチウムイオン二次電池。

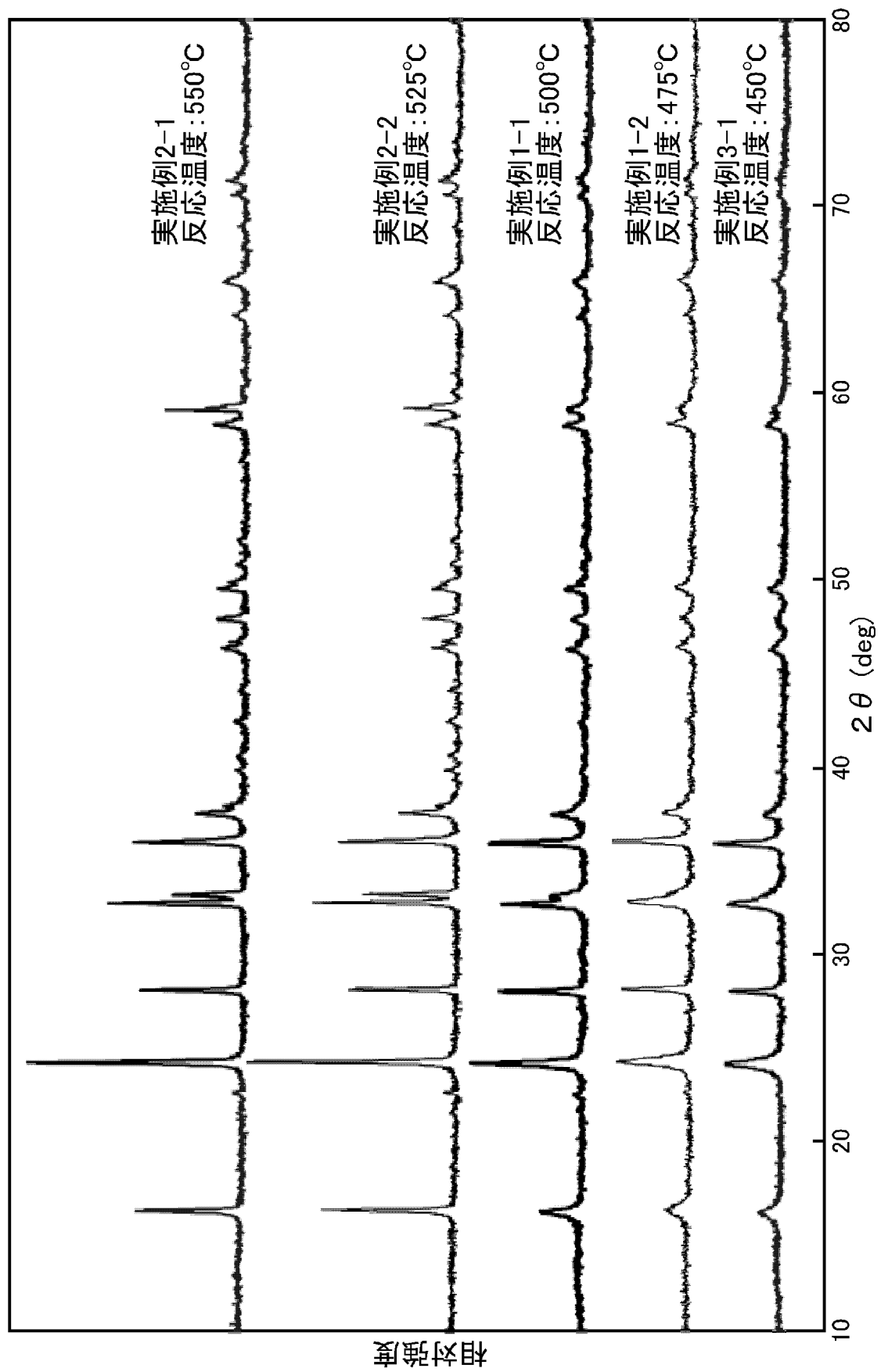
[図1]



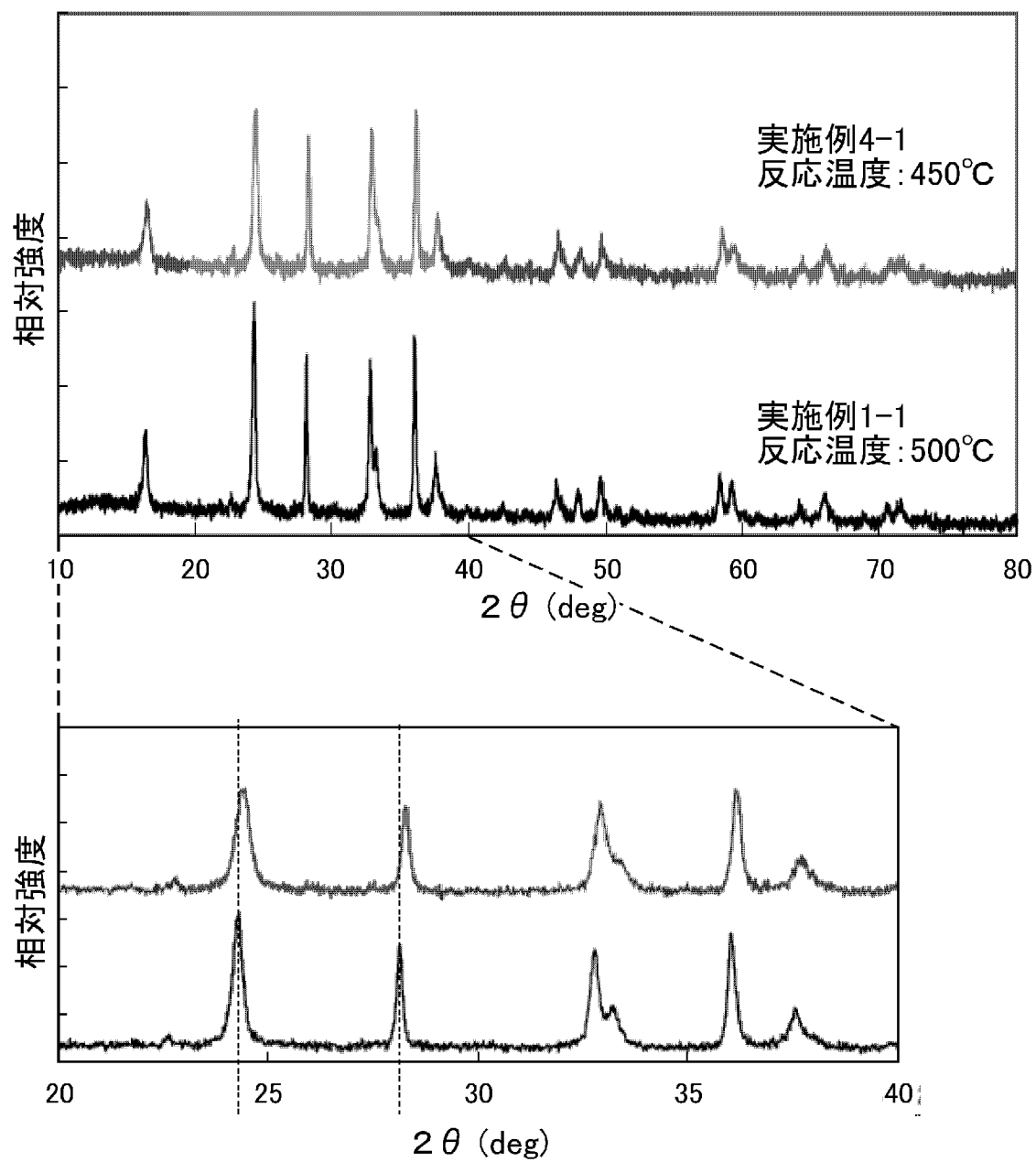
[図2]



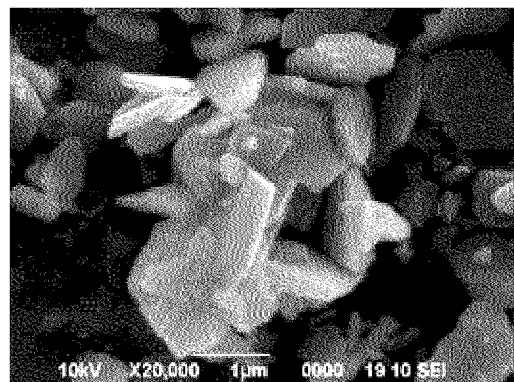
[図3]



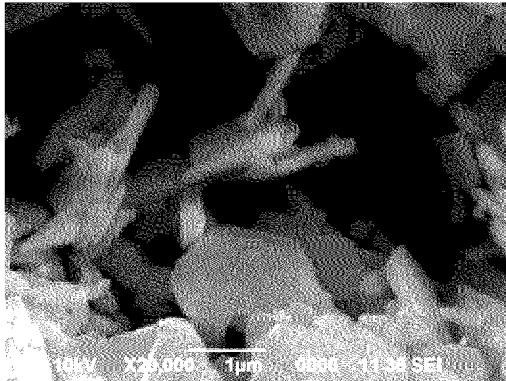
[図4]



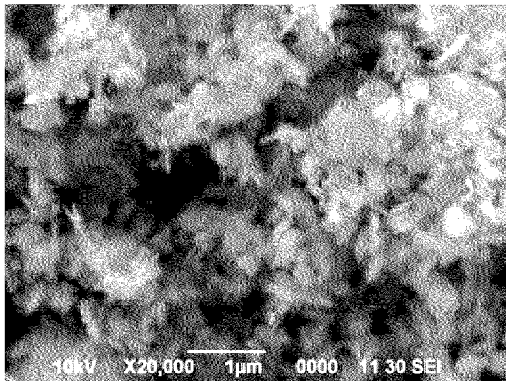
[図5]

実施例2-1
反応温度: 550°C

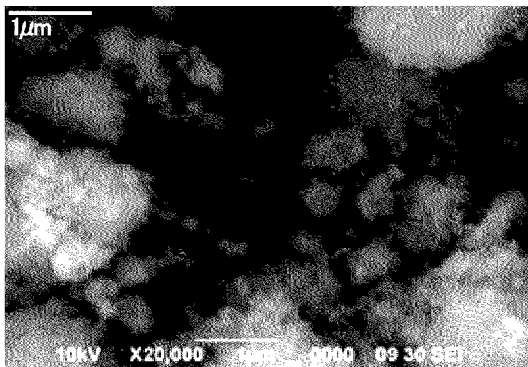
[図6]

実施例2-2
反応温度: 525°C

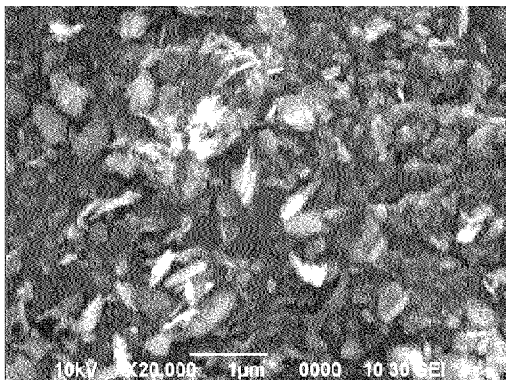
[図7]

実施例1-2
反応温度: 475°C

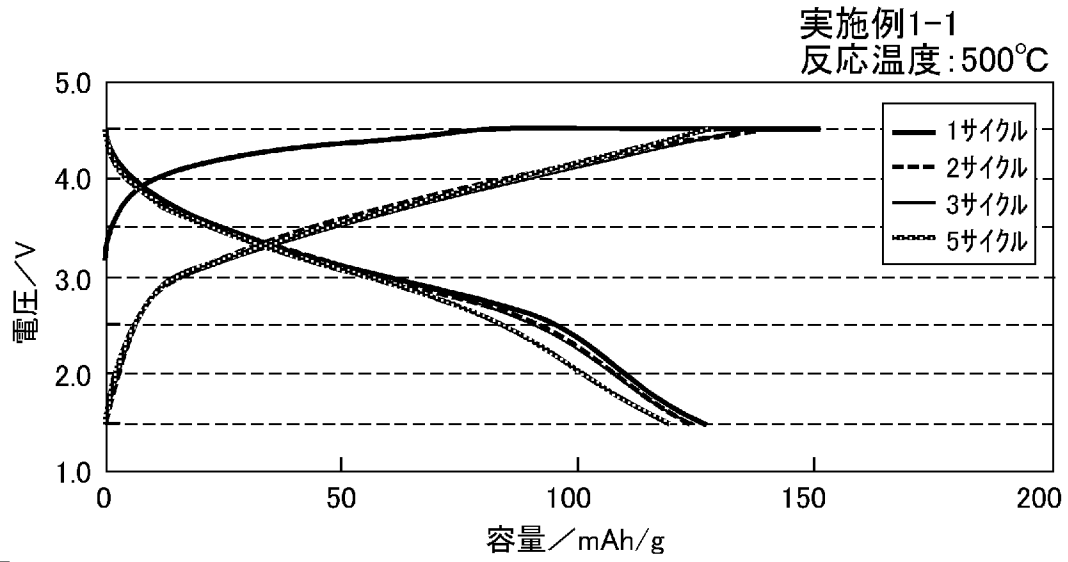
[図8]

実施例3-1
反応温度: 450°C

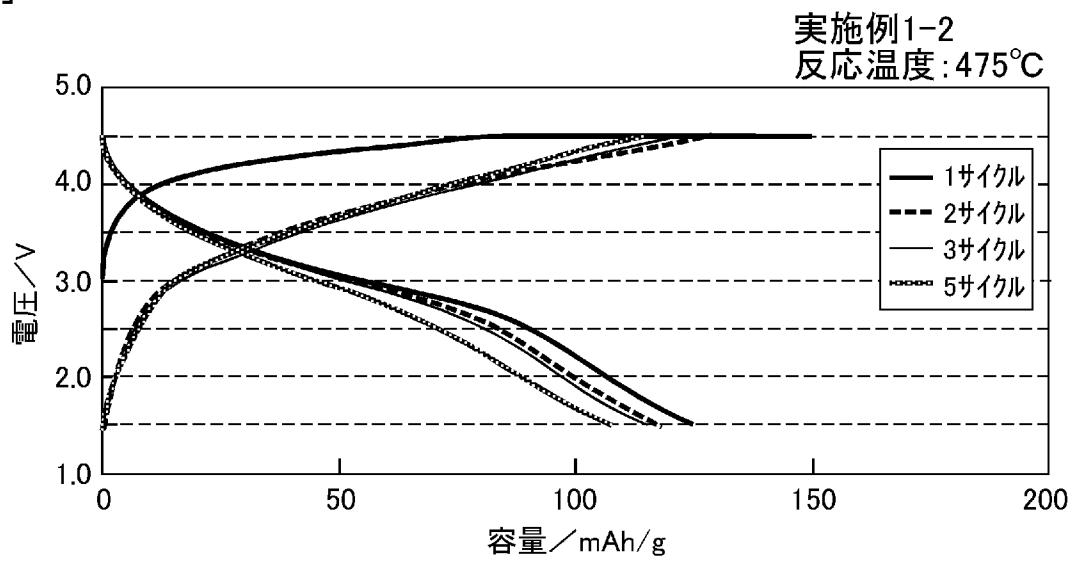
[図9]

実施例4-1
反応温度: 450°C

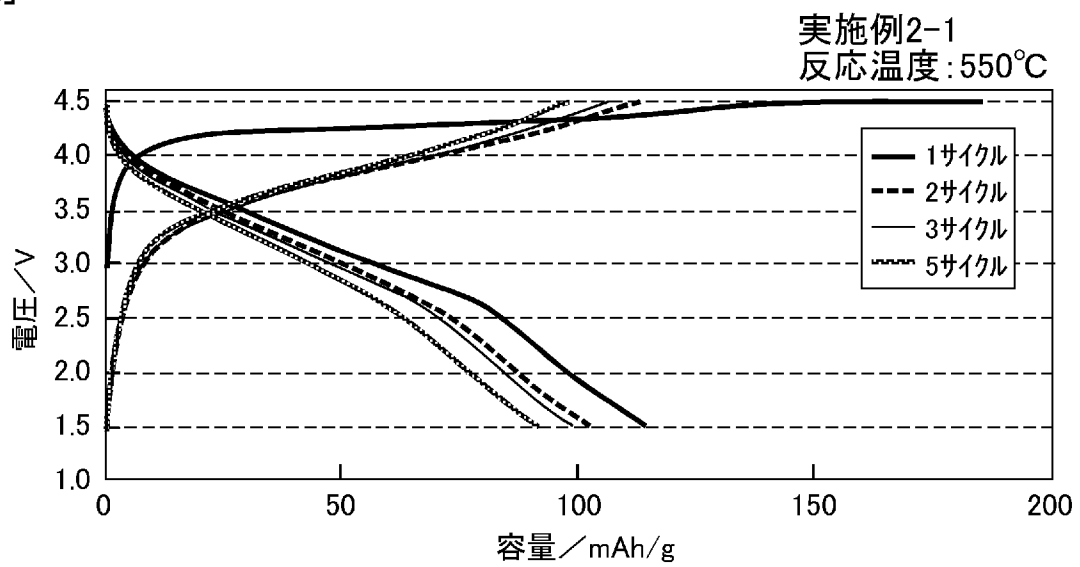
[図10]



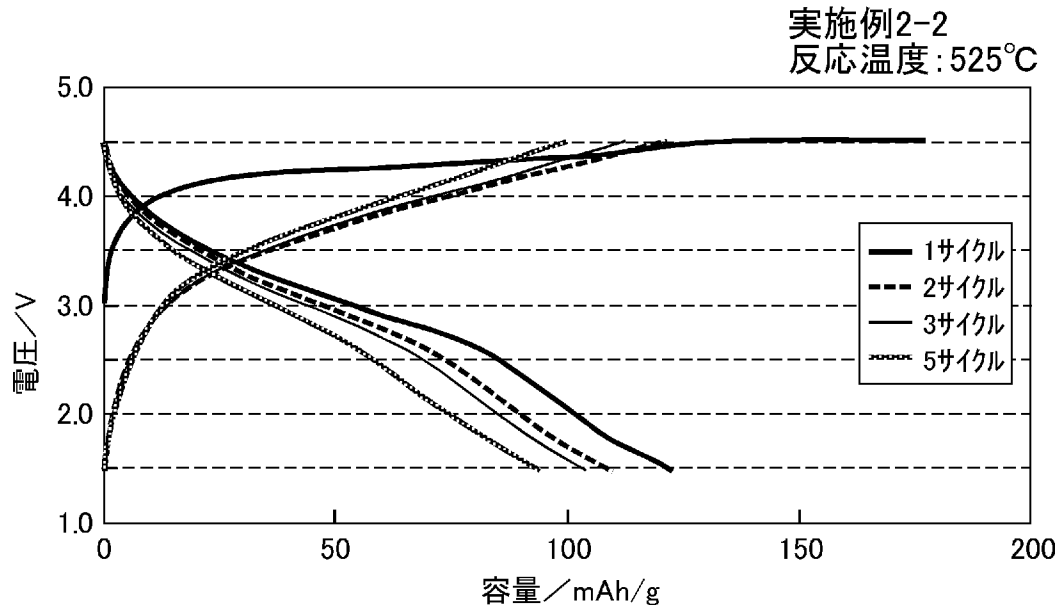
[図11]



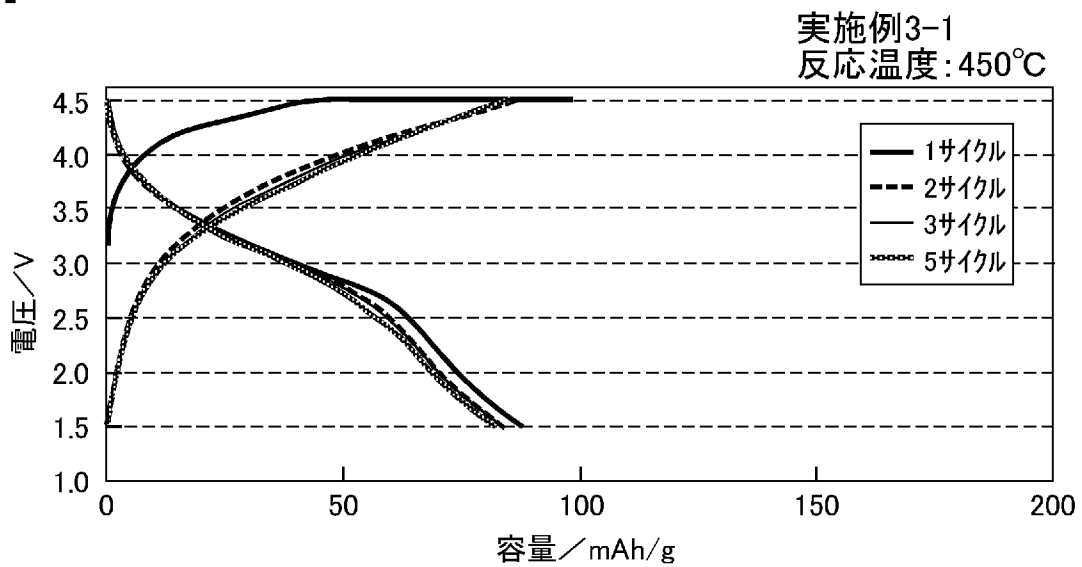
[図12]



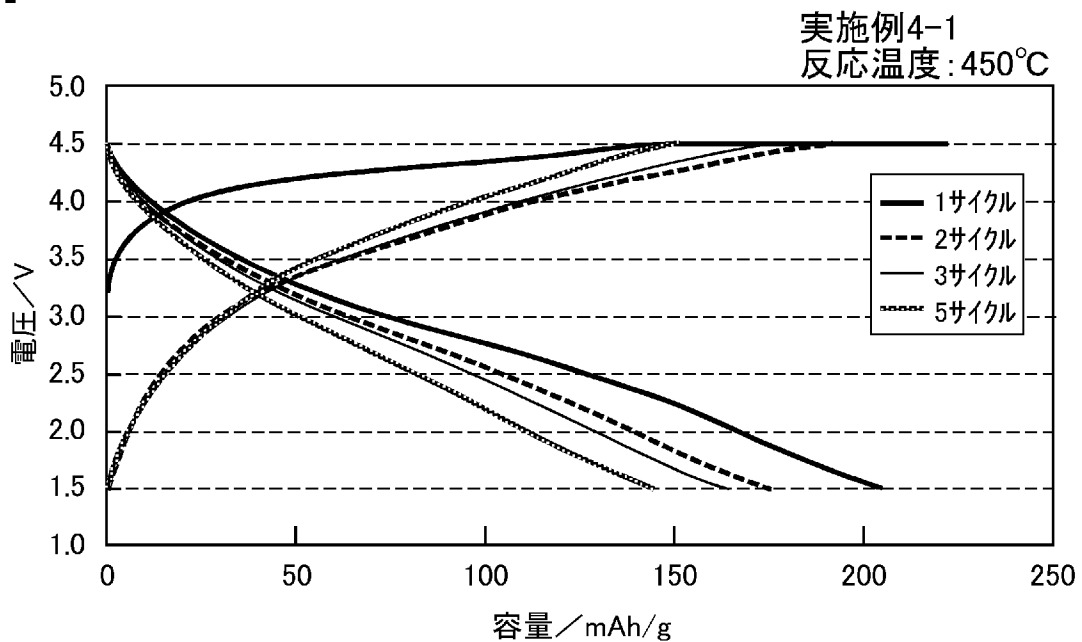
[図13]



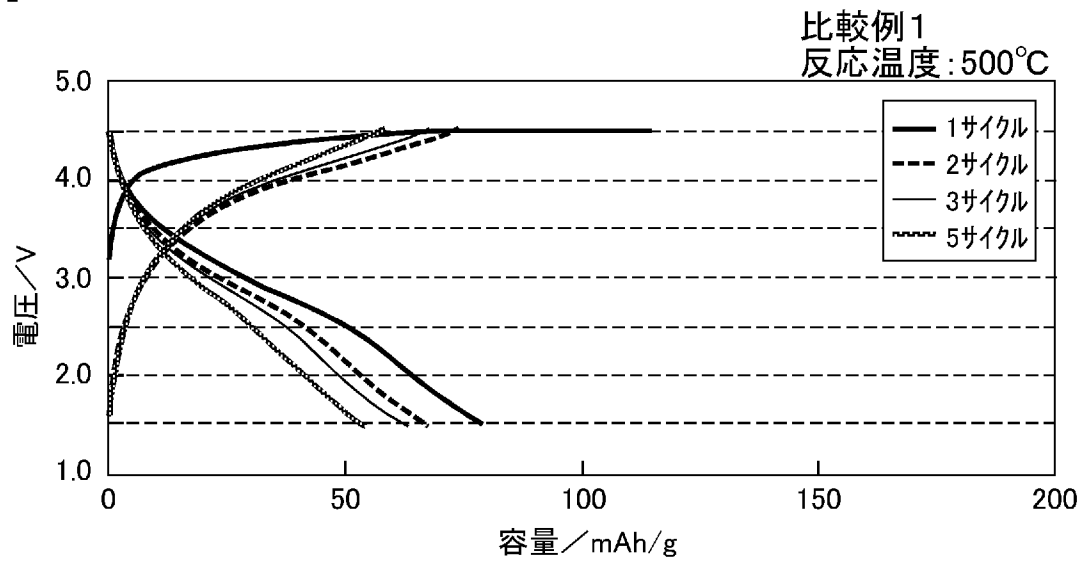
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/32(2006.01)i, C01B33/12(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/32, C01B33/12, H01M4/58

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/089931 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology et al.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims 1, 4, 7, 24, 27; page 12, lines 17 to 19; fig. 1 (Family: none)	1-3, 13-18 4-12
A	JP 2010-208876 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology et al.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1, 5 & WO 2010/104137 A1	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January, 2012 (24.01.12)Date of mailing of the international search report
07 February, 2012 (07.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2012-6810 A (Toyota Industries Corp. et al.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1, 8 to 11 & WO 2012/001904 A1	1-3, 13-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006091

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

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

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

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

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

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

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

Document 1: WO 2010/089931 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology et al.), 12 August 2010 (12.08.2010)

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the document 1, and does not have a special technical feature. Therefore, the inventions of claims 1-18 do not comply with the requirement of unity of invention. Meanwhile, the inventions of claims 1 and 2 are relevant to a main invention group.

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

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

Remark on Protest

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/32(2006.01)i, C01B33/12(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/32, C01B33/12, H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2010/089931 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所, 外1名) 2010.08.12, 請求項1, 4, 7, 24, 27, 第12頁第17行ー第19行, 図1 (ファミリーなし)	1-3, 13-18 4-12
A	JP 2010-208876 A (独立行政法人産業技術総合研究所, 外1名) 2010.09.24, 請求項1, 5 & WO 2010/104137 A1	1-18
E, X	JP 2012-6810 A (株式会社豊田自動織機, 外1名) 2012.01.12, 請求項 1, 8-11 & WO 2012/001904 A1	1-3, 13-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 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）

西山 義之

4 G

3 1 2 9

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

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

文献1:WO 2010/089931 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所, 外1名) 2010.08.12

請求項1に係る発明は文献1より新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1-18に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1、2に係る発明が主発明である。

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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