

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133581 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01B 33/20 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058236
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-071047 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
特願 2011-071048 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) 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): 酒井 智弘 (SAKAI, Tomohiro) [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). 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). 朝長 浩之 (TOMONAGA, Hiroyuki) [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 1 7 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.

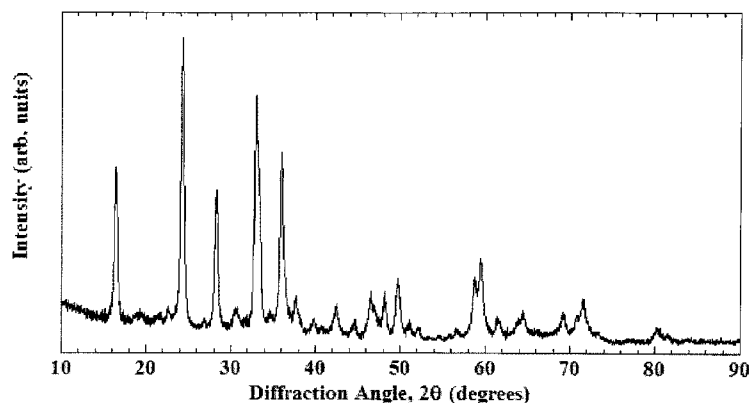
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極活物質、二次電池用正極、および二次電池の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention pertains to a method for producing a positive electrode active material for a secondary battery. There have been problems with the methods for producing lithium iron phosphate, which is a positive electrode active material for secondary batteries, of the prior art, such as poor productivity due to synthesis being performed in a pressure-resistant vessel, the occurrence of surfaces that are not covered by carbon due to a pulverization step, and the risk of a carbon coating layer peeling off due to volume changes associated with crystallization in a production step. The present invention involves a production method in which a melting step (I), a cooling step (II), a first pulverization step (III), a first heating step (IV), a second pulverization step (V), and a second heating step (VI) are carried out in that order when producing the positive electrode active material for the secondary battery, thereby increasing the electrical conductivity of the positive electrode active material for the secondary battery, and providing good control of composition and particle size.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/133581 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、二次電池用正極活物質の製造方法に関する。例えば、二次電池用正極活物質であるリン酸鉄リチウムについて、従来の製造方法では、耐圧容器中で合成されるため、生産性に劣る、粉碎工程により炭素で被覆されていない面が生じる、製造工程における結晶化に伴う体積変化により炭素被覆層が剥離するおそれがあるなどの問題があった。本発明は、二次電池用正極活物質の製造に際し、熔融工程 (I)、冷却工程 (II)、第 1 の粉碎工程 (III)、第 1 の加熱工程 (IV)、第 2 の粉碎工程 (V)、第 2 の加熱工程 (VI) の各工程を、この順に行う製造方法とすることにより、二次電池用正極活物質の電気伝導性を高めると共に、組成や粒径の良好な制御を図ったものである。

明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極活物質、二次電池用正極、および二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極活物質、二次電池用正極、および二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、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。電気自動車の普及には、二次電池の安全性を維持しつつ、高容量化、高エネルギー密度化することが課題とされている。電気自動車用の次世代のリチウムイオン二次電池等の正極材料として、資源面、安全面、コスト面、安定性等の点での優位性から、オリビン型の結晶構造を有する化合物が注目されている。しかし、該オリビン型の結晶構造を有する化合物は、従来の正極材料よりも電気伝導性が低いため、微粒子化やカーボンコート等の手法により電気伝導性を向上させる必要がある。

[0003] 特許文献1には、リン酸鉄リチウムを水熱法で合成した後、ショ糖と混合して焼成し、次に粉砕することで、リン酸鉄リチウムの表面に導電性カーボン層が形成された正極材料の製造方法が記載されている。さらに、得られた正極材料にアセチレンブラックを混在させることが記載されている。

特許文献2には、FePO₄とLi₂CO₃とを、イソプロパノールの存在下に粉砕し、還元性ガス中で焼成してオリビン型のリン酸化合物を得た後、アセトンに溶解した酢酸セルロース等の炭素源の溶液で含浸させて焼成することにより炭素を含むオリビン型のリン酸化合物を得る方法が記載されている。

特許文献3には、リン源、リチウム源、鉄源となりうる化合物からなる原料を溶融してリン酸鉄リチウムの前駆体ガラスを得て、次に該前駆体ガラスを粉砕して得た前駆体ガラス粉末に、炭素源として有機化合物を混合し、不

活性または還元雰囲気中で焼成することによって、結晶化ガラスに有機化合物由来の炭素系導電性活物質を賦活する方法が記載されている。さらに、該結晶化ガラスを粉碎した結晶化ガラス粉末にアセチレンブラック等の導電性物質を添加し混合することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開2008-034306号公報

特許文献2：日本特表2004-509447号公報

特許文献3：日本特開2009-087933号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載された方法は、リン酸リチウムと、2価の塩化鉄の4水和物と水とを耐圧容器中に入れることによりリン酸鉄リチウムからなる正極材料を合成する方法であるため、生産性に劣る。リン酸鉄リチウムとショ糖とを焼成した後に粉碎が行われるため、粉碎物の粒子表面に炭素で被覆されていない面が生じる。よって、正極材料が十分な電気伝導性を発揮できないおそれがある。

特許文献2に記載された方法では、粉碎工程が省略されているため、オリビン型化合物の粒径の制御がされておらず、所望の特性を得られない。

特許文献3に記載された方法では、前駆体ガラス粉末の結晶化が炭素源の炭化と同時に進行するため、結晶化に伴う体積変化により炭素被覆層が剥離してしまうおそれがある。

[0006] 本発明の目的は、二次電池用正極活物質の電気伝導性を高めると共に、組成や粒径を良好に制御できる製造方法の提供にある。本発明の他の目的は、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できる製造方法の提供にある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記〔１〕～〔２０〕の構成を要旨とするものである。

〔１〕 元素Ａ、元素Ｍ、元素Ｘおよび元素Ｚを含む原料を、元素Ａ、元素Ｍ、元素Ｘおよび元素Ｚのモル比が下式（２）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て固化物を得る冷却工程、

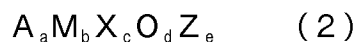
前記固化物を粉砕して第１の粉砕物を得る第１の粉砕工程、

前記第１の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、下式（２）で表される組成を有する化合物を得る第１の加熱工程、

前記化合物と、有機化合物および炭素系導電性物質からなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素源とを含む、第２の粉砕物を得る第２の粉砕工程、および

前記第２の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、二次電池用正極活物質を得る第２の加熱工程、

をこの順に実施することを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法。



（式（２）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、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、ＸはＳｉ、Ｐ、Ｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ａｓ、ＧｅおよびＳｂからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素、Ｚはハロゲン原子を示し、 a は $0.8 \leq a \leq 2.7$ 、 b は $0.6 \leq b \leq 1.4$ 、 c は $0.9 \leq c \leq 1.1$ であり、 d は a 、 b 、 c 、 e の数値、および、 M の価数および X の価数に依存する数であり、 e は $e \leq a$ であり、 $0 \leq e \leq 2.2$ である。）

〔２〕 下式（１）で表される組成を有する溶融物を得る溶融工程、

前記溶融物を冷却して固化物を得る冷却工程、

前記固化物を粉砕して第１の粉砕物を得る第１の粉砕工程、

前記第１の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、下式（２）で表される組成を有する化合物を得る第１の加熱工程、

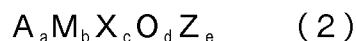
前記化合物と、有機化合物および炭素系導電性物質からなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素源とを含む、第２の粉砕物を得る第２の粉砕工程、および

前記第２の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、二次電池用正極活物質を得る第２の加熱工程、

をこの順に実施することを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法。



(式(1)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、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、XはSi、P、S、B、Al、V、Mo、W、As、GeおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素、Zはハロゲン原子を示し、aは $0.8 \leq a \leq 2.7$ 、bは $0.6 \leq b \leq 1.4$ 、cは $0.9 \leq c \leq 1.1$ であり、d₁はa、b、c、e₁の数値、および、Mの価数およびXの価数に依存する数であり、第１の加熱工程後にdとなる数であり、e₁は $e_1 \leq a$ であり、 $0 \leq e_1 \leq 2.2$ であり、第１の加熱工程後にeとなる数であり、 $0 \leq e \leq e_1$ である。)



(式(2)中、A、M、XおよびZは前記と同じ種類の元素を示し、a、b、cおよびeは前記と同じ数値範囲を示すが、前記とは独立した値であり、dはa、b、c、eの数値、および、Mの価数およびXの価数に依存する数である。)

[3] 前記第２の粉砕工程が、式(2)で表される組成を有する化合物と前記炭素源との混合物を粉砕する工程、式(2)で表される組成を有する化合物と前記炭素源とをそれぞれ粉砕した後に混合する工程、または、式(2)で表される組成を有する化合物を粉砕した後に前記有機化合物を含ませる工程、である、前記[1]または[2]に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[4] 炭素源としての前記有機化合物が、糖類、アミノ酸類、ペプチド類、

アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、テルペン類、複素環式アミン類、脂肪酸および官能基を有する脂肪族非環状ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、前記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

〔５〕前記有機化合物が、不活性ガス中または還元ガス中にて７００℃で８時間の加熱をした時の残渣の割合が、１５質量％以下である有機化合物である、前記〔４〕に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

〔６〕前記有機化合物が、

水酸基または水酸基の誘導基、カルボキシ基またはカルボキシ基の誘導基、スルホン酸基またはスルホン酸基の誘導基、およびエーテル性酸素からなる群より選ばれる少なくとも１種を有する脂肪族非環状ポリマー、

脂肪酸、

セルロースまたはセルロースの誘導体、

二環性モノテルペンまたは二環性モノテルペンの誘導体、および、

複素環式アミン

からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である、前記〔５〕に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

〔７〕前記有機化合物が、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸、エチルセルロース、メラミン、カンファーおよびポリアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも１種である、前記〔６〕に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

〔８〕炭素源としての前記炭素系導電性物質が、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラックおよびアモルファスカーボンからなる群より選ばれる少なくとも１種である、前記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

〔９〕前記第２の粉碎工程における前記炭素源の使用量が、式（２）で表される組成を有する化合物の質量と、該炭素源の質量との合計質量に対して、１～５０質量％である、前記〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の二次電

池用正極活物質の製造方法。

[10] 前記第2の粉碎工程における粉碎が、溶媒の存在下に行われる、前記[1]～[9]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[11] 前記溶媒が、水、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ヘキサンおよびトルエンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、前記[10]に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[12] 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のリン酸塩、Aのホウ酸塩、Aのフッ化物、Aの塩化物、Aの硝酸塩、Aの硫酸塩およびAの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種（ただし、これらの少なくとも1種の一部または全部は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

元素M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のリン酸塩、Mのホウ酸塩、金属M、Mのフッ化物、Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、Mの有機酸塩およびM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、

元素Xを含む化合物が、Xの酸化物、Xのアルコキシド、AまたはMのケイ酸塩、AまたはMのリン酸塩、AまたはMのホウ酸塩、AまたはMのアルミン酸塩、AまたはMのバナジン酸塩、AまたはMのモリブデン酸塩、AまたはMのタングステン酸塩、AまたはMのゲルマン酸塩、AまたはMのアンチモン酸塩およびXの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

元素Zを含む化合物が、AまたはMのフッ化物、AまたはMの塩化物からなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記溶融物を得る工程である、前記[1]～[11]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[13] 前記第1の加熱工程を500～1,000℃で行う、前記[1]～

[12] のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[14] 前記第2の加熱工程を300～800℃で行う、前記[1]～[13]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[0008] [15] 前記冷却工程における前記溶融物の冷却速度が -10^3℃/秒 ～ -10^{10}℃/秒 である、前記[1]～[14]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[16] AがLiであり、MがFeおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、XがSiを必須とする、前記[1]～[15]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[17] 前記二次電池用正極活物質の比表面積が $10\sim70\text{m}^2/\text{g}$ である、前記[1]～[16]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[18] 前記二次電池用正極活物質が、表面の少なくとも一部が導電性炭素で被覆されたオリビン型結晶構造の粒子である、前記[1]～[17]のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[19] 前記[1]～[18]のいずれか一項に記載の製造方法によって二次電池用正極活物質を得て、次に該二次電池用正極活物質を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。

[20] 前記[19]に記載の製造方法で二次電池用正極を得て、次に該二次電池用正極を用いて二次電池を製造することを特徴とする二次電池の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の製造方法によれば、二次電池用正極活物質の電気伝導性を高めると共に、組成や粒径を良好に制御できる。従って、該二次電池用正極活物質を用いることによって、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安価にかつ簡便に製造できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]例1で製造したケイ酸化合物の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

[0011] <二次電池用正極活物質の製造方法>

本発明の二次電池用正極活物質の製造方法は、以下の(Ⅰ)～(ⅤⅠ)の各工程を、この順に行う。(Ⅰ)～(ⅤⅠ)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。

[0012] 溶融工程(Ⅰ)：元素A、元素M、元素Xおよび元素Zを含む原料を、元素A、元素M、元素Xおよび元素Zのモル比が下式(2)で表されるモル比となるように調整してなる原料調合物を加熱して溶融物を得る工程、

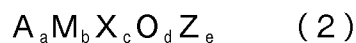
冷却工程(ⅠⅠ)：前記溶融物(Ⅰ)を冷却して固化物を得る工程、

第1の粉碎工程(ⅠⅠⅠ)：前記固化物を粉碎して第1の粉碎物を得る工程、

第1の加熱工程(ⅠⅤ)：前記第1の粉碎物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、下式(2)で表される組成を有する化合物(2)を得る工程、

第2の粉碎工程(Ⅴ)：前記化合物(2)と炭素源とを含む第2の粉碎物を得る工程、

第2の加熱工程(ⅤⅠ)：前記第2の粉碎物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱する工程。

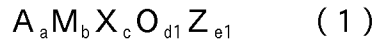


(式(2)中、AはLi、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、MはFe、Mn、CoおよびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、XはSi、P、S、B、Al、V、Mo、W、As、GeおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、Zはハロゲンを示し、aは0.8 ≤ a ≤ 2.7、bは0.6 ≤ b ≤ 1.4、cは0.9 ≤ c ≤ 1.1であり、dはa、b、c、eの数値、および、Mの価数およびXの価数に依存する数であり、eはe ≤ aであり、0 ≤ e ≤ 2.2である。)

以下、各工程について具体的に説明する。

[0013] [溶融工程(Ⅰ)]

溶融工程（Ⅰ）は、下式（１）で表される組成を有する溶融物（１）を得る工程である。



（式（１）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、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、XはSi、P、S、B、Al、V、Mo、W、As、GeおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素、Zはハロゲン原子を示し、aは0.8 ≤ a ≤ 2.7、bは0.6 ≤ b ≤ 1.4、cは0.9 ≤ c ≤ 1.1であり、d1はa、b、c、e1の数値、および、Mの価数およびXの価数に依存する数であり、第Ⅰの加熱工程後にdとなる数であり、e1はe1 ≤ aであり、0 ≤ e1 ≤ 2.2であり、第Ⅰの加熱工程後にeとなる数であり、0 ≤ e ≤ e1である。）

溶融工程（Ⅰ）においては、まず各元素源（A、M、XおよびZ）を含む原料を、上式（１）で表される組成となるように調整して原料調合物をまず準備するのが好ましい。

[0014] aが0.8 ≤ a ≤ 2.7、bが0.6 ≤ b ≤ 1.4、cが0.9 ≤ c ≤ 1.1、e1がe1 ≤ aであり、0 ≤ e1 ≤ 2.2であり、0 ≤ e1 ≤ eである場合に、原料調合物を良好に溶融することができ、均一な溶融物が得られる。また、後工程の第Ⅰの加熱工程（ⅠV）で化合物（２）を得ることができ、さらにはオリビン型結晶構造を含む化合物（２）、特にオリビン型結晶構造のみからなる化合物（２）が得られるので好ましい。

[0015] aおよびbは、1.2 ≤ a ≤ 2.6および0.7 ≤ b ≤ 1.3がより好ましく、1.8 ≤ a ≤ 2.2および0.7 ≤ b ≤ 1.3が特に好ましい。aおよびbが上記範囲内であると、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）を示す化合物（２）が得られ、この化合物（２）を二次電池用正極活物質として用いたときに理論電気容量を高めることができる。理論電気容量をより一層高めるために、aの値は1.8 ≤ a ≤ 2.2であることが特に好ましい。

- [0016] e_1 の値は、 $0 \leq e_1 \leq 1.2$ がより好ましく、 $0 \leq e_1 \leq 0.7$ が特に好ましい。上記範囲内であると、化合物 (2) を製造しやすい。
- [0017] d_1 の値は a 、 b 、 c 、 e_1 の数値、および、 M の価数および X の価数に依存する数である。第 1 の加熱工程 (I V) で変化する値であって、第 1 の加熱工程 (I V) 後に d となる値である。例えば、第 1 の加熱工程 (I V) で成分の酸化還元、揮発等により d_1 の値が増減する場合には、該増減を考慮に入れた値とするのが好ましい。第 1 の加熱工程 (I V) で得られる化合物 (2) の組成における d の値は、 a 、 b 、 c 、 e_1 の数値、および、 M の価数 (N_1 とする) および X の価数 (N_2 とする) に依存する数である。 $a = 2$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $e_1 = 1$ 、 $N_1 = +2$ 、 $N_2 = +4$ であれば $d = 4$ であり、一般には $d = (a + b N_1 + c N_2 - e_1) / 2$ で表される。
- [0018] 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。 A は二次電池用正極活物質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 を含む化合物 (2) は、二次電池の単位体積 (質量) 当たりの容量を高くする。
- [0019] 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。 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化合物 (2) を二次電池用正極活物質に使用する場合には、 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。 M の価数は、本発明の製造方法の各工程で変化する数値であり、 $+2 \sim +4$ の範囲である。 M の価数は、 M が Fe の場合は $+2$ 、 $+8/3$ 、 $+3$ 、 Mn の場合は $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$ 、 Co の場合は $+2$ 、 $+8/3$ 、 $+3$ 、 Ni の場合は $+2$ 、 $+4$ が好ましい。
- [0020] X は、 Si 、 P 、 S 、 B 、 Al 、 V 、 Mo 、 W 、 As 、 Ge および Sb からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 X は Si を含むと、化合物 (2) を二次電池用正極材料に使用する場合に、二次電池の単位体積 (質量) 当たりの容量を高くできるため、 Si を必須とすることが好ましい。より好ましくは、 Si を、 X のうちモル比で 50% 以上含むことであり、さ

らに好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。XはSiの他にP、B、AlおよびVからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。すなわち、溶融物(1)がケイ酸と、リン酸、ホウ酸、アルミン酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種とを含む複合酸化物であるのが好ましい。Xの価数は、基本的にSiの場合は+4、Pの場合は+5、Bの場合は+3である。また、母材の導電性を高めるため、Pを必須とすることが好ましい。より好ましくは、Pを、Xのうちモル比で50%以上含むことであり、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。

[0021] Zはハロゲンである。該ハロゲンとしては、塩素(Cl)、フッ素(F)、臭素(Br)、ヨウ素(I)が挙げられ、性能の面から、塩素またはフッ素が好ましく、フッ素が特に好ましい。

[0022] なお、溶融物(1)は、A、M、X、酸素(O)およびZ以外の元素を含んでいてもよい。該元素としては、La、Ca、MgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(以下、Yという)が好ましい。Yを含有させることで、溶融物(1)を溶融しやすくすることができる。Yの含有量(複数の場合には合計量)は、溶融物になったときの各元素の酸化物換算量(単位:モル%)が0.1~3%が好ましい。

[0023] 溶融工程(1)では、まず溶融物(1)を得られるように各元素源を選択して混合し、原料調合物を得ることが好ましい。原料調合物は、Aを含む化合物、Mを含む化合物や金属、Xを含む化合物およびZを含む化合物等からなり、必要に応じてYを含む化合物を含むのが好ましい。

[0024] Aを含む化合物としては、Aの炭酸塩(A_2CO_3)、Aの炭酸水素塩($AHCO_3$)、Aの水酸化物(AOH)、Aのケイ酸塩($A_2O \cdot 2SiO_2$ 、 $A_2O \cdot SiO_2$ 、 $2A_2O \cdot SiO_2$ 等)、Aのリン酸塩(A_3PO_4)、Aのホウ酸塩(A_3BO_3)、Aのフッ化物(AF)、Aの塩化物(ACl)、Aの硝酸塩(ANO_3)、Aの硫酸塩(A_2SO_4)、Aの酢酸塩(CH_3COOA)やシュウ酸塩($(COOA)_2$)等の有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種

(ただし、該少なくとも1種の一部または全部は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。)が好ましい。なかでも、安価でかつ取り扱いが容易な点で、 A_2CO_3 、 $AHCO_3$ 、 AF がより好ましい。

[0025] 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のオキシ水酸化物($MO(OH)$)、Mの水酸化物($M(OH)_2$ 、 $M(OH)_3$ 等)、Mのケイ酸塩($MO \cdot SiO_2$ 、 $2MO \cdot SiO_2$ 等)、Mのリン酸塩($M_3(PO_4)_2$ 等)、Mのホウ酸塩($M_3(BO_3)_2$ 等)、Mのフッ化物(MF_2)、Mの塩化物(MCl_2 、 MCl_3 等)、Mの硝酸塩($M(NO_3)_2$ 、 $M(NO_3)_3$ 等)、Mの硫酸塩(MSO_4 、 $M_2(SO_4)_3$ 等)、Mの酢酸塩($M(CH_3COO)_2$)やシュウ酸塩($M(COO)_2$)等の有機酸塩およびMのアルコキシド($M(OC_2H_5)_2$ 、 $M(OC_2H_5)_3$ 等)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。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種の化合物がより好ましい。特にMが、 Fe である場合の該化合物としては、 Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 が好ましく、Mが Mn である場合の該化合物としては、 MnO_2 が好ましい。Mを含む化合物は、1種であっても、2種以上であってもよい。

[0026] Xを含む化合物としては、Xの酸化物(SiO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 等)、Xのアルコキシド($Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_3$ 等)、AまたはMのケイ酸塩、AまたはMのリン酸塩、AまたはMのホウ酸塩、AまたはMのアルミン酸塩、AまたはMのバナジン酸塩、AまたはMのモリブデン酸塩、AまたはMのタングステン酸塩、AまたはMのゲルマン酸塩、AまたはMのアンチモン酸塩およびXの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。なかでも、Xが Si を含む場合は SiO_2 、Xが P を含む場合は Li_3PO_4 、 $Fe_3(PO_4)_2$ 、 $FePO_4$ および $Mn_3(PO_4)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種、Xが B を含む場合は B_2O_3 および／または H_3BO_3 、Xが Al を含む場合は Al_2O_3 、 $AlO(OH)$ 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、 X が V を含む場合は酸化バナジウム（ VO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 等）が安価であるので好ましい。

[0027] Z を含む化合物としては、 A または M のフッ化物、 A または M の塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましく、 A のフッ化物が特に好ましい。

[0028] 各原料の好適な組み合わせは、 A を含む化合物が A の炭酸塩、 A の炭酸水素塩および AF からなる群より選ばれる少なくとも１種； M を含む化合物が M の酸化物； X を含む化合物が X の酸化物；である場合の組み合わせ、または、 A を含む化合物が A の炭酸塩、 A の炭酸水素塩および AF からなる群より選ばれる少なくとも１種； M を含む化合物が M の酸化物； X を含む化合物が X の酸化物； Z を含む化合物が A のフッ化物である場合の組み合わせである。

原料調合物の組成は、原則として、当該原料調合物から得られる溶融物の組成と理論上対応するものである。ただし、該原料調合物中には、溶融中に揮発等により失われやすい成分（例えば Li 、 F 等）が存在するため、得られる溶融物（１）の組成は各原料の仕込み量から計算される酸化物基準のモル％と若干相違する場合がある。そのような場合、揮発等により失われる量を考慮して、各原料の仕込み量を設定することが好ましい。

[0029] 原料調合物中の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物性等を考慮すると、水和水を除く純度が９９質量％以上であることが好ましい。

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

[0030] 溶融工程（１）においては、前記の方法で得た原料調合物を、次に加熱し

て溶融する。加熱は、原料調合物を容器等に入れ、加熱炉を用いて加熱し、溶融することが好ましい。該容器としては、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、ロジウムを含む白金合金製等、耐火物系煉瓦、および還元材料（例えばグラファイト）等の材料からなる容器が挙げられる。該容器は蓋を装着することが加熱炉中での揮発および蒸発防止のために好ましい。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のが好ましい。

[0031] 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、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。加熱時間が上記範囲の下限值以上であると溶融物の均一性が充分になり、上限値以下であると原料が揮発しにくい。溶融工程（I）において、溶融物の均一性を上げるために攪拌してもよい。また、次の冷却工程（II）を行うまで、溶融温度より低い温度で溶融物を清澄させてもよい。

[0032] 加熱は、空气中、不活性ガス中または還元ガス中で実施することが好ましい。溶融の条件は、容器または加熱炉の種類や熱源等の加熱方法等の条件により、適宜変更できる。圧力は、常圧、加圧、減圧（ $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下）のいずれであってもよい。溶融の条件は還元ガス中が好ましい。酸化ガス中であってもよい。酸化ガス中で溶融した場合には、次の第1の加熱工程（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。

[0033] ここで、不活性ガスとは、窒素ガス（ N_2 ）、およびヘリウムガス（He）やアルゴンガス（Ar）等の希ガスからなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性ガスを99体積%以上含む気体をいう。還元ガスとは、上記した不活性ガスに、還元性を有するガスを添加し、実質的に酸素を含まない気体を

いう。還元性を有するガスとしては、水素ガス (H_2)、一酸化炭素ガス (CO) およびアンモニアガス (NH_3) 等が挙げられる。不活性ガス中の還元性を有するガスの量は、全気体体積中に含まれる還元性を有するガスの量が 0.1 体積%以上であるのが好ましく、 $1 \sim 10$ 体積%が特に好ましい。酸素の含有量は、該気体体積中に 1 体積%以下が好ましく、 0.1 体積%以下が特に好ましい。

[0034] [冷却工程 (I I)]

冷却工程 (I I) は、溶融工程 (I) で得られた溶融物 (1) を室温 ($20 \sim 25^\circ C$) 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が、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で、次の粉碎工程 (I I I) が実施しやすくなり、化合物 (2) の組成および粒度を制御しやすくなる。固化物が結晶化物を含む場合、後工程の第 1 の加熱工程 (I 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量は固化物の全質量に対して $0 \sim 30$ 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、その後の第 1 の粉碎工程 (I I I) の負担が大きくなる。

[0035] 溶融物の冷却は、空气中、不活性ガス中、または還元ガス中で冷却する方法により実施するのが、設備等が簡便であることから好ましい。

[0036] 冷却速度は $-1 \times 10^3^\circ C / \text{秒}$ 以上が好ましく、 $-1 \times 10^4^\circ C / \text{秒}$ 以上が特に好ましい。本明細書では、冷却する場合の単位時間当たりの温度変化（すなわち冷却速度）を負の値で示し、加熱する場合の単位時間当たりの温度変化（すなわち加熱速度）を正の値で示す。冷却速度を該値以上に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 $-1 \times 10^{10}^\circ C / \text{秒}$ 程度が好ましく、実用性の点からは $-1 \times 10^8^\circ C / \text{秒}$ が特に好ましい。溶融物の冷却速度は $1000^\circ C$ から $50^\circ C$ までの冷却速度を $-10^3^\circ C / \text{秒} \sim -10^{10}^\circ C / \text{秒}$ とすることが特に好ましい。

[0037] 冷却方法としては、高速で回転する双ローラの間に溶融物を滴下して冷却

する方法、回転する単ローラに溶融物を滴下して冷却する方法、または溶融物を冷却したカーボン板や金属板にプレスして冷却する方法を採用するのが好ましい。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。

[0038] 固化物は、フレーク状または繊維状が好ましい。フレーク状の場合には、平均厚さが $200\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。フレーク状の平均厚さに垂直な面の平均直径は、特に限定されない。繊維状の場合には、平均直径が $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。平均厚さや平均直径の上限値以下であると、続く第1の粉碎工程（ⅠⅠⅠ）の負担を軽減でき、第1の加熱工程（ⅠⅤ）における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。

[0039] [第1の粉碎工程（ⅠⅠⅠ）]

第1の粉碎工程（ⅠⅠⅠ）は、冷却工程（ⅠⅠ）で得られた固化物を粉碎して第1の粉碎物を得る工程である。固化物は通常の場合、非晶質物を多く含む、または、非晶質物からなるため、粉碎がしやすい利点がある。また粉碎に使用する装置に負担をかけずに粉碎ができかつ粒径の制御がしやすい利点がある。一方、従来の固相反応は、加熱工程の後で粉碎を行うが、粉碎によって残留応力が生じ、電池特性を悪化させる場合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、加熱工程の前に粉碎し、生じた残留応力は、後工程の加熱工程で低減または除去する方法を採用する。

[0040] 粉碎は、カッターミル、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。また、粒子径により各種手法を段階的に用いることで、効率よく粉碎を進めることができる。例えば、カッターミルで予備的な粉碎をした後、遊星ミルやボールミルを用いて粉碎することによって、粉碎にかかる時間を短縮できるので好ましい

。生産性の観点から、特にボールミルを用いることが好ましい。粉碎メディアとしては、ジルコニアボール、アルミナボール、ガラスボール等を用いることが好ましい。特に、ジルコニアボールは磨耗率が低く、不純物の混入を抑制できるので好ましい。

粉碎メディアの直径は0.1～30mmが好ましい。粉碎を多段階にし、大きい粉碎メディアで粉碎を行った後、粉碎メディアと粉碎物を分離し、さらに小さい粉碎メディアを用いて粉碎してもよい。該方法であると、未粉碎粒子の残存を抑制できる。

粉碎容器は特に限定されないが、容器内に粉碎メディアと固化物とを容器内容積の30～80%まで入れると粉碎効率がよい。ボールミルを用いる場合、粉碎時間は6～360時間が好ましく、6～120時間がより好ましく、12～96時間が特に好ましい。粉碎時間が上記範囲の下限值以上であると十分に粉碎を進めることができ、上限値以下であると過粉碎が抑制できる。

[0041] 粉碎は乾式または湿式のいずれで行ってもよいが、粉碎粒度の観点から湿式で行うのが好ましい。粉碎に用いる溶媒（以下、粉碎溶媒ともいう。）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。

[0042] 粉碎溶媒としては、コストや安全性の面からは水が好ましい。一方、極性溶媒では固化物が溶出してしまう等の問題が発生する場合には、有機溶媒が好ましい。粉碎溶媒は粉碎メディアが入った状態で、容器内容積の30～80%まで充填すると、粉碎効率がよくなる。粉碎を湿式で行った場合、粉碎溶媒を沈降、濾過、減圧乾燥、加熱乾燥等で除去した後に、第1の加熱工程（I V）を実施するのが好ましい。ただし、粉碎溶媒が少ない場合、特に粉碎物の質量に占める固形分の質量の割合が30%以上の場合には、粉碎溶媒を含んだ粉碎物のままで第1の加熱工程（I V）に供してもよい。

[0043] 第1の粉碎物の平均粒径は、体積基準のメディアン径で10nm～10μmが好ましく、10nm～5μmが特に好ましい。平均粒径が上記範囲の下

限值以上であると、第1の加熱工程（I V）で粉砕物同士が焼結して粒径が大きくなりすぎることがないために好ましい。上記範囲の上限値以下であると、第1の加熱工程（I V）での加熱温度や時間を低減できるために好ましい。平均粒径の測定は、例えば沈降法やレーザー回折／散乱式粒子径測定装置、フロー式粒子画像分析装置で測定できる。

[0044] [第1の加熱工程（I V）]

第1の加熱工程（I V）は、第1の粉砕工程（I I I）で得られた第1の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱し、化合物（2）を得る工程である。第1の加熱工程（I V）においては、化合物（2）の粒子を得ることが好ましく、化合物（2）の結晶粒子を得ることがより好ましく、オリビン型の結晶構造を有する化合物（2）の結晶粒子を得ることが特に好ましい。化合物（2）は非晶質物を含まないことが好ましい。化合物（2）が非晶質物を含まない場合には、X線回折でハローパターンが検出されない。

[0045] 加熱温度は、500～1,000℃が好ましく、600～900℃が特に好ましい。加熱温度が上記範囲の下限値以上であると反応が生じやすく、上記範囲の上限値以下であると第1の粉砕物が融解しにくく、結晶系や粒子径を制御しやすい。加熱は、一定温度で保持することに限らず、多段階に保持温度を設定して行ってもよい。加熱温度を高くするほど、生成する粒子の粒子径が大きくなる傾向があるため、所望の粒子径に応じて加熱温度を設定するのが好ましい。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、ガス等を熱源とする、ボックス炉、トンネルキルン炉、ローラーハース炉、ローラーキルン炉、マイクロウェーブ加熱炉等で行うのが好ましい。

[0046] 加熱は不活性ガス中または還元ガス中で実施する。第1の粉砕物の還元反応を促進できる点で、還元ガス中で実施するのが好ましい。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。また、加熱炉内に還元剤（例えばグラファイト）を入れた容器を装填してもよい。このような第1の加熱工程（I V）によれば、第1の粉砕物中のMイオンの還元

(例えば M^{3+} から M^{2+} への変化)を促進できる。これによって、化合物(2)、特に化合物(2)の結晶粒子が得られる。

[0047] 加熱の後は、通常は室温まで冷却する。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、放置して室温まで冷却してもよい。冷却は、放置して室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。

[0048] [第2の粉碎工程(V)]

第2の粉碎工程(V)は、第1の加熱工程(IV)で得られる式(2)で表される組成を有する化合物(2)と、有機化合物および炭素系導電性物質からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭素源とを含む第2の粉碎物を得る工程である。該第2の粉碎工程は、化合物(2)と炭素源との混合物を粉碎する工程、または、化合物(2)と炭素源とをそれぞれ粉碎した後に混合する工程、であるのが好ましい。また、炭素源が有機化合物のみである場合には、化合物(2)を粉碎した後に炭素源を粉碎せずに混合してもよい。

[0049] 化合物(2)は絶縁体であるため、二次電池用正極活物質として使用するためには、電気伝導度を高める必要がある。該炭素源として炭素系導電性物質を用いた場合には、炭素系導電性物質が導電性炭素として化合物(2)の表面の少なくとも一部を被覆する。また、有機化合物を用いた場合には、次工程の第2の加熱工程(VI)を行うことで有機化合物の少なくとも一部が炭化され、導電性炭素として化合物(2)の表面の少なくとも一部を被覆する。該導電性炭素は化合物(2)の導電材として機能するため、二次電池用正極活物質の電気伝導性を高めることができる。

炭素源としては、有機化合物のみ、炭素系導電性物質のみ、有機化合物と炭素系導電性物質とを併用のいずれでもよいが、有機化合物と炭素系導電性物質とを併用することが特に好ましい。

[0050] (有機化合物)

炭素源としての有機化合物は、不活性ガス中または還元ガス中で加熱した際に熱分解反応し、酸素や水素が離脱して炭化する化合物が好ましい。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、カルボン酸類、テルペン類、複素環式アミン類、脂肪酸および官能基を有する脂肪族非環状ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。該有機化合物は1種を用いても、2種以上を用いてもよい。

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

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。

[0051] アルデヒド類としては、炭素数が7～20の芳香族アルデヒドが好ましい。好ましい例としては、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、ペリラルデヒド等が挙げられる。

カルボン酸類としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸等が挙げられる。

ケトン類としては、炭素数が6～20の芳香族ケトンが好ましい。好ましい例としては、アセトフェノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

テルペン類としては、二環性モノテルペンまたはその誘導体が好ましい。

複素環式アミン類としては、アミノ基を分子内に1～3個有する化合物が好ましい。

脂肪酸としては、炭素数が10～30の飽和脂肪酸が好ましく、炭素数が10～20の飽和脂肪酸が特に好ましい。

[0052] 官能基を有する脂肪族非環状ポリマーは、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、およびそれらの誘導体、エーテル性酸素からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましい。

[0053] 本発明に用いる有機化合物は、不活性ガス中または還元ガス中にて700℃で8時間の加熱をした時の残渣の割合が、15質量%以下である有機化合物が好ましい。該有機化合物を用いることで、化合物(2)から得られる二次電池用正極活物質の電気伝導性が向上する。また、化合物(2)と有機化合物に基づく導電性炭素との密着性を高めることができる。なお、密着性が高いとは、二次電池用正極活物質を正極として繰り返し使用した場合にも、導電性炭素が剥がれないことを意味している。

[0054] 密着性の向上理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。有機化合物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱すると熱分解し、酸素や水素が離脱して炭化する。700℃で8時間の加熱をした時の残渣の割合が上記範囲である有機化合物は、化合物(2)の表面に吸着した部分が優先的にかつ均一に炭化して残り、余分な部分はガス中に揮発する。化合物(2)の表面に、効率よく導電性炭素を被覆することができる。

不活性ガス中または還元ガス中にて700℃で8時間の加熱をした時の残渣の割合は、0質量%超10質量%以下である有機化合物が特に好ましい。

[0055] 不活性ガス中または還元ガス中にて700℃で8時間の加熱をした時の残渣の割合は、次のように求める。アルミナ製コウ鉢に有機化合物の1g(W1)を入れ、N₂ガスを1.5L/分のフロー中、200℃/時間で700℃まで昇温し、700℃で8時間保持した後、室温まで冷却して重量(W2)を測定する。加熱前の重量に対する加熱後の重量の割合を計算し、残渣の割合(質量%)とする。

$$\text{残渣の割合} = (W2) / (W1) \times 100 \text{ (質量\%)}$$

上記で定義された方法で求めた残渣の割合は0質量%であってもよい。アルミナ製コウ鉢で有機化合物のみを加熱したときの残渣の割合が0質量%であったとしても、本発明の製造方法においては、固化物の表面に吸着した状態で有機化合物を加熱するため、有意の量の導電性炭素として残り、化合物(2)の表面の少なくとも一部を被覆することができるからである。

[0056] 該残渣の割合が、15質量%以下である有機化合物は、熱分解速度が速い

化合物である。したがって該有機化合物は、第2の加熱工程（V1）において効率よく炭化し、導電性炭素として化合物（2）の表面の少なくとも一部を被覆することができる。

[0057] 該残渣の割合が、15質量%以下である有機化合物は、（1）水酸基または水酸基の誘導基、カルボキシル基またはカルボキシル基の誘導基、スルホン酸基またはスルホン酸基の誘導基、およびエーテル性酸素からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する脂肪族非環状ポリマー、（2）脂肪酸、（3）セルロースまたはセルロースの誘導体、（4）二環性モノテルペンまたは二環性モノテルペンの誘導体、および、（5）複素環式アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。該有機化合物は1種を用いても、2種以上を用いてもよい。

該脂肪族非環状ポリマーは、水酸基または水酸基の誘導基、カルボキシル基またはカルボキシル基の誘導基、スルホン酸基またはスルホン酸基の誘導基、およびエーテル性酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する脂肪族非環状モノマー単位を構成単位とするポリマーであるのが好ましい。該モノマー単位としては、ビニルアルコール、アクリル酸、ビニルスルホン酸、エチレングリコール、環状エーテル（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等）等に基づく構成単位が挙げられる。化合物（2）への密着性の点から、ビニルアルコール、アクリル酸およびエチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

該脂肪族非環状ポリマーの好ましい例としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等が挙げられる。

なお、水酸基の誘導基としては、アルコキシ基、シリル基等が挙げられ、カルボキシル基の誘導基としては、エステル基、アミド基等が挙げられ、スルホン酸基の誘導基としては、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド等が挙げられる。

[0058] 脂肪酸としては、炭素数が10～30の飽和脂肪酸が好ましく、炭素数が10～20の飽和脂肪酸が特に好ましい。好ましい例としては、ステアリン

酸、オレイン酸、リノール酸等が挙げられる。

セルロースまたはセルロースの誘導体としては、セルロース、エチルセルロース、セルロースエステル、セルロースエーテル等が挙げられる。

二環性モノテルペンまたは二環性モノテルペンの誘導体としては、カンファー等が挙げられる。

複素環式アミンとしては、アミノ基を分子内に1～3個有する化合物が好ましい。好ましい例としては、メラミン等が挙げられる。

[0059] 有機化合物の数平均分子量は特に限定されないが、100～50,000が好ましく、100～20,000が特に好ましい。数平均分子量が上記範囲の下限値以上であると、次工程の第2の加熱工程（V1）で有機化合物が揮発せず、導電性炭素が残りやすい。上記範囲の上限値以下であると、第2の粉碎工程（V）で化合物（2）の表面に有機化合物を付着させやすい。

[0060] より好ましい有機化合物は、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸、エチルセルロース、メラミン、カンファーおよびポリアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、特にポリエチレングリコールが好ましい。

[0061] （炭素系導電性物質）

炭素源としての炭素系導電性物質は、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンファイバおよびアモルファスカーボンからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。アモルファスカーボンとしては、FTIR分析において、正極材料の導電性低下の原因となるC—O結合ピークやC—H結合ピークが実質的に検出されないものが好ましい。

[0062] なお、有機化合物や炭素系導電性物質の一部は、第1の粉碎工程（I11）で添加してもよい。固化物と有機化合物や炭素系導電性物質とを混合しつつ粉碎して、第1の粉碎物を得ることが好ましい。第1の粉碎工程（I11）や第1の加熱工程（IV）における酸化を防止し、さらに還元を促進することができる。さらに、第1の粉碎工程（I11）で固化物と混合した有機化合物や炭素系導電性物質も、第1の加熱工程（IV）や第2の加熱工程（

V 1) を経て導電材として機能しうるものである。

[0063] 炭素源の質量の割合は、炭素源中の炭素換算量（質量）が、化合物（2）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、0.1～60質量%となる量が好ましく、0.1～40質量%となる量がより好ましく、1～20質量%となる量が特に好ましい。炭素源の量を上記範囲の下限値以上とすることで、二次電池用正極活物質の電気伝導性を十分に高めることができる。上記範囲の上限値以下とすることで、化合物（2）を被覆する導電性炭素の厚さが厚くなりすぎず、二次電池用正極とした際に、二次電池用正極活物質に電解液を充分に行きわたらせることができる。

炭素源の使用量は、上述を満たすように選択される。化合物（2）の質量と炭素源の質量との合計量に対して、1～50質量%が好ましく、3～45質量%が特に好ましい。なお、本明細書では、炭素源の使用量を炭素源仕込み量（単位：質量%）ともいう。

[0064] 第2の粉碎工程（V）における好ましい粉碎条件は、第1の粉碎工程（I 1）と同様である。

[0065] 粉碎は乾式または湿式のいずれで行ってもよいが、第2の粉碎物の粒度を小さくできると共に、化合物（2）と炭素源とを均一に混合できる点から、湿式で行うのが好ましい。すなわち、第2の粉碎工程（V）は溶媒（第2の粉碎溶媒）を用いて実施するのが好ましい。第2の粉碎溶媒は、粉碎メディアが入った状態で、容器内容積の30～80%まで充填すると粉碎効率がよくなる。第2の粉碎工程（V）を湿式で行った場合は、第2の粉碎溶媒を沈降、濾過、減圧乾燥、加熱乾燥等で除去した後に、第2の加熱工程（V 1）を実施するのが好ましい。ただし、第2の粉碎溶媒に対する固形分の割合が30%以上の場合には、粉碎溶媒を含んだ粉碎物のままで第2の加熱工程（V 1）に供してもよい。

[0066] 第2の粉碎溶媒としては、化合物（2）が溶けにくく、炭素源となじみのよい適度の極性を持つ溶媒であって、化合物（2）および炭素源と混合した際に粘度が著しく上昇しない溶媒が好ましい。第2の粉碎溶媒は、水または

有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ヘキサン、トルエン等が挙げられる。第2の粉碎溶媒は、水、アセトンおよびイソプロピルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、特にアセトンが好ましい。化合物(2)に対する炭素源の密着性が高めることができるからである。

[0067] 第2の粉碎溶媒の使用量は、化合物(2)と炭素源との合計量(質量)の固化物、有機化合物および溶媒の合計量(質量)に対する割合である濃度が1～80%となる量が好ましく、10～40%となる量が特に好ましい。第2の粉碎溶媒の使用量を上記範囲の下限值以上とすることで、生産性を高めることができる。上記範囲の上限値以下とすることで、化合物(2)と炭素源との混合・粉碎を効率よく進めることができる。

[0068] 第2の粉碎物の平均粒径は、二次電池用正極活物質の電気伝導性を高めるために、体積基準のメディアン径で10nm～10μmが好ましく、10nm～5μmが特に好ましい。平均粒径が上記範囲の下限值以上であると、第2の加熱工程(V1)を実施するときに、化合物(2)同士が焼結して粒径が大きくなりすぎることがないために好ましい。上記範囲の上限値以下であると、二次電池用正極活物質の電気伝導性を高めることができる。ただし、例えば粒径が10nm未満というような非常に細かい粒子が多く含まれると、第2の加熱工程(V1)を実施するときに焼結助剤の作用をし、加熱後の平均粒径を大きくするので好ましくない。

[0069] 本発明の製造方法において、予め第1の加熱工程(I V)で化合物(2)を合成し、第2の粉碎工程(V)で化合物(2)と炭素源とを混合しつつ粉碎する場合、該炭素源に基づく導電性炭素の化合物(2)の表面に対する密着性を高めることができる。すなわち、第2の粉碎工程(V)において、炭素源が予め合成された化合物(2)の表面に直接付着する。該炭素源が炭素系導電性物質である場合には、化合物(2)の表面に直接付着した炭素系導電性物質が導電性炭素として機能するため、導電性炭素の密着性が向上する。また、有機化合物である場合には、該有機化合物が第2の加熱工程(V1)

）で炭化されて化合物（２）の表面を被覆するため、導電性炭素の化合物（２）の表面に対する密着性を高めることができる。なお、密着性が高いとは、二次電池用正極活物質を正極として繰り返し使用した場合にも、導電性炭素が剥がれないことを意味する。

[0070] 本発明の製造方法において、予め第１の加熱工程（ⅠⅤ）で化合物（２）を合成し、第２の粉碎工程（Ⅴ）で化合物（２）と炭素源とを別々に粉碎した後に混合する場合、化合物（２）と炭素源がそれぞれ微粒子化するため、均一に混合できる。該炭素源に基づく導電性炭素の化合物（２）の表面に対する被覆を、均一にできる。

コストの点からは、予め第１の加熱工程（ⅠⅤ）で化合物（２）を合成し、第２の粉碎工程（Ⅴ）で化合物（２）と炭素源との混合物を粉碎することが好ましい。

[0071] [第２の加熱工程（ⅤⅠ）]

第２の加熱工程（ⅤⅠ）は、第２の粉碎工程（Ⅴ）で得られた第２の粉碎物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱し、二次電池用正極活物質を得る工程である。炭素源として炭素系導電性物質を用いた場合にも、第２の粉碎物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱し、二次電池用正極活物質を得るのが好ましい。得られる二次電池用正極活物質は、化合物（２）の表面の少なくとも一部を導電性炭素で被覆した二次電池用正極活物質であることが好ましいが、第２の加熱工程（ⅤⅠ）において成分の酸化または揮発により該化合物の組成が変化しても構わない。

[0072] 加熱温度は、３００～８００℃が好ましく、５００～７００℃が特に好ましい。該加熱温度が上記範囲の下限值以上であると、有機化合物の炭化反応が進行しやすくなる。上記範囲の上限値以下であると、化合物（２）の還元による特性低下を抑制することができ、また化合物（２）同士の焼結による粒径の増大を抑えることができる。

なお、加熱時間、加熱雰囲気、加熱時の圧力、加熱に用いる熱源の好ましい条件は、第１の加熱工程（ⅠⅤ）と同様である。

加熱の後は、通常常温まで冷却する。該冷却の好ましい条件は、第1の加熱工程（I V）における加熱後の冷却と同様である。

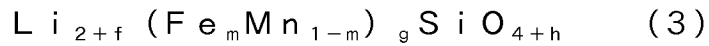
[0073] 本発明における二次電池用正極活物質は、化合物（2）が結晶部分を含むことが好ましく、特に結晶であることが好ましい。多電子型の理論電気容量の二次電池用正極活物質に近づけることができる。本明細書に記載する方法で製造した場合、通常はオリビン型結晶構造の粒子を備える二次電池用正極活物質を得ることができる。

[0074] 本発明における二次電池用正極活物質の比表面積は $10 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。 $15 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。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。

[0075] 二次電池用正極活物質を構成する化合物（2）の結晶粒子は、一次粒子および二次粒子の双方を含む。なお、得られた二次電池用正極活物質中に二次粒子が存在する場合、一次粒子が破壊されない程度の範囲で解砕および粉砕してもよい。結晶粒子の平均粒径は導電性を高めるために、体積基準のメディアン径で $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、該化合物（2）の平均粒径は、結晶粒子だけでなく非晶質粒子を含んでいたとしても同様に、体積基準のメディアン径で $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

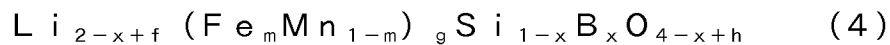
[0076] 二次電池用正極活物質を構成する化合物（2）は、理論容量の点からケイ酸を含む化合物が好ましい。ケイ酸の他に、リン酸、ホウ酸、アルミン酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む複合酸化物であるのが好ましい。また、二次電池用正極活物質を構成する化合物（2）は、導電性に優れる点からリン酸を含む化合物が好ましい。リン酸の他に、リン酸、ホウ酸、アルミン酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む複合酸化物であるのが好ましい。

化合物（2）が、ケイ酸を含む複合酸化物である場合、式（3）で表される化合物が好ましい。 m は $0 < m < 1$ が特に好ましい。



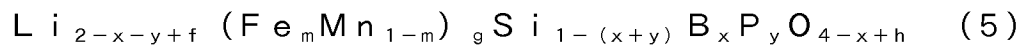
(f は $-0.1 \leq f \leq 0.4$ であり、 g は $0.7 \leq g \leq 1.3$ であり、 m は $0 \leq m \leq 1$ である。 h は f 、 g 、および $\text{Fe}_m\text{Mn}_{1-m}$ の平均価数に依存する数である。)

化合物 (2) が、ケイ酸の他に、ホウ酸を含む複合酸化物である場合、式 (4) で表される化合物が好ましい。 m は $0 < m < 1$ が特に好ましい。



(式中の記号は前記と同じ意味を示し、 x は $0 < x \leq 0.7$ であり、 h は f 、 g 、 x および $\text{Fe}_m\text{Mn}_{1-m}$ の平均価数に依存する数である。)

化合物 (2) が、ケイ酸の他に、リン酸およびホウ酸を含む複合酸化物である場合、式 (5) で表される化合物が好ましい。 m は $0 < m < 1$ が特に好ましい。



(式中の記号は前記と同じ意味を示し、 x は $0 < x \leq 0.7$ であり、 y は $0 < y \leq 0.7$ であり、 $0 < (x+y) \leq 0.7$ を満たし、 h は f 、 g 、 x 、 y および $\text{Fe}_m\text{Mn}_{1-m}$ の平均価数に依存する数である。)

式 (3) ~ (5) において、 m は、容量、電圧が向上することから、 $0.3 \sim 1$ であるのが好ましく、 $0.5 \sim 1$ であるのがさらに好ましい。

二次電池用正極活物質を構成する化合物 (2) の例を以下に示す。

LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{PO}_4$ 、 LiVOPO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ；
 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_{1.25}\text{FePO}_4\text{F}_{0.25}$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.5}$ ；

LiFeBO_3 、 LiMnBO_3 、 LiCoBO_3 、 LiNiBO_3 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{BO}_3$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{BO}_3$ ；

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{SiO}_4$ ；

$\text{Li}_{1.02}\text{Fe}_{0.99}\text{Si}_{0.41}\text{P}_{0.59}\text{O}_{3.80}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSi}_{0.976}\text{P}_{0.024}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{M}$

$n_{0.5} \text{Si}_{0.976} \text{P}_{0.024} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.76} \text{Fe}_{0.51} \text{Mn}_{0.51} \text{Si}_{0.81} \text{P}_{0.19} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.48} \text{Fe}_{1.01} \text{Si}_{0.498} \text{P}_{0.502} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{0.98} \text{Fe}_{0.97} \text{Si}_{0.41} \text{B}_{0.59} \text{O}_{3.17}$ 、 $\text{Li}_{0.99} \text{Fe}_{0.99} \text{Si}_{0.91} \text{B}_{0.09} \text{O}_{3.44}$ 、 $\text{Li}_{1.01} \text{Fe}_{0.81} \text{Mn}_{0.18} \text{Si}_{0.40} \text{B}_{0.60} \text{O}_{3.20}$ 、 $\text{Li}_{1.97} \text{Fe}_{0.98} \text{Si}_{0.98} \text{B}_{0.02} \text{O}_{3.96}$ 、 $\text{Li}_{1.51} \text{Fe}_{1.01} \text{Si}_{0.60} \text{B}_{0.40} \text{O}_{3.62}$ 、 $\text{Li}_{1.98} \text{Fe}_{1.02} \text{Si}_{0.98} \text{Al}_{0.02} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.97} \text{Fe}_{1.00} \text{Si}_{0.97} \text{P}_{0.01} \text{Al}_{0.01} \text{O}_{3.98}$ 、 $\text{Li}_{1.98} \text{Fe}_{1.01} \text{Si}_{0.98} \text{P}_{0.01} \text{B}_{0.006} \text{Al}_{0.006} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.40} \text{Fe}_{1.02} \text{Si}_{0.41} \text{P}_{0.29} \text{B}_{0.14} \text{Al}_{0.15} \text{O}_{3.71}$ 、 $\text{Li}_{1.59} \text{Fe}_{0.98} \text{Si}_{0.59} \text{B}_{0.20} \text{Al}_{0.21} \text{O}_{3.57}$ 、 $\text{Li}_{1.97} \text{Fe}_{1.01} \text{Si}_{0.98} \text{B}_{0.01} \text{P}_{0.01} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.41} \text{Fe}_{0.99} \text{Si}_{0.42} \text{B}_{0.30} \text{P}_{0.29} \text{O}_{3.69}$ ；

$\text{Li}_{1.97} \text{Fe}_{1.01} \text{Si}_{0.98} \text{V}_{0.02} \text{O}_{4.00}$ 、 $\text{Li}_{2.01} \text{Fe}_{0.9} \text{Si}_{0.95} \text{V}_{0.03} \text{P}_{0.01}$ 、 $\text{B}_{0.01} \text{O}_{4.00}$ 、 $\text{Li}_{1.98} \text{Fe}_{1.00} \text{Si}_{0.96} \text{V}_{0.01} \text{P}_{0.01} \text{B}_{0.01} \text{Al}_{0.01} \text{O}_{3.98}$ 。

[0077] 本発明の製造方法は、二次電池用正極活物質を構成する化合物（２）の組成や粒径等の制御がしやすく、さらに化合物（２）の表面の少なくとも一部を導電性炭素で効率よく被覆できると共に、導電性炭素の密着性を高めることができるため、電気伝導性を含む特性や信頼性に優れる二次電池用正極活物質を安価にかつ簡便に製造できる。特に、オリビン型結晶構造を有する化合物（２）を備える二次電池用正極活物質の製造性、特性、信頼性等を高めることができる。さらに、化学組成や粒子径の均一性に優れ、かつ高い結晶性を有する化合物（２）を備える二次電池用正極活物質を得ることができる。

[0078] ＜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る二次電池用正極活物質を用いることによって、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。

[0079] 二次電池用正極は、本発明の製造方法で得られる二次電池用正極活物質を用いて、公知の電極の製造方法にしたがって製造できる。例えば、本発明の

二次電池用正極活物質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）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、またはステンレス等の金属基板上に塗布する等の方法も採用できる。

[0080] 二次電池の構造は、本発明の製造方法で得られる二次電池用正極を電極として用いる以外は、公知の二次電池における構造を採用することができる。セパレータ、電池ケース等についても同様である。負極としては、活物質として公知の負極用活物質を使用でき、炭素材料、アルカリ金属材料およびアルカリ土類金属材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。電解液としては、非水系の電解液が好ましい。すなわち、本発明の製造方法で得られる二次電池としては、非水電解質リチウムイオン二次電池が好ましい。

本発明の製造方法で得られる二次電池は、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。

実施例

[0081] 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。例1～14は参考例、例21～41、52～59が実施例、例51が比較例である。なお、有機化合物の残渣の割合、得られる二次電池用正極活物質の平均粒径、比表面積、残炭素の割合および二次電池の初期放電容

量は、以下に示す方法で測定した。

[0082] (有機化合物の残渣の割合)

前述の通りに測定し、計算した。

[0083] (残炭素の割合)

二次電池用正極活物質の残炭素の割合(質量%)を炭素分析装置(堀場製作所社製、装置名: E M I A - 3 2 1 V)を用いて測定した。

[0084] (二次電池用正極活物質の平均粒径)

二次電池用正極活物質を水で希釈した後、フロー式粒子画像分析装置(シスメックス社製、装置名: F P I A - 3 0 0 0)を用いて、体積基準のメディアン径を測定した。

(二次電池用正極活物質の比表面積)

窒素吸着法による比表面積測定装置(島津製作所社製、装置名: A S A P 2 0 2 0)にて測定した。

[0085] (二次電池の初期放電容量)

二次電池の充放電特性を、充放電評価装置(東洋システム社製、装置名: T O S C A T - 3 0 0 0)を用いて測定した。二次電池を25℃において15 mA/gで4.5 Vまで定電流で、その後4.5 Vで1.5 mA/gとなるまで定電圧充電し、15 mA/gで1.5 Vまでの放電容量を評価した。

[0086] [例1～14]

有機化合物の残渣の割合を測定した。例1～10の有機化合物の残渣の割合は、15質量%以下であった。例11～14の有機化合物の残渣の割合は、15質量%を超えていた。結果を表1に示す。なお、有機化合物の名称のなかの数値は数平均分子量を意味する。

[0087]

[表1]

	有機化合物	残渣の割合 (質量%)
例1	ポリエチレングリコール 400	< 1
例2	ポリエチレングリコール 2000	< 1
例3	ポリエチレングリコール 6000	< 1
例4	ポリエチレングリコール 20000	< 1
例5	ポリビニルアルコール 2000	4.8
例6	メラミン	< 1
例7	ステアリン酸	< 1
例8	ポリアクリル酸 2000	11.8
例9	カンファー	< 1
例10	エチルセルロース	9.5
例11	アスコルビン酸	25.5
例12	グルコース	17.2
例13	スクロース	21.0
例14	フェノール樹脂	50.6

[0088] [例21]

(溶融工程(1))

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 MnO 、 SiO_2 換算量(単位:モル%)で、それぞれ33.3モル%、16.7モル%、16.7モル%、33.3モル%となるように、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、二酸化マンガン(MnO_2)、二酸化ケイ素(SiO_2)を秤量し、乾式で混合・粉碎して、原料調合物を得た。

[0089] 該原料調合物を、ロジウムを20質量%含む白金合金製のるつぼに充填した。次に、るつぼをケイ化モリブデン製の発熱体を備える電気炉(モトヤマ社製、装置名: NH-3035)の中に入れた。該電気炉を2L/分で N_2 ガスを流通しつつ、+300℃/時間の速度で昇温し、1,450℃で0.5時間加熱して、溶融物を得た。

[0090] (冷却工程(11))

溶融工程(1)で得たるるつぼ中の溶融物を、毎分400回転する直径約15cmのステンレス製双ローラを通すことにより、 $-1 \times 10^5 \text{℃}$ /秒で室温になるまで冷却し、フレーク状の固化物を得た。該フレーク状固化物の厚さは、5枚測定して、49~89 μm であった。

[0091] (第1の粉碎工程(111))

冷却工程（ⅠⅠ）で得たフレーク状固化物の30gを、粉碎メディアとして直径10mmのジルコニア製ボールの500gと、粉碎溶媒としてアセトンの4mLとを、共にセラミックポットに入れ、遊星ミル（伊藤製作所社製、装置名：LP-4）を用いて、毎分250回転で1時間粉碎した。次に、得られた粉碎した固化物の30gを、粉碎メディアとして直径2mmのジルコニア製ボールの500gと、粉碎溶媒としてアセトンの10mLとを、共にセラミックポットに入れ、遊星ミルを用いて毎分250回転で2時間粉碎した。得られた粉碎物の平均粒径は、体積基準のメディアン径で $1.8\mu\text{m}$ であった。

[0092]（第1の加熱工程（ⅠⅤ））

第1の粉碎工程（ⅠⅠⅠ）で得た粉碎物を、乾燥してからアルミナ製コウ鉢に入れた。次に、アルミナ製コウ鉢を還元雰囲気焼成炉（モトヤマ社製、装置名：SKM-3035F-SP）の中に入れた。該焼成炉内を $1.5\text{L}/\text{分}$ で3体積% H_2 -Arガスを流通しつつ、 700°C で8時間加熱して、ケイ酸化合物の結晶粒子を析出させた。得られたケイ酸化合物の鉱物相を、X線回折装置（リガク社製、装置名：RINT-TTR III）を用いて調べたところ、オリビン型の結晶構造の粒子であることが確認された。図1にケイ酸化合物のX線回折パターンを示す。

[0093]（第2の粉碎工程（Ⅴ））

第1の加熱工程（ⅠⅤ）で得たケイ酸化合物の10gを、有機化合物として数平均分子量が2,000のポリエチレングリコール（関東化学社製、試薬）の2.5gと粉碎メディアとして直径5mmのジルコニア製ボールの400gと、粉碎溶媒としてアセトンの75gとを、共に容量250mLのポリプロピレン製ボトルに入れ、ボールミル架台で72時間粉碎した。ポリエチレングリコールの質量は、ケイ酸化合物の質量とポリエチレングリコールの質量との合計量に対して20質量%である（本明細書における炭素源仕込み量である。）。得られた粉碎物の平均粒径は、体積基準のメディアン径で $1.2\mu\text{m}$ であった。

[0094] (第2の加熱工程(VI))

第2の粉碎工程(V)で得た粉碎物を、乾燥してからアルミナ製コウ鉢に入れた。次に、アルミナ製コウ鉢を還元雰囲気焼成炉(モトヤマ社製、装置名:SKM-3035F-SP)の中に入れた。該焼成炉内を1.5L/分で3体積% H_2 -Arガスを流通しつつ、600℃で2時間加熱して、二次電池用正極活物質を得た。該二次電池用正極活物質の比表面積は35.8m²/gであった。該二次電池用正極活物質における残炭素の割合は5.7質量%であった。

[0095] (正極シートの製造)

第2の加熱工程(VI)で得た二次電池用正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンを12.1質量%含むポリフッ化ビニリデン溶液(溶媒:N-メチルピロリドン)とを混合し、さらにN-メチルピロリドンを添加してスラリーを製造した。正極活物質とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンの質量比は80:12:8とした。次に、スラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面塗工した後、120℃で乾燥し、さらにロールプレス圧延を2回行うことによって、正極シートを製造した。

[0096] (二次電池の製造および評価)

該正極シートを直径18mmに打ち抜いたものを正極として用いると共に、厚さ500μmの金属リチウム箔を負極として用い、さらに負極集電体として厚さ1mmのステンレス板、セパレータとして厚さ25μmの多孔質ポリプロピレン、さらに電解液としてエチレンカーボネート(EC)とジエチレンカーボネート(DEC)との混合溶媒(体積比、EC:DEC=1:1)に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1mol/Lの濃度で溶解した混合溶液を用いて、ステンレス製簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で組み立てた。得られた二次電池の初期放電容量を表2に示す。なお、表2に示される初期放電容量は、残炭素の重量を除外して算定した結果である。

[0097] [例 2 2 ～ 3 5 : 二次電池用正極活物質の製造および評価]

表 2 の処方で、例 2 1 と同様に二次電池用正極活物質を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

[0098] [例 3 6 : 二次電池用正極活物質の製造および評価]

第 2 の粉碎工程 (V) において、第 1 の加熱工程 (I V) で得たケイ酸化合物の 10 g に、有機化合物として数平均分子量が 2,000 のポリエチレングリコール (関東化学社製、試薬) の 2.5 g (炭素源仕込み量: 19.5 質量%) と、炭素系導電性物質としてアセチレンブラック (電気化学工業社製、商品名: デンカブラック) の 0.3 g (炭素源仕込み量: 2.3 質量%) とを添加する以外は、例 2 1 と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0099] [例 3 7 : 二次電池用正極活物質の製造および評価]

炭素系導電性物質としてカーボンファイバ (昭和電工社製、商品名: V G C F - H) の 0.3 g (炭素源仕込み量: 2.3 質量%) を添加する以外は、例 3 6 と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0100] [例 3 8 : 二次電池用正極活物質の製造および評価]

第 2 の粉碎工程における第 2 の粉碎溶媒をヘキサンの 75 g に変更する以外は、例 3 7 と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0101] [例 3 9]

(溶融工程 (I))

溶融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 MnO 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 換算量 (モル%) で、それぞれ 33.0 モル%、16.9 モル%、16.9 モル%、32.2 モル%、0.4 モル%、0.4 モル%、0.2 モル% となるように、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、二酸化マンガン (MnO_2)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、リン酸二水素アンモニウム

($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を秤量し、乾式で混合・粉砕して、原料調合物を得た。

[0102] 該原料調合物を例 2 1 と同様に加熱し、熔融物を得、フレーク状の固体物を得た。次いで、例 2 1 と同様に第 1 の粉砕工程 (I I I) を行い、平均粒径が体積基準のメディアン径で $1.8 \mu\text{m}$ の粉砕物を得た。次いで、例 2 1 と同様に第 1 の加熱工程 (I V) を行い、例 2 1 と同様に第 2 の粉砕工程 (V) を行い、平均粒径が体積基準のメディアン径で $0.9 \mu\text{m}$ の粉砕物を得た。次いで、例 2 1 と同様に第 2 の加熱工程 (V I) を行い、二次電池用正極活物質を得た。

該二次電池用正極活物質を用いて例 2 1 と同様に、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0103] [例 4 0]

(熔融工程 (I))

熔融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 MnO 、 SiO_2 、 B_2O_3 換算量 (モル%) で、それぞれ 32.8 モル%、17.2 モル%、17.2 モル%、31.1 モル%、1.7 モル% となるように、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、二酸化マンガン (MnO_2)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化ホウ素 (B_2O_3) を秤量し、乾式で混合・粉砕して、原料調合物を得た。

[0104] 該原料調合物を例 3 9 と同様に加熱し、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0105] [例 4 1]

(熔融工程 (I))

熔融物の組成が Li_2O 、 FeO 、 P_2O_5 換算量 (モル%) で、それぞれ 25 モル%、50 モル%、25 モル% となるように、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を秤量し、乾式で混合・粉砕して、原料調合物を得た。

[0106] 該原料調合物を、ロジウムを 20 質量% 含む白金合金製のるつぽに充填し

た。次に、るつぼをケイ化モリブデン製の発熱体を備える電気炉（モトヤマ社製、装置名：NH-3035）の中に入れた。該電気炉を2 L／分でN₂ガスを流通しつつ、+300℃／時間の速度で昇温し、1, 300℃で0.5時間加熱して、溶融物を得た。

（冷却工程（I I））

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

次いで、例21と同様にして第1の粉碎工程（I I I）を行った。次いで、第1の粉碎工程（I I I）で得た粉碎物を、乾燥してからアルミナ製コウ鉢に入れた。次に、アルミナ製コウ鉢を還元雰囲気焼成炉（モトヤマ社製、装置名：SKM-3035F-SP）の中に入れた。該焼成炉内を1.5 L／分で3体積％H₂-Arガスを流通しつつ、600℃で8時間加熱して、リン酸化合物の結晶粒子を析出させた。例21と同様であるが、表2の組成で第2の粉碎工程（V）を行った。次いで、例21と同様にして第2の加熱工程（V I）を行い、二次電池用正極活物質を得た。

該二次電池用正極活物質を用いて例21と同様にして、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表2に示す。

[0107] [例51：二次電池用正極活物質の製造および評価]

第2の粉碎工程（V）において、有機化合物や炭素系導電活性物質を添加しない以外は、例21と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0108] [例52：二次電池用正極活物質の製造および評価]

有機化合物としてアスコルビン酸（関東化学社製、試薬）の2.5 gを添加し、第2の粉碎溶媒をN-メチル-2-ピロリドンに変更する以外は、例21と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[例53：二次電池用正極活物質の製造および評価]

有機化合物としてフェノール樹脂（昭和高分子社製、商品名：BRL-120Z）の2.5gを添加する以外は、例21と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0109] [例54：二次電池用正極活物質の製造および評価]

有機化合物としてD-グルコース（関東化学社製、試薬）の0.12g（炭素源仕込み量：1.0質量%）およびスクロース（関東化学社製、試薬）の2.15g（炭素源仕込み量：17.1質量%）と、炭素系導電性物質としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック）の0.3g（炭素源仕込み量：2.4質量%）とを添加する以外は、例21と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0110] [例55：二次電池用正極活物質の製造および評価]

有機化合物を添加せず、炭素系導電性物質としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック）の0.87gを添加する以外は、例21と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0111] [例56：二次電池用正極活物質の製造および評価]

有機化合物を添加せず、炭素系導電性物質としてカーボンファイバ（昭和電工社製、商品名：VGCF-H）の0.87gを添加する以外は、例21と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0112] [例57：二次電池用正極活物質の製造および評価]

化合物（2）として例39で使用する化合物（2）を用いる以外は、例54と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0113] [例58：二次電池用正極活物質の製造および評価]

化合物（2）として例40で使用する化合物（2）を用いる以外は、例54

と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0114] [例59：二次電池用正極活物質の製造および評価]

第2の粉碎工程(V)において、有機化合物としてD-グルコース（関東化学社製、試薬）の0.12g（炭素源仕込み量：1.0質量%）およびスクロース（関東化学社製、試薬）の2.15g（炭素源仕込み量：17.1質量%）と、炭素系導電性物質としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック）の0.3g（炭素源仕込み量：2.4質量%）とを添加する以外は、例41と同様にして、二次電池用正極活物質の製造、正極シートの製造、二次電池の製造および評価を行った。結果を表3に示す。

[0115]

[表2]

	第2の粉碎工程 (V)					二次電池用 正極活物質		初期放 電容量 (mAh/g)
	化合物(2)	炭素源	炭素源 仕込み量 (質量%)	第2の 粉碎 溶媒	第2の 粉碎物 の平均 粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	残炭素 の割合 (質量%)	
例21	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000	20	アセトン	1.2	35.8	5.7	198.5
例22	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリビニルアル コール2000	20	アセトン	1.1	34.5	4.5	181.7
例23	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ステアリン酸	20	アセトン	0.9	33.2	3.4	166.6
例24	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	エチルセルロース	20	アセトン	1.2	30.2	3.5	229.8
例25	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	メラミン	20	アセトン	1.2	29.6	2.6	203.4
例26	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリアクリル酸 2000	20	アセトン	1.1	31.7	1.4	207.5
例27	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	カンファー	20	アセトン	1.1	31.5	3.2	201.7
例28	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000	5	アセトン	1.1	30.5	1.6	196.3
例29	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000	10	アセトン	1.1	28.5	3.1	195.5
例30	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000	40	アセトン	1.2	31.2	12.2	208.9
例31	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000	20	蒸留水	1.1	35.2	6.0	173.2
例32	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000	20	イソプロ ピルアル コール	1.2	33.5	5.0	178.8
例33	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール400	20	アセトン	1.2	31.7	3.0	177.5
例34	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール6000	20	アセトン	1.2	33.2	2.8	182.3
例35	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール20000	20	アセトン	1.3	34.2	4.2	183.3
例36	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000+ アセチレンブラック	19.5 + 2.3	アセトン	1.3	34.6	12.3	186.6
例37	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000+ カーボンファイバ	19.5 + 2.3	アセトン	1.3	32.1	11.3	184.9
例38	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	ポリエチレングリ コール2000+ カーボンファイバ	19.5 + 2.3	ヘキサン	1.1	35.9	10.7	191.0
例39	$\text{Li}_{1.95}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.95}\text{P}_{0.025}\text{B}_{0.025}\text{Al}_{0.0125}\text{O}_4$	カンファー	20	アセトン	0.9	29.9	3.3	198.4
例40	$\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_4$	カンファー	20	アセトン	1.2	31.5	2.9	210.6
例41	LiFePO_4	カンファー	20	アセトン	1.0	29.8	3.0	170.9

[表3]

	第2の粉碎工程 (V)					二次電池用 正極活物質		初期放 電容量 (mAh/g)
	化合物(2)	炭素源	炭素源 仕込み量 (質量%)	第2の 粉碎 溶媒	第2の 粉碎物 の平均 粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	残炭素 の割合 (質量%)	
例51	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	—	—	アセトン	1.0	9.9	0.0	47.7
例52	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	アスコルビン酸	20	N-メチル -2-ピロリ ジノン	1.0	31.1	8.2	151.6
例53	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	フェノール	20	アセトン	1.0	64.8	10.6	137.5
例54	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	グルコース+ スクロース+ アセチレンブラック	1.0+ 17.1+ 2.4	アセトン	1.0	31.1	9.7	143.2
例55	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	アセチレンブラック	8	アセトン	1.1	25.3	8.3	105.8
例56	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$	カーボンファイバ	8	アセトン	1.4	23.8	8.4	104.7
例57	$\text{Li}_{1.95}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.95}\text{P}_{0.025}\text{B}_{0.025}\text{Al}_{0.0125}\text{O}_4$	グルコース+ スクロース+ アセチレンブラック	1.0+ 17.1+ 2.4	アセトン	1.1	30.1	8.3	167.1
例58	$\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_4$	グルコース+ スクロース+ アセチレンブラック	1.0+ 17.1+ 2.4	アセトン	1.2	35.7	7.5	150.2
例59	LiFePO_4	グルコース+ スクロース+ アセチレンブラック	1.0+ 17.1+ 2.4	アセトン	1.0	24.9	8.1	113.4

表2、3から、例21～41、52～59の二次電池用正極活物質を用いて製造した二次電池は、第2の粉碎工程(V)で有機化合物や炭素粉末を添加せずに製造した例51の二次電池用正極活物質を用いて製造した二次電池に比べて初期放電容量が非常に高いことが確認された。なかでも、有機化合物を炭素源として用いた例21～41は、初期放電容量が非常に高いことが確認された。このことは、例21～41では特に、化合物(2)の表面が導電性炭素で効率よくかつ均一に被覆されていることを示している。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の製造方法によって得られる二次電池用正極活物質を用いることによって、二次電池用正極および二次電池を製造できる。本発明の製造方法により得られる二次電池は、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、２０１１年３月２８日に出願された日本特許出願２０１１－０７１０４７号及び２０１１年３月２８日に出願された日本特許出願２０１１－０７１０４８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]

元素A、元素M、元素Xおよび元素Zを含む原料を、元素A、元素M、元素Xおよび元素Zのモル比が下式（2）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て固化物を得る冷却工程、

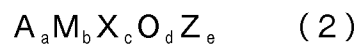
前記固化物を粉砕して第1の粉砕物を得る第1の粉砕工程、

前記第1の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、下式（2）で表される組成を有する化合物を得る第1の加熱工程、

前記化合物と、有機化合物および炭素系導電性物質からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭素源とを含む、第2の粉砕物を得る第2の粉砕工程、および

前記第2の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、二次電池用正極活物質を得る第2の加熱工程、

をこの順に実施することを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法。



（式（2）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、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、XはSi、P、S、B、Al、V、Mo、W、As、GeおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、Zはハロゲンを示し、aは $0.8 \leq a \leq 2.7$ 、bは $0.6 \leq b \leq 1.4$ 、cは $0.9 \leq c \leq 1.1$ であり、dはa、b、c、eの数値、および、Mの価数およびXの価数に依存する数であり、eは $e \leq a$ であり、 $0 \leq e \leq 2.2$ である。）

[請求項2]

下式（1）で表される組成を有する熔融物を得る熔融工程、

前記熔融物を冷却して固化物を得る冷却工程、

前記固化物を粉砕して第1の粉砕物を得る第1の粉砕工程、

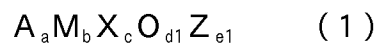
前記第1の粉砕物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、下

式（２）で表される組成を有する化合物を得る第１の加熱工程、

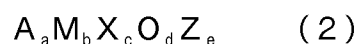
前記化合物と、有機化合物および炭素系導電性物質からなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素源とを含む、第２の粉碎物を得る第２の粉碎工程、および

前記第２の粉碎物を不活性ガス中または還元ガス中で加熱して、二次電池用正極活物質を得る第２の加熱工程、

をこの順に実施することを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法。



（式（１）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、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、ＸはＳｉ、Ｐ、Ｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ａｓ、ＧｅおよびＳｂからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素、Ｚはハロゲンを示し、 a は $0.8 \leq a \leq 2.7$ 、 b は $0.6 \leq b \leq 1.4$ 、 c は $0.9 \leq c \leq 1.1$ であり、 $d1$ は a 、 b 、 c 、 $e1$ の数値、および、 M の価数および X の価数に依存する数であり、第１の加熱工程後に d となる数であり、 $e1$ は $e1 \leq a$ であり、 $0 \leq e1 \leq 2.2$ であり、第１の加熱工程後に e となる数であり、 $0 \leq e \leq e1$ である。）



（式（２）中、 A 、 M 、 X および Z は前記と同じ種類の元素を示し、 a 、 b 、 c および e は前記と同じ数値範囲を示すが、前記とは独立した値であり、 d は a 、 b 、 c 、 e の数値、および、 M の価数および X の価数に依存する数である。）

[請求項３]

前記第２の粉碎工程が、式（２）で表される組成を有する化合物と前記炭素源との混合物を粉碎する工程、式（２）で表される組成を有する化合物と前記炭素源とをそれぞれ粉碎した後に混合する工程、または、式（２）で表される組成を有する化合物を粉碎した後に前記有

機化合物を含ませる工程、である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項4] 炭素源としての前記有機化合物が、糖類、アミノ酸類、ペプチド類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、テルペン類、複素環式アミン類、脂肪酸および官能基を有する脂肪族非環状ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項5] 前記有機化合物が、不活性ガス中または還元ガス中にて 700℃で 8 時間の加熱をした時の残渣の割合が、15 質量%以下である有機化合物である、請求項 4 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記有機化合物が、
水酸基または水酸基の誘導基、カルボキシ基またはカルボキシ基の誘導基、スルホン酸基またはスルホン酸基の誘導基、およびエーテル性酸素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を有する脂肪族非環状ポリマー、
脂肪酸、
セルロースまたはセルロースの誘導体、
二環性モノテルペンまたは二環性モノテルペンの誘導体、および、
複素環式アミン
からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 5 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記有機化合物が、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸、エチルセルロース、メラミン、カンファーおよびポリアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 炭素源としての前記炭素系導電性物質が、カーボンプラック、グラファイト、アセチレンブラックおよびアモルファスカーボンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項

に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 前記第2の粉碎工程における前記炭素源の使用量が、式(2)で表される組成を有する化合物の質量と、該炭素源の質量との合計質量に対して、1～50質量%である、請求項1～8のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記第2の粉碎工程における粉碎が、溶媒の存在下に行われる、請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項11] 前記溶媒が、水、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ヘキサンおよびトルエンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項10に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項12] 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のリン酸塩、Aのホウ酸塩、Aのフッ化物、Aの塩化物、Aの硝酸塩、Aの硫酸塩およびAの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種（ただし、これらの少なくとも1種の一部または全部は、それぞれ水和塩を形成していてもよい。）として含まれ、

元素M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のリン酸塩、Mのホウ酸塩、金属M、Mのフッ化物、Mの塩化物、Mの硝酸塩、Mの硫酸塩、Mの有機酸塩およびM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、

元素Xを含む化合物が、Xの酸化物、Xのアルコキシド、AまたはMのケイ酸塩、AまたはMのリン酸塩、AまたはMのホウ酸塩、AまたはMのアルミン酸塩、AまたはMのバナジン酸塩、AまたはMのモリブデン酸塩、AまたはMのタングステン酸塩、AまたはMのゲルマン酸塩、AまたはMのアンチモン酸塩およびXの有機酸塩からなる群

より選ばれる少なくとも1種として含まれ、

元素Zを含む化合物が、AまたはMのフッ化物、AまたはMの塩化物からなる群より選ばれる少なくとも1種として含まれる、

原料調合物を加熱して、前記溶融物を得る工程である、請求項1～11のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項13] 前記第1の加熱工程を500～1,000℃で行う、請求項1～12のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項14] 前記第2の加熱工程を300～800℃で行う、請求項1～13のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項15] 前記冷却工程における前記溶融物の冷却速度が -10^3℃/秒 ～ -10^{10}℃/秒 である、請求項1～14のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項16] 元素AがLiであり、元素MがFeおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、元素XがSiを必須とする、請求項1～15のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

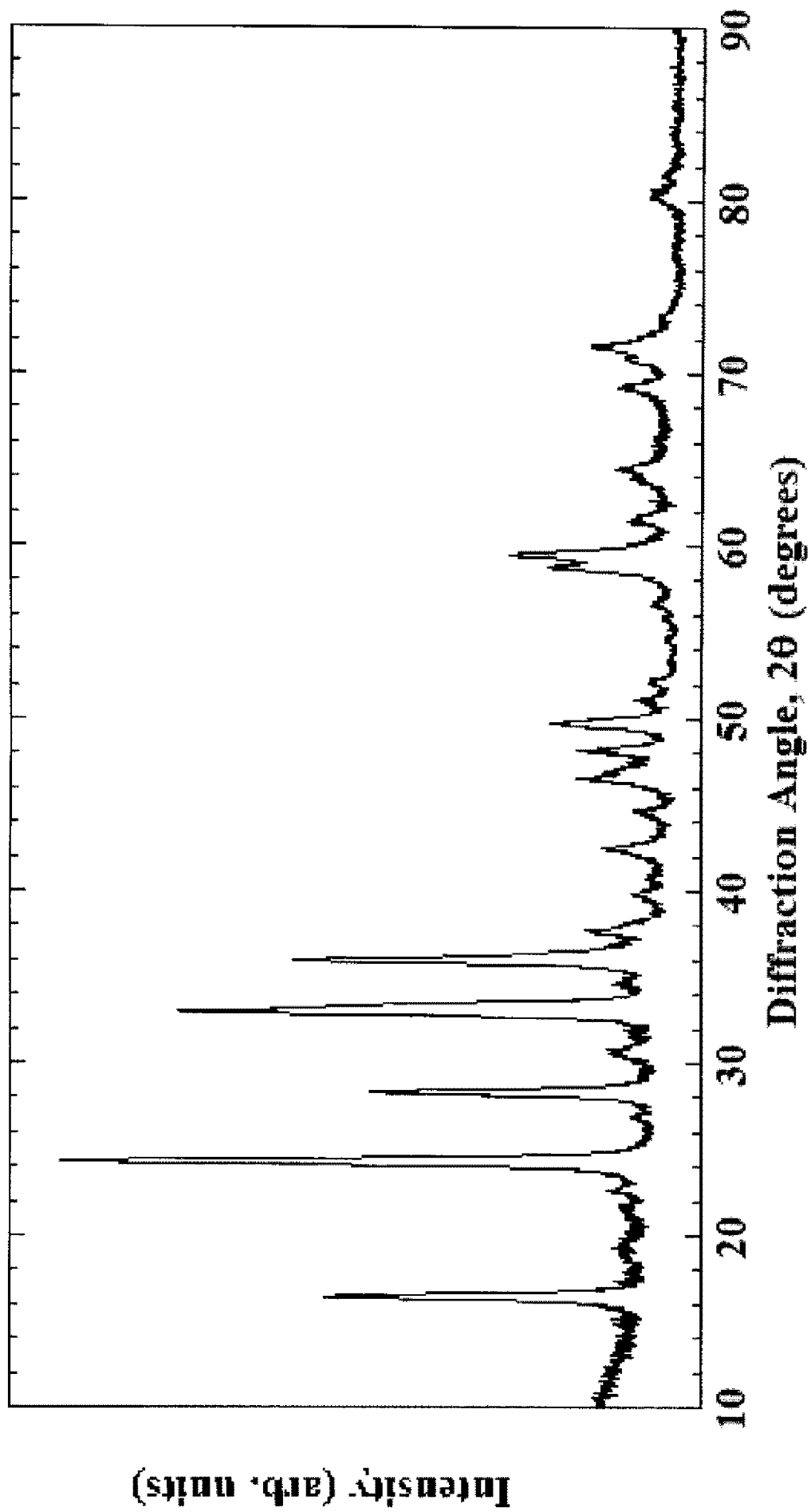
[請求項17] 前記二次電池用正極活物質の比表面積が $10\sim70\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項1～16のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項18] 前記二次電池用正極活物質が、表面の少なくとも一部が導電性炭素で被覆されたオリビン型結晶構造の粒子である、請求項1～17のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項19] 請求項1～18のいずれか一項に記載の製造方法によって二次電池用正極活物質を得て、次に該二次電池用正極活物質を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20] 請求項19に記載の製造方法で二次電池用正極を得て、次に該二次電池用正極を用いて二次電池を製造することを特徴とする二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B33/20(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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)

H01M4/58, C01B25/45, C01B33/20, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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.
Y	JP 2011-1242 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0013] to [0048] (Family: none)	1-20
Y	JP 2009-295465 A (Iwate University), 17 December 2009 (17.12.2009), paragraphs [0005] to [0014] (Family: none)	1-20
Y	JP 2006-32241 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims 1 to 5; paragraphs [0054] to [0086] (Family: none)	1-20

☒ 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
12 June, 2012 (12.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058236

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-335325 A (Kyushu University), 27 December 2007 (27.12.2007), claims 3 to 5; paragraphs [0002] to [0035] (Family: none)	1-20
Y	JP 2009-170401 A (GS Yuasa Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), example 1 (Family: none)	1-20
Y	JP 2009-302044 A (Tokyo Institute of Technology), 24 December 2009 (24.12.2009), claims 1 to 9; examples (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B33/20(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i,
H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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. H01M4/58, C01B25/45, C01B33/20, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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
Y	JP 2011-1242 A (旭硝子株式会社) 2011.01.06, 請求項 1 - 3, 段落 0 0 1 3 - 0 0 4 8 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2009-295465 A (国立大学法人岩手大学) 2009.12.17, 段落 0 0 0 5 - 0 0 1 4 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2006-32241 A (三井鉱山株式会社) 2006.02.02, 請求項 1 - 5, 段落 0 0 5 4 - 0 0 8 6 (ファミリーなし)	1-20

☒ 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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 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)

山下 裕久

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 9 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-335325 A (国立大学法人九州大学) 2007. 12. 27, 請求項 3 - 5, 段落 0 0 0 2 - 0 0 3 5 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2009-170401 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009. 07. 30, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2009-302044 A (国立大学法人東京工業大学) 2009. 12. 24, 請求項 1 - 9, 実施例 (ファミリーなし)	1-20