

(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
2017年7月13日(13.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/119208 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
C01B 25/37 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084851
- (22) 国際出願日: 2016年11月24日(24.11.2016)
- (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 2016-000924 2016年1月6日(06.01.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発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番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: マセセ タイタス ニヤムワロ
(MASESE, Titus Nyamwaro); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 鹿野 昌弘(SHIKANO, Masahiro); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 栄部 比夏里(SAKAEBE, Hikari); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 妹尾 博(SENHO, Hiroshi); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 佐野 光(SANO, Hikaru); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号

国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに、二次電池

(57) Abstract: Provided are: a positive electrode active material secondary battery and a production method therefor that can charge and discharge various secondary batteries and can improve characteristics of said batteries; and a secondary battery having the positive electrode active material as a constituent element. This positive electrode active material for secondary battery according to the present invention in which carrier ions are other than lithium ions includes a compound represented by general formula (1). (1): M_aOXO_b . (Here, in formula (1), M is at least one selected from the group consisting of Ti, V, Nb, and Mo, X is at least one selected from the group consisting of P and S, and $0.5 \leq a \leq 1.2$, $3.5 \leq b \leq 4.5$.)

(57) 要約: 種々の二次電池に対して充放電可能で、これらの二次電池の特性向上を図ることができる二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに該正極活物質を構成要素とする二次電池を提供する。本発明に係るキャリアイオンがリチウムイオン以外である二次電池用正極活物質は、一般式(1) M_aOXO_b 。(1) (ここで、式(1)中、Mは、Ti、V、Nb及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、XはP及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、 $0.5 \leq a \leq 1.2$ 、 $3.5 \leq b \leq 4.5$ である)で表される化合物を含む。



WO 2017/119208 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに、二次電池に関する。

背景技術

[0002] エネルギー問題の解決に向け、エネルギー貯蔵媒体は必要不可欠なものであり、高性能な二次電池の開発が急務である。現在、最高性能を誇る二次電池はリチウムイオン二次電池であるが、今後の利用展開として考えられる電気自動車やスマートグリッドの実現にはその容量面、コスト面、安全面に課題が残る。更なる発展に向けては現状の系を超越した革新的な二次電池の開発が必要であり、その方向性の一つに多価のイオンをキャリアとする多価イオン二次電池がある。例えば、マグネシウムを負極とする二次電池系は、高い理論容量密度を有し、資源が豊富で、高融点で安全性に富む点から注目されている。

[0003] マグネシウムは高い理論重量、体積容量を有し、比較的卑な酸化還元電位を示すため、マグネシウムを負極に用いた二次電池は高エネルギー密度を有することが予想される。特に体積当たりの理論容量に関してはリチウムを凌ぐ値であり、これは電気自動車用二次電池等、限られたスペース（体積）に大容量を詰め込める点で有利である。さらに、マグネシウム埋蔵量が地殻層に豊富であり、リチウムイオン二次電池の欠点である、資源枯渇及びコストの問題がクリアできる。また、マグネシウムは融点が約 650℃であり、Li（180℃）、Na（98℃）などと比べて非常に高い。融点は金属の安定性の指標であり、マグネシウムを用いた二次電池は安全性の向上も見込める。将来金属負極の実用化まで見据えると負極金属の安全性というのは非常に重要なファクターになる。さらに、リチウム、ナトリウムなどは空気中の

水分などと激しく反応するため取り扱いが困難であるが、マグネシウムは空气中で安定であり、取り扱いも容易である。これらの理由から、マグネシウム二次電池はポストリチウムイオン二次電池の候補とみなされ、近年、多数の研究が行われている。

[0004] マグネシウム二次電池系の創製にはまだいくつかの課題が存在する。特に、正極材料においては、多価のイオンはリチウムイオンに比べ、固相内でのアニオンとのクーロン相互作用は二倍と大きくなり、また、イオン半径がリチウムイオンより小さいため、アニオンとの距離が小さくなり、さらにその相互作用は増大する。それにより、多価のイオンは正極宿主化合物内での静電相互作用の影響が非常に大きくなることが予想されるため、より価数の高いイオンほどトポケミカル反応に基づくインターカレーション電極の適応は困難である。

[0005] これに対し、近年ではマグネシウム二次電池向けの正極材料は多々報告されており、正極としてシェブレル相を有する Mo_6T_8 ($\text{T}=\text{S}, \text{Se}$)、 V_2O_5 、 TiS_2 ナノチューブ *graphene-like* MoS_2 などのナノ構造材料はマグネシウム二次電池として安定で可逆的な充放電特性を示すことが報告されている（例えば、非特許文献1等を参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1: *Prototype systems for rechargeable magnesium batteries*, *Nature* 407, 724–727 (2000)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記多価イオン二次電池を実現するために克服すべき課題は多く、特に、重要なのが正極材料の開発である。多価イオンはリチウムイオンに比べ、固相内でのアニオンとのクーロン相互作用が飛躍的に増大す

るため、正極ホスト化合物中での多価イオンの固相内拡散が遅く、反応が大きく制限される要因となり得る。上記非特許文献 1 に開示されるような硫黄イオン等の塩基を含む化合物においても、反応電位が低下しやすく（約 1.1 V）、また、シェブレル相は分子量が大きくその理論容量が低い（約 116 mAh g⁻¹）という問題点もあった。このような観点から、正極内における固相内の拡散の問題を解決でき、かつ、その二次電池のポテンシャルを引き出すべく負極と同様で資源が豊富な元素からなり高容量な正極材料の開発が求められていた。

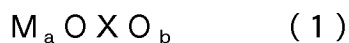
[0008] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、種々の二次電池に対して充放電可能で、これらの二次電池の特性向上を図ることができる二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに該正極活物質を構成要素とする二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定組成の化合物を使用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、例えば、以下の項に記載の主題を包含する。

項 1. 下記一般式 (1)



（ここで、式 (1) 中、M は、Ti、V、Nb 及び Mo からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、X は P 及び S からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、 $0.5 \leq a \leq 1.2$ 、 $3.5 \leq b \leq 4.5$ である）

で表される化合物を含み、

キャリアイオンがリチウムイオン以外である二次電池用正極活物質。

項 2. 上記項 1 に記載の正極活物質を構成要素とする二次電池。

項 3. 上記項 1 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法であって、

上記 M を含有する原料と、上記 X を含有する原料とを含む原料混合物を加熱する加熱工程を備える、製造方法。

項4. 前記加熱工程における加熱温度が500～1500℃である、上記項3に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明に係る二次電池用正極活物質は、マグネシウムイオン二次電池やリウムイオン電池等の種々の二次電池に対して充放電可能で、二次電池のエネルギー密度及び容量を高めることが可能であり、低コストでポストリチウム二次電池を構築できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] (a) は実施例1で得られた生成物 ($V_a O P O_b$) のXRDパターンを示し、(b) は、リートベルト法により精密化したXRDパターンを示す。

[図2] 実施例1で得られた $V_a O P O_b$ のSEM像を示す。

[図3] 実施例1で得られた $V_a O P O_b$ を正極活物質として用いたときのMg全電池の電位－時間特性の結果を示す。

[図4] 実施例1で得られた $V_a O P O_b$ を正極活物質として用いたときの充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係を示す。

[図5] 実施例1で得られた $V_a O P O_b$ を正極活物質として用いたときのサイクル特性を示す。

[図6] 実施例2において焼成された生成物 ($Nb_a O P O_b$) のXRDパターンを示す。

[図7] $Nb_a O P O_b$ を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例2の結果（充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係）を示す (C/20 rate)。

[図8] $Nb_a O P O_b$ を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例2の結果（充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係）を示す (C/50 rate)。

[図9] $Nb_a O P O_b$ を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例2の結果（充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係）を示す。

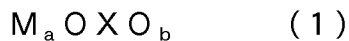
[図10] $KVOPO_4$ ($KVPO_5$) の充放電曲線の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0014] 1. 二次電池用正極活物質

本実施形態の二次電池用正極活物質は、下記一般式 (1)



(ここで、式 (1) 中、Mは、Ti、V、Nb及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、XはP及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、 $0.5 \leq a \leq 1.2$ 、 $3.5 \leq b \leq 4.5$ である)

で表される化合物を含む。本実施形態の二次電池用正極活物質は、キャリアイオンがリチウムイオン以外である二次電池、つまり、リチウムイオン二次電池以外の二次電池を構成するための正極活物質である。

[0015] 本実施形態の二次電池用正極活物質は、種々の金属イオンを挿入及び脱離することができることから、各種金属イオン二次電池用正極活物質として有用である。例えば、本実施形態の二次電池用正極活物質は、二次電池において電解液としてMgを含む化合物を使用した場合にはマグネシウムイオンを挿入及び脱離することができることから、マグネシウムイオン二次電池用正極活物質として有用である。また、例えば、本実施形態の二次電池用正極活物質は、二次電池において電解液としてカリウム (K) を含む化合物を使用した場合にはカリウムイオンを挿入及び脱離することができることから、カリウムイオン二次電池用正極活物質として有用である。

[0016] 一般式 (1) において、Mは、Ti、V、Nb及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種である。中でもMは、Vであることが好ましく、この場合、二次電池用正極活物質をより低コストで製造することができ、また、二次電池用正極活物質の理論容量がより高くなるので、二次電池の電位を向上させやすい。

[0017] 一般式 (1) において、XはP及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種である。これにより、二次電池用正極活物質を低コストで製造でき、ま

た、二次電池の電位を向上させやすい。

[0018] 一般式(1)で表される化合物としては、 $V_a O P O_b$ (例えば、 $V P O_5$)、 $Nb_a O P O_b$ (例えば、 $Nb P O_5$) が例示される。この場合、二次電池用正極活物質は、より低コストとなることに加えて、優れた理論容量、並びに高電位の観点においても有利である。

[0019] 一般式(1)で表される化合物の結晶構造は特に制限されない。例えば、一般式(1)で表される化合物(特に、 $V O P O_4$)の結晶構造は、 α 相、 β 相、 γ 相、 δ 相、 ε 相、 ω 相等の種々の構造を形成することができ、中でも、 α 相及び β 相が好ましく、 β 相が特に好ましい。このような結晶構造であれば、製造が容易であり、また、二次電池用正極活物質に使用した場合に、二次電池をより高容量とすることが可能となる。

[0020] 上記化合物において、主相である結晶構造の存在量は特に限定的ではなく、一般式(1)で表される化合物全体を基準として80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましい。このため、一般式(1)で表される化合物は、単相の結晶構造からなる材料として形成され得る。ただし、本発明の効果を損なわない範囲であれば、一般式(1)で表される化合物は、複数の結晶構造を有する材料として形成されていてもよい。なお、一般式(1)で表される化合物の結晶構造は、X線回折測定により確認することができる。

[0021] 一般式(1)で表される化合物のX線回折測定において、 2θ で表される回折角度が $16.67 \sim 17.56^\circ$ の範囲、 $18.95 \sim 20.03^\circ$ の範囲、 $21.97 \sim 23.43^\circ$ の範囲、 $25.04 \sim 25.83^\circ$ の範囲、 $26.00 \sim 26.84^\circ$ の範囲、 $27.83 \sim 28.52^\circ$ の範囲、 $28.79 \sim 29.47^\circ$ の範囲、 $27.79 \sim 30.58^\circ$ の範囲、 $31.19 \sim 32.37^\circ$ の範囲、 $33.53 \sim 35.10^\circ$ の範囲、 $36.61 \sim 38.34^\circ$ の範囲、 $38.89 \sim 42.14^\circ$ の範囲、 $42.87 \sim 43.93^\circ$ の範囲、 $45.04 \sim 51.02^\circ$ の範囲、 $51.81 \sim 58.40^\circ$ の範囲および $59.46 \sim 64.04^\circ$ の範囲にピークを有していることが好ましい。この場合、一般式(1)で表される化合物を二次電池用正

極活物質に使用した場合に、二次電池の容量を向上させやすい。

- [0022] 上記のような結晶構造及び組成を有する一般式（１）で表される化合物は、例えば、粒子状の粉末の形態となり得る。化合物が粒子状である場合、その平均粒子径は、各種金属イオンの挿入及び脱離のしやすさ、容量、並びに高電位の観点から、 $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。一般式（１）で表される化合物の平均粒子径は、電子顕微鏡（SEM）観察により測定する。ここでいう平均粒子径とは、例えば、電子顕微鏡による直接観察によって測定された円相当径の算術平均値をいう。
- [0023] 本実施形態の二次電池用正極活物質を用いて、マグネシウムイオン二次電池やカリウムイオン二次電池等の二次電池を形成すると、二次電池を高容量とすることができる。しかも、一般式（１）で表わされる化合物において、MがTi、V、Nb及びMoからなる群より選ばれる少なくとも１種であることによって、二段階でのレドックス反応が起こるので、これによって二次電池の容量が高くなりやすい。例えば、MがVであれば、 V^{5+}/V^{4+} 及び V^{4+}/V^{3+} の二段階でのレドックス反応が起こる。
- [0024] また、上記一般式（１）で表わされる化合物は、安価で容易なプロセスで製造することができる。そのため、本実施形態の二次電池用正極活物質によれば、低コストで種々の二次電池を提供することができるので、本実施形態の二次電池用正極活物質は、エネルギー密度の高い二次電池（例えば、マグネシウムイオン二次電池やカリウムイオン二次電池）を構成する正極材料として適している。
- [0025] なお、本実施形態の二次電池用正極活物質の性能が阻害されない程度であれば、二次電池用正極活物質には他の材料が含まれていてもよい。また、上記二次電池用正極活物質は、一般式（１）で表わされる化合物の他に不可避不純物を含むこともできる。このような不可避不純物としては、後述の原料混合物等が挙げられ、例えば、二次電池用正極活物質中に10モル%以下程度、好ましくは5モル%以下程度、より好ましくは2モル%以下程度含有し得る。

[0026] 二次電池用正極活物質においては、上記一般式（１）で表わされる化合物と炭素材料（例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック等）とが複合体を形成していてもよい。これにより、焼成時に炭素材料が一般式（１）で表される化合物の粒成長を抑制するため、電極特性に秀でた微粒子状の二次電池用正極活物質となり得る。この場合、炭素材料の含有量は、二次電池用正極活物質中に３～２０質量％、特に５～１５質量％となるように調整することが好ましい。

[0027] ２．二次電池用正極活物質の製造方法

二次電池用正極活物質を製造する方法は特に限定されない。例えば、上記Ｍを含有する原料と、上記Ｘを含有する原料とを含む原料混合物を加熱する加熱工程を備える、製造方法によって、上記化合物を製造して二次電池用正極活物質を得ることができる。以下、この方法について具体的に説明する。

[0028] （１）原料混合物

上記製造方法における原料混合物は、Ｍを含有する原料と、上記Ｘを含有する原料とを含む。原料混合物は、ＭとＸの両方を有する化合物であってもよく、このような化合物を１種又は２種以上含んでもよい。また、原料混合物は、Ｍを含有する原料を２種以上含んでもよいし、Ｘを含有する原料を２種以上含んでもよい。

[0029] Ｍを含有する原料は、例えば、金属Ｍ（ＭはＴｉ、Ｖ、Ｎｂ及びＭｏからなる群より選ばれる１種）であってもよいし、あるいは、Ｍを含む化合物であってもよい。また、Ｍを含有する原料は、Ｔｉ、Ｖ、Ｎｂ及びＭｏからなる群より選ばれる２種以上の合金であってもよいし、この合金に加えて金属Ｍ単体を含んでいてもよい。Ｍを含む化合物としては、例えば、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン等が例示される。その他、Ｍを含む化合物としては、金属Ｍの水酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等が例示される。Ｍを含む化合物は、水和物であってもよい。

[0030] Ｘを含有する原料は、単体であってもよいし（すなわち、Ｐ又はＳ）、あ

るいは、Xを含む化合物であってもよい。Xを含む化合物としては、例えば、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ （りん酸二水素アンモニウム）等が例示される。その他、Xを含む化合物としては、Xの酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等が例示される。Xを含む化合物は、水和物であってもよい。

[0031] 原料混合物は、M及びX以外のその他金属元素（特に希少金属元素）を含まないことが好ましい。また、その他金属元素を含む場合は、非酸化性雰囲気下での熱処理により離脱して揮発していくものが望ましい。

[0032] なお、原料混合物を構成する各原料はいずれも市販品を使用してもよく、あるいは、別途合成して使用することもできる。

[0033] 原料混合物の形状については特に限定はなく、取り扱い性の観点から、粉末状が好ましい。また反応性の観点から粒子は微細である方がよく平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下（特に $60\sim 80\text{ nm}$ 程度）の粉末状が好ましい。各原料の平均粒子径は、電子顕微鏡観察（SEM）により測定する。

[0034] 原料混合物は、Mを含有する原料と、Xを含有する原料とを所定の配合割合で混合することで調製することができる。混合方法は、特に制限されず、例えば、各原料を均一に混合できる方法を採用することができる。具体的には、乳鉢混合、メカニカルミリング処理、共沈法、各原料を溶媒中に分散させた後に混合する方法、各原料を溶媒中で一度に分散させて混合する方法等を採用することができる。これらのなかでも、乳鉢混合を採用するとより簡便な方法で、一般式（1）で表わされる化合物を得ることができる。より均一な混ぜり合った原料混合物を得る場合は、共沈法を採用することができる。

[0035] 各原料混合物における各原料の混合割合については、特に限定的ではない。例えば、最終生成物である所望の組成を有する一般式（1）で表わされる化合物が得られるように各原料を配合することが好ましい。具体的には、各原料に含まれる各元素の比率が、目的とする化合物中の各元素の比率と同一となるように各原料の配合割合を調整することが好ましい。

[0036] （2）加熱工程

加熱工程では、Mを含有する原料と、Xを含有する原料とを含む原料混合物を加熱する。

[0037] 上記加熱工程は、例えば、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気等で行うことができる。あるいは、上記加熱工程は、真空等の減圧下で行ってもよい。

[0038] 加熱工程における加熱温度（すなわち、焼成温度）は500～1500℃であることが好ましい。この場合、加熱工程の操作をより容易に行うことができるとともに、得られる化合物が所望の結晶構造を形成しやすい。その結果、得られる化合物の結晶性及び電極特性（特に容量及び電位）が向上しやすい。

[0039] 加熱工程における加熱温度の下限は、700℃であることが好ましく、800℃であることがより好ましい。なお、焼成温度の上限値は、一般式（1）で表わされる化合物の製造における操作を容易におこなうことができる範囲で適宜決定することができる（例えば、1500℃）。

[0040] 加熱工程における加熱時間については、特に限定的ではなく、例えば、10分～48時間が好ましく、30分～24時間がより好ましい。

[0041] 所定時間加熱を行った後、冷却することで所望の化合物が得られる。冷却速度は特に限定されない。また、一度冷却してから再度、前記加熱温度にて加熱処理を行って焼成を行ってもよい。

[0042] なお、一般式（1）で表わされる化合物は、上記製造方法の他に、例えば、共沈法、ゾルゲル法、水熱合成法などの方法によって製造することができる。

[0043] 3. 二次電池

本実施形態の二次電池は、上述の二次電池用正極活物質を構成要素とする。特に、本実施形態の二次電池では、リチウムイオン二次電池以外の二次電池を示し、例えば、マグネシウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池である。

[0044] 二次電池は、上記二次電池用正極活物質を正極活物質として使用する他は

、基本的な構造は、公知の非水電解液の二次電池を参考に構成することができる。例えば、正極、負極及びセパレータを、前記正極及び負極がセパレータによって互いに隔離されるように電池容器内に配置することができる。その後、非水電解液を当該電池容器内に充填した後、当該電池容器を密封すること等によって二次電池を製造することができる。電池容器の材料、大きさ及び形状は、二次電池の用途に応じて適宜決定することができる。

[0045] 前記正極は、上記実施形態の二次電池用正極活物質を含有する正極材料を正極集電体に担持した構造を採用することができる。例えば、上記二次電池用正極活物質、導電助剤、及び必要に応じて結着剤を含有する正極合剤を、正極集電体に塗布することで製造することができる。

[0046] 導電助材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維、カーボンナノファイバー、黒鉛、コークス類等の炭素材料を用いることができる。導電助剤の形状は、特に制限はなく、例えば粉末状等を採用することができる。

[0047] 結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0048] 正極材料中の各種成分の含有量については、特に制限はなく、材料の種類に応じて適宜決定することができ、例えば、二次電池用正極活物質を50～95体積%（特に70～90体積%）、導電助剤を2.5～25体積%（特に5～15体積%）、結着剤を2.5～25体積%（特に5～15体積%）含有することができる。

[0049] 正極集電体を構成する材料としては、例えば、アルミニウム、チタン、白金、モリブデン、ステンレス、銅等が挙げられる。前記正極集電体の形状としては、例えば、多孔質体、箔、板、繊維からなるメッシュ等が挙げられる。

[0050] なお、正極集電体に対する正極材料の塗布量は、所望の二次電池の用途等に応じて適宜決定することが好ましい。

[0051] マグネシウムイオン二次電池の負極を構成する負極活物質としては、例えば、マグネシウム金属；ケイ素；ケイ素含有C l a t h r a t e化合物；マグネシウム合金； $M^1M^2_2O_4$ (M^1 : Co、Ni、Mn、Sn等、 M^2 : Mn、Fe、Zn等) で表される三元又は四元酸化物； $M^3_3O_4$ (M^3 : Fe、Co、Ni、Mn等)、 $M^4_2O_3$ (M^4 : Fe、Co、Ni、Mn等)、 MnV_2O_6 、 M^5O_2 (M^5 : Sn、Ti等)、 M^6O (M^6 : Fe、Co、Ni、Mn、Sn、Cu等) 等で表される金属酸化物；黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラフェン；上記した炭素材料； $MgC_8H_4O_4$ 、 $MgC_8H_4O_4 \cdot 2H_2O$ 等のような有機系化合物等が挙げられる。マグネシウム合金としては、例えば、マグネシウム及びアルミニウムを構成元素として含む合金、マグネシウム及び亜鉛を構成元素として含む合金、マグネシウム及びマンガンを含む合金、マグネシウム及びビスマスを含む合金、マグネシウム及びニッケルを含む合金、マグネシウム及びアンチモンを含む合金、マグネシウム及びスズを構成元素として含む合金、マグネシウム及びインジウムを構成元素として含む合金；金属（スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル等）とカーボンを構成元素として含むMXene系合金、 $M^7_xBC_3$ 系合金 (M^7 : Sc、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta等) 等の四元系層状炭化又は窒化化合物；マグネシウム及び鉛を構成元素として含む合金等が挙げられる。かかる負極は、集電体に金属マグネシウム、黒鉛またはマグネシウム合金を担持させた電極であってもよく、金属マグネシウム、黒鉛やカーボンまたはマグネシウム合金を電極に適した形状（例えば、板状など）に成形して得られた電極であってもよい。

[0052] その他、カリウムイオン二次電池の負極を構成する負極活物質としては、例えば、カリウム金属；ケイ素；ケイ素含有C l a t h r a t e化合物；カリウム合金； $M^1M^2_2O_4$ (M^1 : Co、Ni、Mn、Sn等、 M^2 : Mn、Fe、Zn等) で表される三元又は四元酸化物； $M^3_3O_4$ (M^3 : Fe、Co、

Ni 、 Mn 等)、 M^4_2O_3 (M^4 : Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 等)、 MnV_2O_6 、 M^5O_2 (M^5 : Sn 、 Ti 等)、 M^6O (M^6 : Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Sn 、 Cu 等)等で表される金属酸化物；黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラフェン；上記した炭素材料；*Lepidocrocite*型 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ ； KC_8 ； KTi_3O_4 ； $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ； $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3, 4, 6, 8$)； K_2SiP_2 ； KSi_2P_3 ； MnSnO_3 ； $\text{K}_{1.4}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ ； $\text{K}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{16}$ ； $\text{K}_{1.4}\text{Ti}_{6.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{16}$ ； $\text{Zn}_3(\text{HCOO})_6$ ； $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ ； $\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}(\text{HCOO})_6$ ； KVMoO_6 ； AV_2O_6 ($\text{A}=\text{Mn}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu)； Mn_2GeO_4 ； $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ； $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ； SnO_2 ； Nb_2O_5 ； TiO_2 ； Te ； VOMoO_4 ；polyacetylene (PAC), polyanthracene, polyparaphenylene (PPP), 1,4-benzenedicarboxylate (BDC), polyaniline (PAN), polypyrrole (PPy), polythiophene (PTh), tetrathiaethiuram disulfide (TETD), poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) (PDMcT), poly(2,2'-dithiodianiline) (PDTD A), poly(5,8-dihydro-1H,4H-2,3,6,7-tetrathia-anthracene) (PDTTA), poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-4-yl methacrylate) (PTMA), $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ 、 $\text{K}_4\text{C}_6\text{O}_6$ 、 $\text{K}_4\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8$ 、 $\text{K}_4\text{C}_6\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 等のような有機系化合物等が挙げられる。カリウム合金としては、例えば、カリウム及びアルミニウムを構成元素として含む合金、カリウム及び亜鉛を構成元素として含む合金、カリウム及びマンガンを構成元素として含む合金、カリウム及びビスマス構成成分として含む合金、カリウム及びニッケルを構成元素として含む合金、カリウム及びアンチモンを構成元素として含む合金、カリウム及びスズを構成元素として含む合金、カリウム及びインジウムを構成元素として含む合金；金属（スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル等）とカーボンを構成元素とし

て含むMXene系合金、 $M^7_xBC_3$ 系合金 (M^7 : Sc、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta等)等の四元系層状炭化又は窒化化合物；カリウム及び鉛を構成元素として含む合金等が挙げられる。かかる負極は、集電体に金属カリウム、黒鉛またはカリウム合金を担持させた電極であってもよく、金属カリウム、黒鉛やカーボンまたはカリウム合金を電極に適した形状（例えば、板状など）に成形して得られた電極であってもよい。

[0053] 前記負極は、負極活物質から構成することもでき、また、負極活物質、導電助剤、及び必要に応じて結着剤を含有する負極材料が負極集電体上に担持する構成を採用することもできる。負極材料が負極集電体上に担持する構成を採用する場合、負極活物質、導電助剤、及び必要に応じて結着剤を含有する負極合剤を、負極集電体に塗布することで製造することができる。

[0054] 負極が負極活物質から構成される場合、上記の負極活物質を電極に適した形状（板状等）に成形して得ることができる。

[0055] また、負極材料が負極集電体上に担持する構成を採用する場合、導電助剤及び結着剤の種類、並びに負極活物質、導電助剤及び結着剤の含有量は上記した正極のものを適用することができる。負極集電体を構成する材料としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられる。前記負極集電体の形状としては、例えば、多孔質体、箔、板、繊維からなるメッシュ等が挙げられる。なお、負極集電体に対する負極材料の塗布量は二次電池の用途等に応じて適宜決定することが好ましい。

[0056] セパレータとしては、電池中で正極と負極を隔離し、且つ、電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保することができる材料からなるものであれば制限はない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリイミド；ポリビニルアルコール；末端アミノ化ポリエチレンオキシドポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂；アクリル樹脂；ナイロン；芳香族アラミド；無機ガラス；セラミックス等の材質からなり、多孔質膜、不織布、織布等の形態の材料を用いることができる。

[0057] 非水電解液は、二次電池の種類に応じて適宜選択することができる。例え

ば、二次電池がマグネシウムイオン二次電池であれば、マグネシウムイオンを含む電解液が好ましい。このような電解液としては、例えば、マグネシウム塩の溶液、マグネシウムを含む無機材料で構成されるイオン液体等が挙げられる。このような電解液としては、例えば、マグネシウム塩を溶媒に溶解させた溶液、マグネシウムを含む無機材料で構成されるイオン液体などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0058] マグネシウム塩としては、例えば、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、テトラフルオロホウ酸マグネシウム、ヘキサフルオロリン酸マグネシウム、ヘキサフルオロヒ酸マグネシウムなどのマグネシウム無機塩化合物；ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドマグネシウム、安息香酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、トリス（ペンタフルオロエタン）トリフルオロフォスフェイトマグネシウム、グリニャール試薬などのマグネシウム有機塩化合物などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0059] また、上記非水電解液の代わりに固体電解質を使用することもできる。固体電解質としては、例えば、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ 、 $(\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})_{4/3.8}(\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y)(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 3$)、 $\text{Mg}_a\text{Zr}_b(\text{PO}_4)_c$ ($a, b = 1, 2, 4, 5, 7$; $c = 2, 4, 6, 8, 10$)、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$ 等のマグネシウムイオン伝導体等が列举される。

[0060] また、二次電池がカリウムイオン二次電池であれば、電解液は、カリウムカチオンを含む電解液であればよい。前記電解液としては、例えば、カリウム塩を溶媒に溶解させた溶液、カリウムを含む無機材料で構成されるイオン液体などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0061] カリウム塩としては、例えば、塩化カリウム、臭化カリウム、フッ化カリウム、ヨウ化カリウムなどのハロゲン化カリウム、過塩素酸カリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオ

ロヒ酸カリウムなどのカリウム無機塩化合物；トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドカリウム、ビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミドカリウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドカリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、ペンタフルオロプロピオン酸カリウム、カリウムエトキシド、テトラフェニルホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカリウム、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドカリウム、トリス（ペンタフルオロエタン）トリフルオロフォスフェイトカリウム、安息香酸カリウム、サリチル酸カリウム、フタル酸カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、グリニャール試薬などのカリウム有機塩化合物などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0062] また、上記非水電解液の代わりに固体電解質を使用することもできる。カリウム二次電池用固体電解質としては、例えば、 KBiO_3 、 $\text{KNO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ 固溶体系、 KSbO_3 、 K_2SO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{K}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_{27}$ 、 $\text{K}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 等のカリウムイオン伝導体等が列挙される。

[0063] 溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート化合物； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン化合物；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メトキシメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、グライム、N-プロピル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ジメトキシエタン、ジメトキメタン、ジエトキメタン、ジエトキエタン、プロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル化合物；アセトニトリル等が挙げられる。

[0064] 本実施形態の二次電池は、式（1）で表わされる組成を有する化合物が用

いられているので、酸化還元反応（充放電反応）に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、しかも、安全性（ポリアニオン骨格）および実用性に優れる。したがって、本実施形態の二次電池は、例えば、小型化および高性能化が求められるデバイスなどに好適に用いることができる。

[0065] なお、本明細書において、「マグネシウムイオン二次電池」は、マグネシウムイオンをキャリアイオンとする二次電池を意味し、「マグネシウム二次電池」は、負極活物質としてマグネシウム金属又はマグネシウム合金を使用する二次電池を意味する。また、「カリウムイオン二次電池」は、カリウムイオンをキャリアイオンとする二次電池を意味し、「カリウム二次電池」は、負極活物質としてカリウム金属又はカリウム合金を使用する二次電池を意味する。

[0066] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

[0067] （実施例１）

原料粉体として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及び V_2O_5 を準備し、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及び V_2O_5 を、バナジウムとリンのモル比が１：２となるように秤量し、めのう乳鉢で約３０分混合して原料混合物を得た。その後、原料混合物をジルコニアボール（１５mmφ×１０個）と共にクロム鋼製容器に入れ、アセトンを加えて遊星ボールミル（Fritsch；P-6）にて、４００rpmで６時間粉碎混合した。その後、減圧下でアセトンを留去したのち、回収した粉末を４０MPaでペレット成型し、アルゴン中、７００℃の焼成温度で２時間焼成した。このとき昇温速度を４００℃／hとした。冷却速度は３００℃まで１００℃／hとし、以降は自然冷却により室温まで放冷した。その後、再び７００℃、３時間で焼成することにより V_aOPO_b を得た。

[0068] （実施例２）

原料粉体として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及び Nb_2O_5 を準備し、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及び Nb_2O_5 を、ニオブとリンモル比が１：２となるように秤量し、めのう乳鉢

で約30分混合して原料混合物を得た。その後、原料混合物をジルコニアボール（15mmφ×10個）と共にクロム鋼製容器に入れ、アセトンを加えて遊星ボールミル（Fritsch; P-6）にて、400rpmで6時間粉碎混合した。その後、減圧下でアセトンを留去したのち、回収した粉末を40MPaでペレット成型し、アルゴン中、900℃の焼成温度で8時間以上焼成した。このとき昇温速度を400℃/hとした。冷却速度は300℃まで100℃/hとし、以降は自然冷却により室温まで放冷することにより Nb_aOPO_b を得た。

[0069] <評価方法>

[粉末X線回折（XRD）測定]

X線回折装置（（株）リガク製 RINT-Ultima III/G）を用いて合成した試料の測定を行った。X線源には $CuK\alpha$ 線を用い、印加電圧40kV、電流値40mAとした。測定は $0.02^\circ / sec$ の走査速度で $10^\circ \sim 80^\circ$ の角度範囲で行った。

[0070] [ICP-AES測定]

ICP-AES測定は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社の「iCAP6500」）を使用して行った。

[0071] [試験例1：マグネシウムイオン脱離及び挿入の検討（Mg全電池）]

セルはCR2032型コインセルを用いた。Mg盤を負極として、電解液は、 $Mg(TFSI)_2$ をその濃度が0.5Mとなるようにエチレングリコールジメチルエーテルジメトキシエチレングリコール（商品名：monoglyme）溶解させて調製した。定電流充放電測定は電圧切り替え器を用い、電流 $5mA g^{-1}$ 、上限電圧3.6V、下限電圧0Vに設定し、充電より開始することで充放電測定を行った。なお、測定は室温で行った。

[0072] [試験例2：カチオン脱離及び挿入の検討（カリウム二次電池）]

セルはCR2032型コインセルを用いた。天然黒鉛を負極として、電解液は1MのKTFSI（PC溶媒）を用いた。定電流充放電測定は電圧切り

替え器を用い、電流 10 mA g^{-1} 、上限電圧 4.2 V 、下限電圧 1.5 V に設定し、充電より開始した。 55°C 恒温槽内にセルを入れた状態で充放電測定を行った。

[0073] 図 1 (a) は、実施例 1 において焼成された生成物 (V_aOPO_b) の XRD パターンを示している。なお、使用した X 線波長は $1.5418 \text{ \AA}$ である。

[0074] 図 1 (a) から、得られた試料の全ての Bragg ピークに斜方晶格子の指数付けを行うことができ、出発材料やその生成物等に見られた不純物相の存在がほぼ確認されなかった。また、XRD の結果より、 V_aOPO_b は斜方晶系、空間群 Pnma (No. 62) に帰属できた。リートベルト法により格子定数が $a = 7.7849(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.1329(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 6.9692(5) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 、単位格子体積 (V) が $323.74(7) \text{ \AA}^3$ であり、文献値 (Gopal et al. Solid State Chem., 5, 432–435 (1972)) と合致している (すなわち、 β 相である) ことがわかった。なお、信頼度因子は、 $R_{wp} = 6.27\%$ 、 $R_p = 4.78\%$ 、 $\chi^2 = 1.40$ であった。

[0075] V_aOPO_b は多形性を示しことが知られているが、その中でも、 $\beta\text{-V}_a\text{OPO}_b$ 多形は最も安定な相である。この多形の V_aOPO_b を、マグネシウム及びカリウム二次電池正極材料として評価を行った (試験例 1 及び試験例 2)。

[0076] また、図 1 から、得られた V_aOPO_b の結晶は、 2θ で表される回折角度が $16.67 \sim 17.56^\circ$ の範囲、 $18.95 \sim 20.03^\circ$ の範囲、 $21.97 \sim 23.43^\circ$ の範囲、 $25.04 \sim 25.83^\circ$ の範囲、 $26.00 \sim 26.84^\circ$ の範囲、 $27.83 \sim 28.52^\circ$ の範囲、 $28.79 \sim 29.47^\circ$ の範囲、 $27.79 \sim 30.58^\circ$ の範囲、 $31.19 \sim 32.37^\circ$ の範囲、 $33.53 \sim 35.10^\circ$ の範囲、 $36.61 \sim 38.34^\circ$ の範囲、 $38.89 \sim 42.14^\circ$ の範囲、 $42.87 \sim 43.93^\circ$ の範囲、 $45.04 \sim 51.02^\circ$ の範囲、 $51.81 \sim 58.40^\circ$ の

範囲および $59.46 \sim 64.04^\circ$ の範囲等にピークを有していることがわかり、 V_aOPO_b のピーク位置は $\beta-VPO_5$ とほぼ近いことがわかった。この結果から、 V_aOPO_b の格子定数は $\beta-VPO_5$ とほぼ近いことが分かる。

[0077] 図1(b)は、リートベルト法により精密化したXRDパターンを示す。この結果、格子定数が $a = 7.7849(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.1329(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 6.9692(5) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 、単位格子体積(V)が $323.74(7) \text{ \AA}^3$ であり、文献値(Gopal et al. Solid State Chem., 5, 432-435 (1972))と合致している(すなわち、 β 相が主相である)ことがわかった。なお、信頼度因子は、 $R_{wp} = 6.27\%$ 、 $R_p = 4.78\%$ 、 $\chi^2 = 1.40$ であった。

[0078] また、ICP-AES測定の結果、実施例1で得られた V_aOPO_b は、 $a = 0.722$ 、 $b = 1.00$ であることがわかった。

[0079] 図2には、実施例1で得られた V_aOPO_b のSEM像を示している。図中、スケールバーは $23.2 \mu\text{m}$ を示す。この結果から、実施例1で得られた V_aOPO_b は、粒子が凝集している傾向にあるが、平均粒子径 $30 \mu\text{m}$ 前後であることがわかる。

[0080] 図3は、実施例1で得られた V_aOPO_b を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例1の結果(Mg全電池の電位-時間特性の結果)を示している。この結果、マグネシウムの挿入及び脱離を示唆する電位応答が見られることがわかった。

[0081] 図4は、 V_aOPO_b を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例2の結果(充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係)を示している。この結果から、カリウムイオンの出し入れによって良好なサイクル特性を示していることがわかる。また、50サイクル目において初期容量の約70%が維持されることが分かった。さらに、図5に示すように、サイクル試験において良好な可逆容量が得られ、50サイクル後の容量維持が70%と安定した特性を示していることがわかる。

[0082] 引き出し容量（充電容量）は、 70 mA h g^{-1} で平均電圧は約3.75 Vであり、得られた正極材料が高容量・高電位材料として期待されることがわかる。

[0083] なお、 K^+ 又は Mg^{2+} が挿入及び脱離するときの抽出できる理論容量は約331 mA h g^{-1} ある。これは、 V_aOPO_b を含む二次電池用正極活物質を正極材料とした場合、強固なポリアニオンユニット（ PO_4^{3-} ）を含む V_aOPO_b 中のVが2段階レドックス電子反応（ $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 及び $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 対）をすることに起因する。

[0084] 図6は、実施例2において焼成された生成物（ Nb_aOPO_b ）のXRDパターンを示している。なお、使用したX線波長は1.5418 Åである。

[0085] 図6から、得られた試料の全てのBraggピークに斜方晶格子の指数付けを行うことができ、出発材料やその生成物等に見られた不純物相の存在がほぼ確認されなかった。また、XRDの結果より、 Nb_aOPO_b は V_aOPO_b 同様に、多形性を示すことがわかり、特に、斜方晶の Nb_aOPO_b 多形が主相であることがわかった。

[0086] 図7、8は、 Nb_aOPO_b を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例2の結果（充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係）を示している（図7がC/20 rate、図8がC/50 rate、いずれも25サイクル）。この結果から、この結果から、C/20 rate、C/50 rateいずれにおいてもカリウムイオンの出し入れによって良好なサイクル特性を示していることがわかる。また、50サイクル目において初期容量の約70%が維持されることが分かった。さらに、図7、8に示すように、サイクル試験において良好な可逆容量が得られ、25サイクル後の容量維持が約70%と安定した特性を示していることがわかる。

[0087] 図9は、 Nb_aOPO_b を含む二次電池用正極活物質を正極材料として用いたときの試験例2の結果のまとめ（充放電特性、並びに、各サイクルと放電容量との関係）を示している。図9に示すように、サイクル試験（各サイクルと放電容量との関係）において良好な可逆容量が得られ、C/5というレ

ートにおいて約 100 mAh g^{-1} であり比較的高い容量が得られた。合剤電極の最適化はされていないものの、 NbOPo_4 は良好なレート特性を示すといえる。

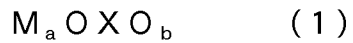
[0088] (比較例 1)

原料粉体として K_2CO_3 、 V_aOPo_b 及びカーボンを準備し、K、V 及び C のモル比が 2 : 4 : 1 となるように秤量し、めのう乳鉢で約 30 分混合して原料混合物を得た。その後、原料混合物を 40 MPa でペレット成型し、アルゴン中、 700°C の焼成温度で 1 時間以上焼成した。このとき昇温速度を 400°C/h とした。冷却速度は 300°C まで 100°C/h とし、以降は自然冷却により室温まで放冷することにより KV_aOPo_b を得た。

[0089] 図 10 は、 KV_aOPo_b の充放電曲線の結果である。この結果から、作動電位は高い (4 V 付近) もの、引き出せる容量が少ないことがわかり、二次電池の性能を向上させるには、カリウムを含まない V_aOPo_b 骨格を用いることが有効であることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (1)



(ここで、式 (1) 中、Mは、Ti、V、Nb及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、XはP及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、 $0.5 \leq a \leq 1.2$ 、 $3.5 \leq b \leq 4.5$ である)

で表される化合物を含み、

キャリアイオンがリチウムイオン以外である二次電池用正極活物質。

[請求項2] 請求項1に記載の正極活物質を構成要素とする二次電池。

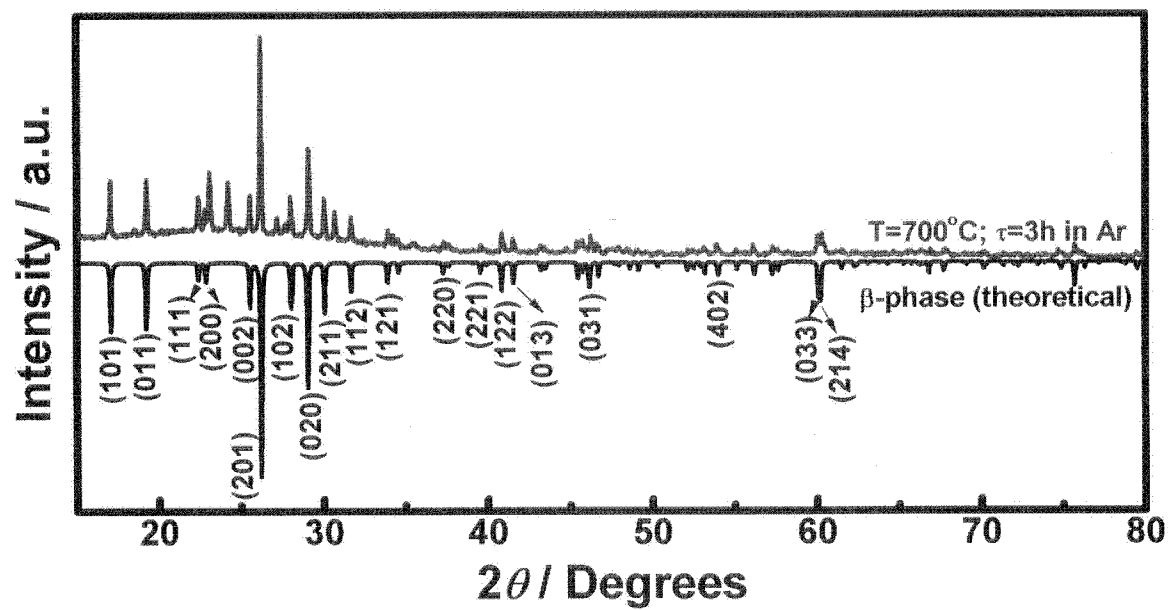
[請求項3] 請求項1に記載の二次電池用正極活物質の製造方法であって、

上記Mを含有する原料と、上記Xを含有する原料とを含む原料混合物を加熱する加熱工程を備える、製造方法。

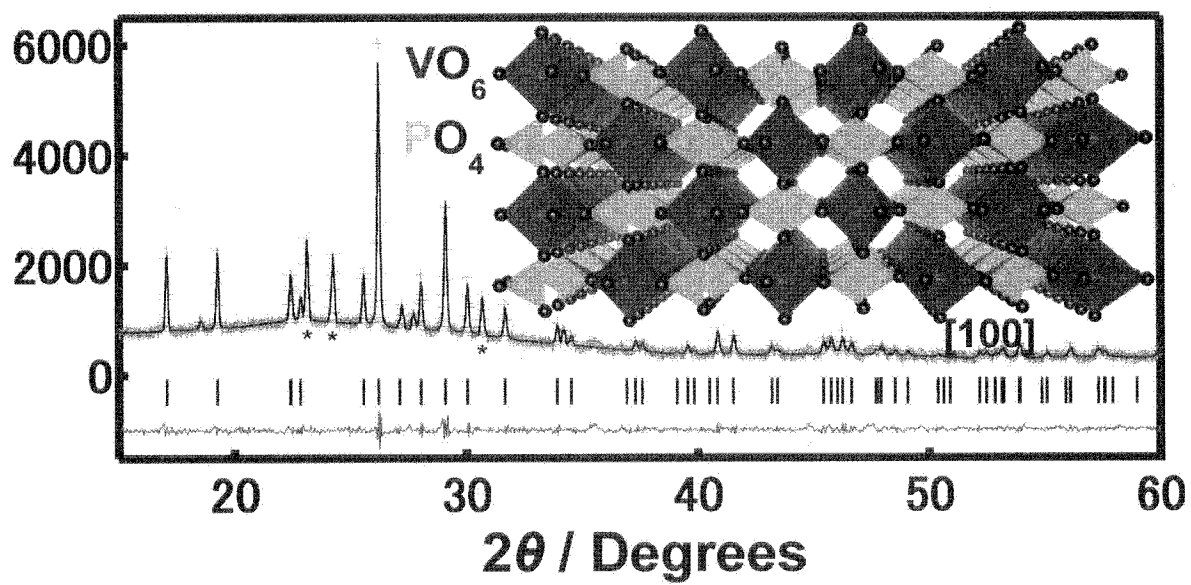
[請求項4] 前記加熱工程における加熱温度が $500 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ である、請求項3に記載の製造方法。

[図1]

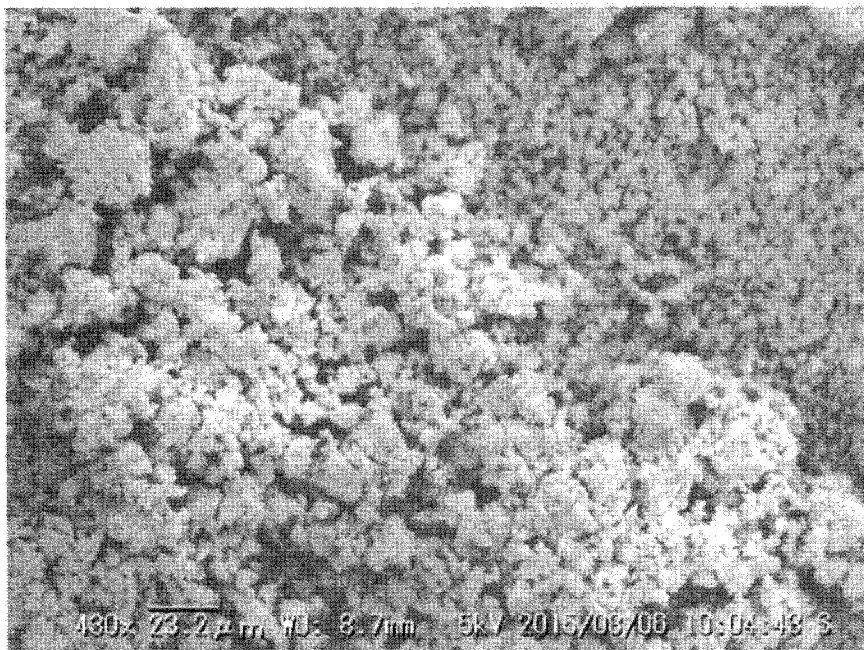
(a)



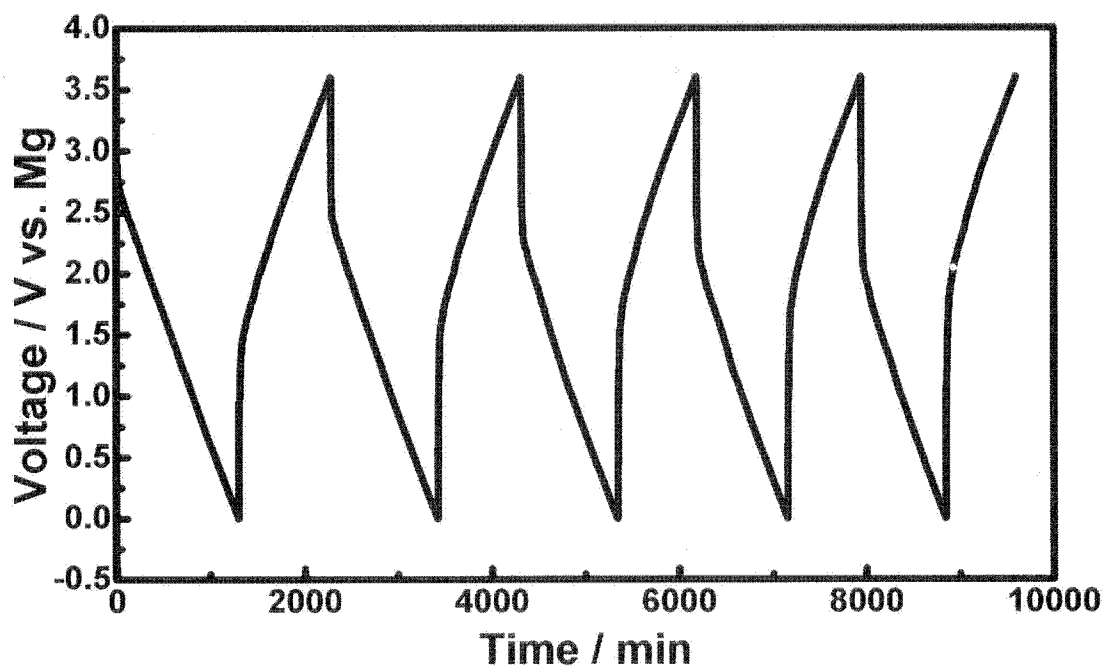
(b)



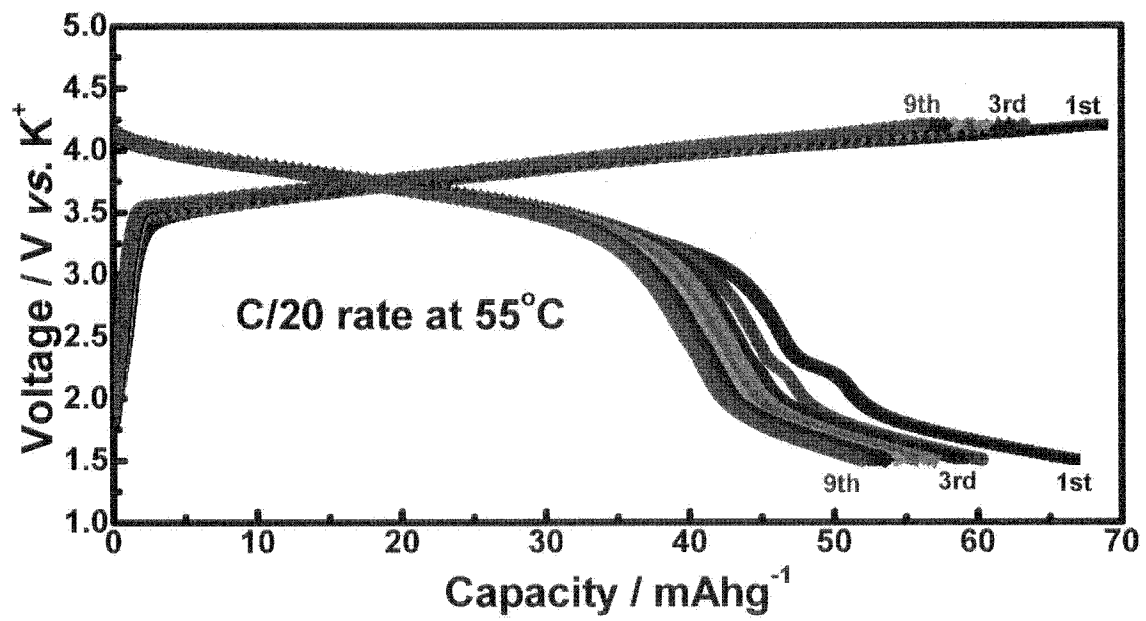
[図2]



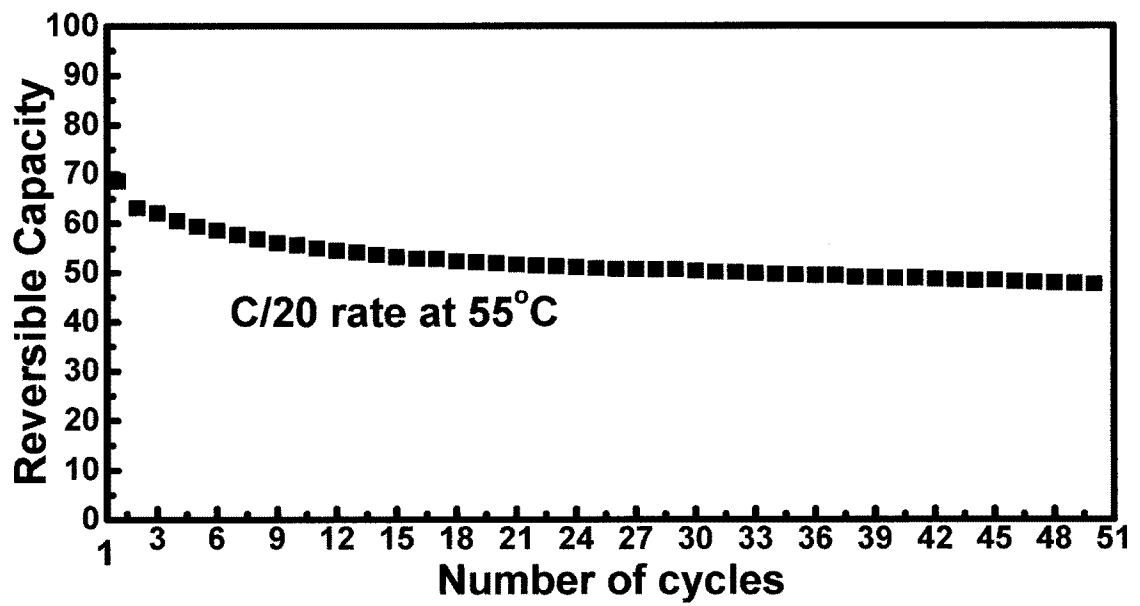
[図3]



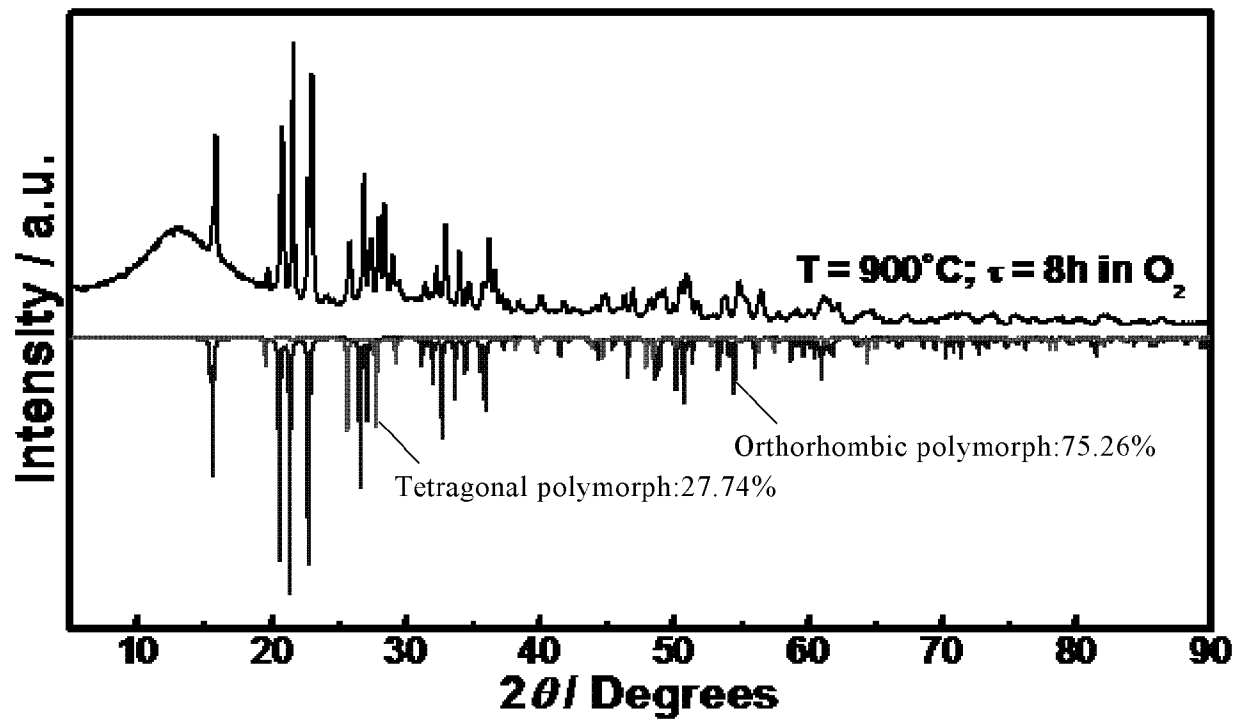
[図4]



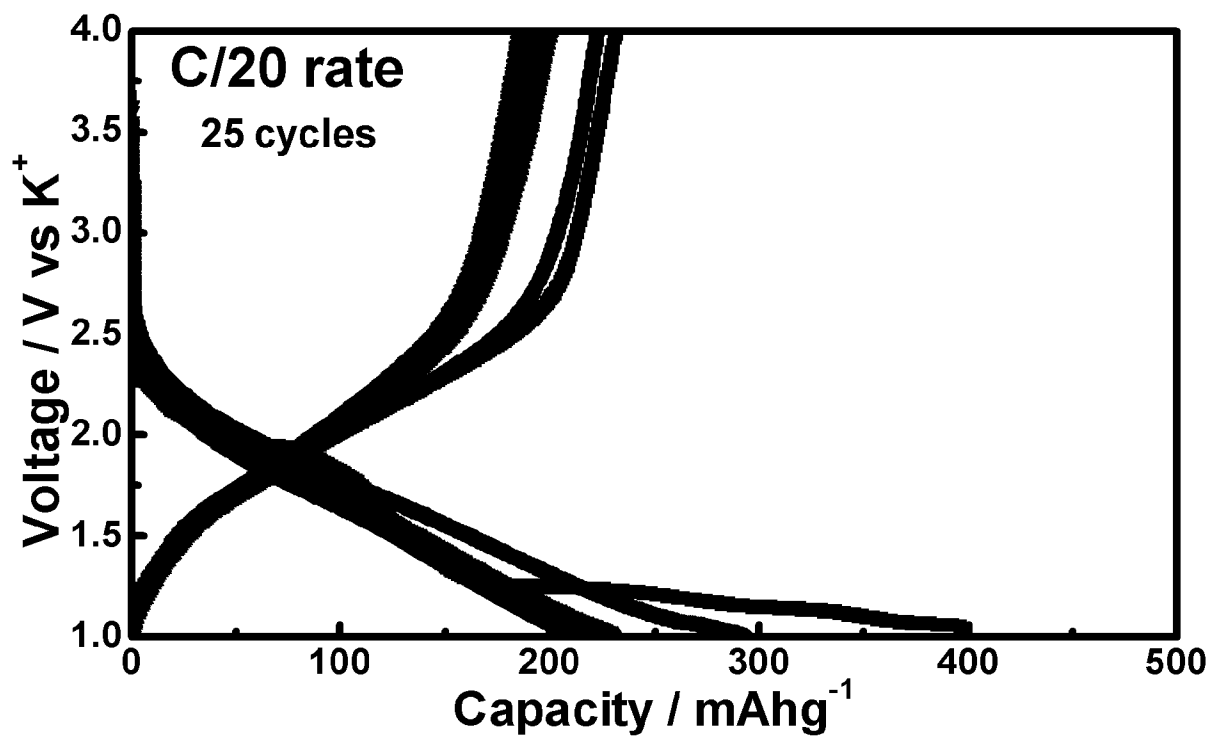
[図5]



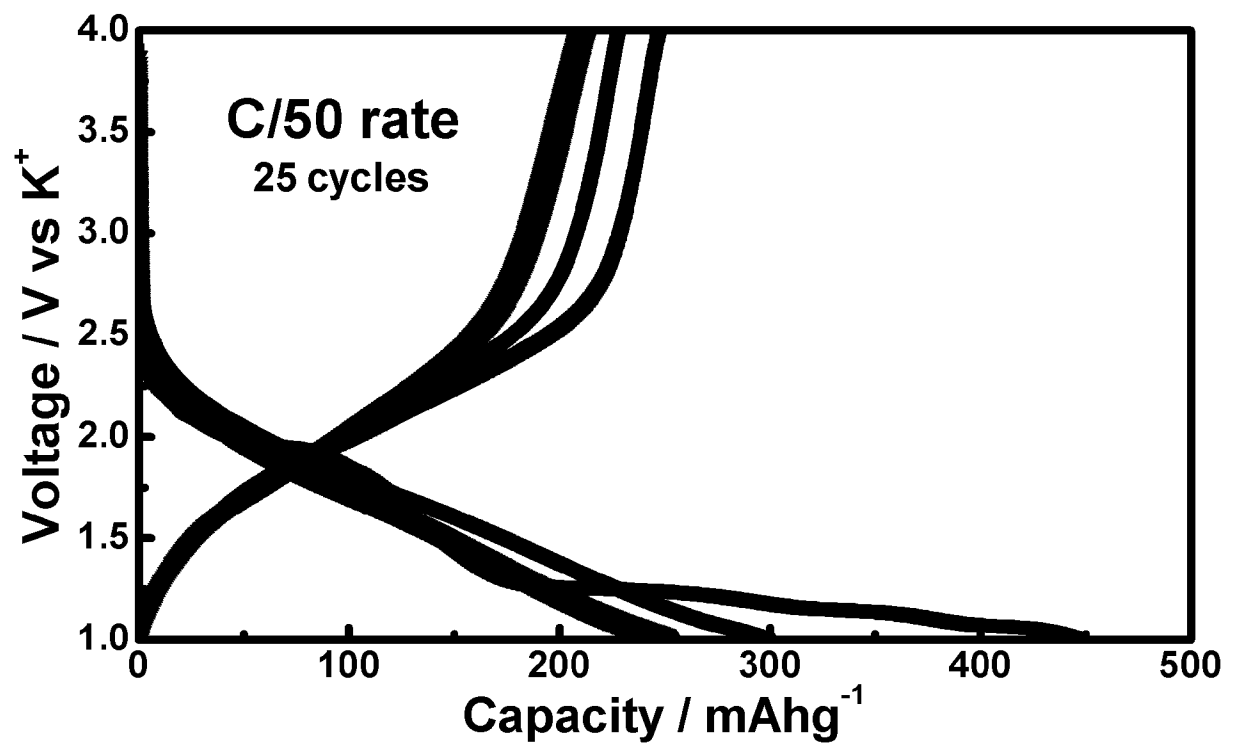
[図6]



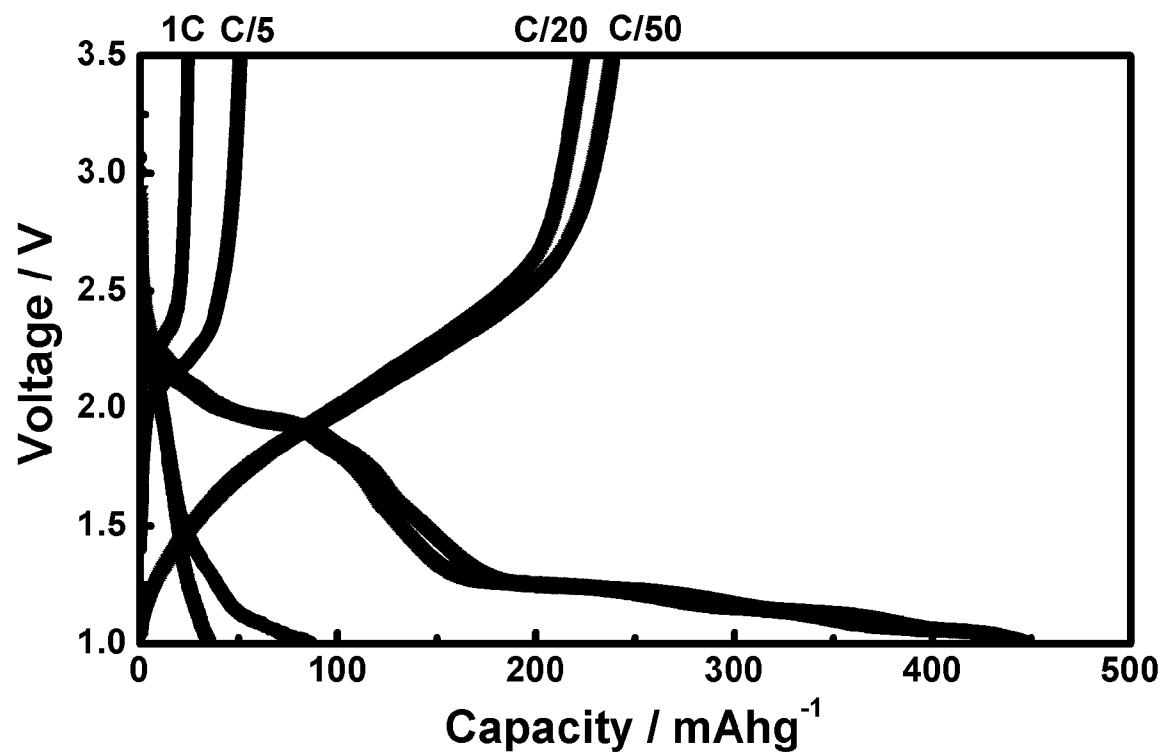
[図7]



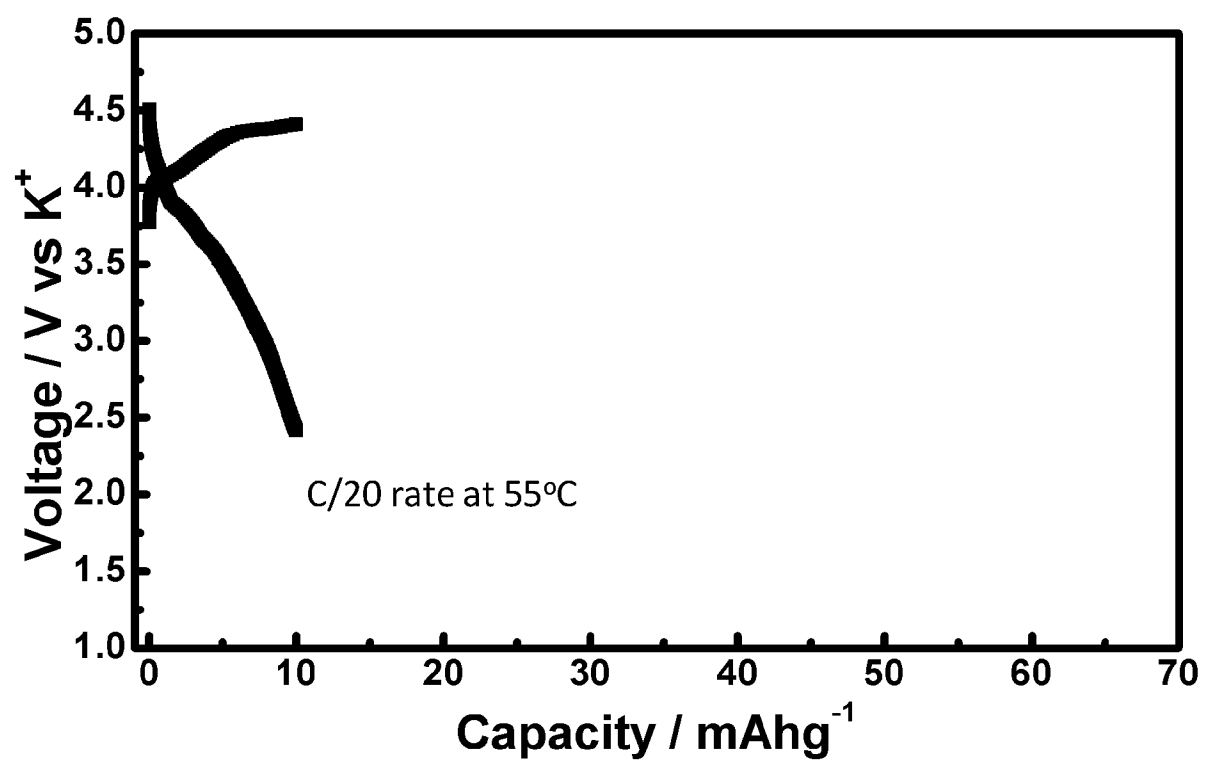
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/37(2006.01)i, H01M10/054(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, C01B25/37, H01M10/054

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2003-68304 A (Yusaku TAKITA), 07 March 2003 (07.03.2003), claims 1 to 4; paragraphs [0002], [0008] to [0015], [0027] to [0030] (Family: none)	1-4
X Y	JP 2013-533577 A (Pellion Technologies Inc.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims 12, 20; paragraphs [0077], [0108] & WO 2011/150093 A1 claims 12, 20; paragraphs [0088], [0119] & US 2012/0219856 A1 & US 2012/0219859 A1 & EP 2577780 A1 & CA 2799209 A & CN 103155235 A & KR 10-2013-0119333 A	1-2 3-4

☒ 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
17 January 2017 (17.01.17)

Date of mailing of the international search report
31 January 2017 (31.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GAUBICHER, J. et al, Li/ β -VOPO ₄ : A New 4 V System for Lithium Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 1999, Vol.146(12), 4375-4379	3-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/37(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58, C01B25/37, H01M10/054

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2003-68304 A（滝田 祐作）2003.03.07 請求項1-4、段落0002、0008-0015、0027-0030 （ファミリーなし）	1-4
X Y	JP 2013-533577 A（ペリオン テクノロジーズ インク.） 2013.08.22 請求項12、20、段落0077、0108 & WO 2011/150093 A1, 請求項12、20、段落0088、0119	1-2 3-4

☒ 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

17.01.2017

国際調査報告の発送日

31.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

小川 知宏

4 X

7878

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	& US 2012/0219856 A1 & US 2012/0219859 A1 & EP 2577780 A1 & CA 2799209 A & CN 103155235 A & KR 10-2013-0119333 A GAUBICHER, J. et al, Li/ β -VOPO ₄ : A New 4 V System for Lithium Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 1999, Vol.146(12), 4375-4379	3-4