(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/119494 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 45/00 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 49/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000303

(22) 国際出願日: 2017 年 1 月 6 日(06.01.2017)

(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 2016-000930 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　ニャムワロ (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 (SENOH, 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 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫ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, KH, 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)）

WO 2017/119494 A1

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

(54) 発明の名称 : マグネシウム化合物、二次電池用正極活物質、及び二次電池、並びにマグネシウム化合物の製造方法

(57) **Abstract**: Provided are a novel magnesium compound and a positive electrode active material comprising the magnesium compound, capable of constructing a magnesium secondary battery having high theoretical capacity, high electric potential, and high theoretical energy density at a low cost. Also provided is a production method for the magnesium compound. The magnesium compound according to the present invention is represented by $Mg_a X_b Mn_c O_d$ (1) (here, in formula (1), X is at least one selected from the group consisting of Fe and Cu. Further, a represents 0.5-1.5, b represents 0.5-1.5, c represents 0.5-1.5, and d represents 3.8-4.1).

(57) 要約: 高い理論容量、高電位かつ、低コストで、理論エネルギー密度の高いマグネシウム二次電池を構築できる、新規なマグネシウム化合物及びこのマグネシウム化合物を含む正極活物質、並びにマグネシウム化合物の製造方法を提供する。　本発明のマグネシウム化合物は、$Mg_a X_b Mn_c O_d$ （１）（ここで、式（１）中、ＸはＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種である。また、ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）で表される。

明　細　書

発明の名称 ：

マグネシウム化合物、二次電池用正極活物質、及び二次電池、並びにマグネシウム化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マグネシウム化合物、二次電池用正極活物質、及び二次電池、並びにマグネシウム化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、多価イオンをキャリアとする多価イオン二次電池の研究が盛んに行われている。例えば、Ca^{2+}をキャリアとするカルシウム二次電池、Be^{2+}をキャリアとするベリリウム二次電池、Mn^{2+}をキャリアとするマンガン二次電池、Ni^{2+}をキャリアとするニッケル二次電池、Zn^{2+}をキャリアとする亜鉛二次電池、Y^{3+}をキャリアとするイットリウム二次電池、Al^{3+}をキャリアとするアルミニウム二次電池、Mg^{2+}をキャリアとするマグネシウム二次電池などが挙げられる。最近では、マグネシウム二次電池に関する研究が注目を集めている。

[0003] マグネシウムは高い理論重量及び体積容量を有し、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期待される。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もクリアできる。

[0004] 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、この観点からも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、マグネシウムは空気中で安定であり、取り扱いも容易である。これらの理由から、マグネシウムイオン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、これまで数々の研究が行われている。例えば、非特許文献１には、正極としてシェブレル相を有するMo_6S_8（高価なＭｏを含む）を用いた二次電池はマグネシウムイオン二次電池として安定で可逆的な充放電特性を示すことを開示している。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 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

[0006] 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るべき課題は多く、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、反応を大きく制限させる要因となり得る。上記非特許文献１に開示されるような硫黄イオン等の軟らかい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１．１Ｖ）、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１１６ｍＡｈｇ$^{-1}$）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には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。

[0007] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、高い理論容量、高電位かつ

、低コストで、理論エネルギー密度の高いマグネシウム二次電池を構築できる、新規なマグネシウム化合物及びこのマグネシウム化合物を含む正極活物質、並びにマグネシウム化合物の製造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

[0008] 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、特定組成のマグネシウム化合物により、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。

[0009] 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）

$Mg_aX_bMn_cO_d$ （１）

（ここで、式（１）中、ＸはＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種である。また、ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）

で表される、マグネシウム化合物。

項２．下記一般式（２）

$Mg_aY_bMn_cO_d$ （２）

（ここで、式（２）中、ＹはＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＮｉからなる群より選ばれる少なくとも１種である。また、ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）

で表されるマグネシウム化合物を含む、二次電池用正極活物質。

項３．上記項２に記載の正極活物質を構成要素とする二次電池。

項４．上記項１に記載のマグネシウム化合物の製造方法であって、

Ｍｇを含有する原料と、上記Ｘを含有する原料と、Ｍｎ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５．前記加熱工程における加熱温度が５００～１５００℃である、上記項４に記載の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明に係るマグネシウム化合物は、エネルギー密度の高いマグネシウム

二次電池を構成するための正極活物質として適しており、マグネシウムイオン二次電池を高容量とすることができ、かつ、低コストでマグネシウムイオン二次電池を提供することが可能な材料である。

[0011] また、本発明に係るマグネシウムイオン二次電池用正極活物質は、上記マグネシウム化合物を含有するので、マグネシウム二次電池への使用に適している。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１で得られた生成物のＸＲＤパターンを示す。

[図2]実施例１で得られた生成物の（上段）および、実施例１で使用した各原料（下段）のＸＲＤパターンを示す。

[図3]実施例１で得られた$MgFeMnO_4$のＸＲＤパターンと、異種カチオンを含有する鉄系マンガネート系化合物（Li_2FeMnO_4、$LiFeMnO_4$、K_2FeMnO_4）のＸＲＤパターンを示す。

[図4]実施例１で得られた$MgFeMnO_4$のＳＥＭ像を示す。

[図5]実施例１で得られた$MgFeMnO_4$の開回路電位測定の結果を示す。

[図6]実施例１で得られた$MgFeMnO_4$を正極材料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7]実施例１で得られた$MgFeMnO_4$を正極材料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8]実施例１で得られた$MgFeMnO_4$を正極材料として用いたときのＭｇ全電池の各サイクルと放電容量との関係を調べた結果を示している。

[図9]実施例２で得られた生成物のＸＲＤパターンを示す。

[図10]実施例２で得られた$MgCuMnO_4$のＳＥＭ像を示す。

[図11]実施例２で得られた$MgCuMnO_4$の開回路電位測定の結果を示す。

[図12]実施例２で得られた$MgCuMnO_4$を正極材料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13]実施例２で得られた$MgCuMnO_4$を正極材料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14]実施例３で得られた生成物のＸＲＤパターンを示す。

[図15]実施例４で得られた生成物のＳＥＭ像を示す。

[図16]実施例４～５で得られた生成物のＸＲＤパターンを示す。

[図17]実施例４で得られた$MgCoMnO_4$を正極材料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18]実施例５で得られた生成物のＳＥＭ像を示す。

[図19]実施例６，７で得られた生成物のＸＲＤパターンを示す。

[図20]実施例６で得られた生成物のＳＥＭ像を示す。

[図21]実施例６で得られた生成物の高分解能ＳＥＭ像を示す。

[図22]実施例７で得られた生成物のＳＥＭ像を示す。

[図23]$MgFe_{1-x}Cu_xMnO_4$(x=0,0.5,1)の格子定数の変化をプロットしたグラフである

[図24]実施例６で得られた生成物のＳＥＭ－ＥＤＸを示す。

[図25]実施例７で得られた生成物のＳＥＭ像を示す。

[図26]実施例８で得られた生成物のＸＲＤパターンを示す。

[図27]実施例８で得られた生成物のＳＥＭ像を示す。

[図28]各化合物のＸＲＤパターンを示す。

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。なお、本明細書において範囲を示す場合、いずれも両端の数値を含む。

[0014] １．マグネシウム化合物

本実施形態のマグネシウム化合物は、下記一般式（１）

$Mg_aX_bMn_cO_d$ （１）

（ここで、式（１）中、ＸはＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種である。ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）

このようなマグネシウム化合物は、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。

[0015] 一般式（１）において、ＸはＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれるいずれか１種である。Ｆｅ及びＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種であることで、マグネシウム化合物を低コストで製造できる。

[0016] 上記ａの値は、マグネシウム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、０．８～１．３であることがより好ましく、０．９～１．１であることが特に好ましい。

[0017] 上記ｂの値は、マグネシウム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、０．５～１．１であることがより好ましく、０．８～１．１であることが特に好ましい。なお、念のための注記であるが、ＸがＦｅ及びＣｕの２種を同時に含む場合、ｂの値は、それら２種各元素の総量を表す。

[0018] 上記ｃの値は、マグネシウム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、０．５～１．１であることがより好ましく、０．８～１．１であることが特に好ましい。

[0019] 上記ｄの値は、マグネシウム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、３．８～４．０であることがより好ましく、３．９～４．０であることが特に好ましい。

[0020] 一般式（１）で表されるマグネシウム化合物としては、具体的には、マグネシウムイオンの挿入及び脱離のしやすさ、低コスト、容量、並びに高電位の観点から、$MgFeMnO_4$及び$MgCuMnO_4$が好ましい。

[0021] 一般式（１）におけるＸの価数は２価であることが好ましく、Ｍｎの価数は４価であることが好ましい。すなわち、一般式（１）におけるマグネシウム化合物は、$MgX^{2+}Mn^{4+}O_4$であることが好ましい。この場合、マグネシウムイオンの挿入及び脱離が起こりやすく、マグネシウムイオン二次電池用正極活物質として使用した場合に、マグネシウムイオン二次電池を高容量及び高電位とさせやすい。

[0022] マグネシウム化合物の結晶構造は特に制限されない。例えば、一般式（１

）におけるＸがＦｅ及びＣｏから成る群より選ばれる少なくとも１種を含むので、マグネシウム化合物は立方晶系（Ｆｄ－３ｍ空間群）を有し得るので、スピネル型構造を形成しやすい。このようなスピネル型構造のマグネシウム化合物であれば、マグネシウムイオン二次電池用正極活物質に使用した場合に、マグネシウムイオン二次電池をより高容量とすることが可能となる。

[0023] 上記マグネシウム化合物において、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）で表されるマグネシウム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）で表されるマグネシウム化合物は、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）で表されるマグネシウム化合物は、複数の結晶構造を有する材料して形成されていてもよい。なお、一般式（１）で表されるマグネシウム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。

[0024] 一般式（１）で表されるマグネシウム化合物のＸ線回折測定において、２θで表される回折角度が１７．１～１９．１°、２９．２～３１．０°、３４．４～３６．４°、３６．７～３８．４°、４２．１～４４．５°、５２．６～５４．２°、５６．２～５８．２°、６１．６～６３．７°、７３．１～７５．４°および７８．３～７９．６°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）で表されるマグネシウム化合物の結晶構造がスピネル型構造になり得るものであり、マグネシウムイオン二次電池用正極活物質に使用した場合に、マグネシウムイオン二次電池の容量を向上させやすい。

[0025] 上記のような結晶構造及び組成を有する一般式（１）で表されるマグネシウム化合物は、例えば、粒子状の粉末の形態となり得る。マグネシウム化合物が粒子状である場合、その平均粒子径は、マグネシウム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、０．００５～５０μｍが好ましく、０．０１～０．２μｍがより好ましい。一般式（１）で表されるマグネシウム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。

[0026] ２．二次電池用正極活物質（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（２）

$Mg_aY_bMn_cO_d$ （２）

（ここで、式（２）中、ＹはＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＮｉからなる群より選ばれる少なくとも１種である。ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）で表されるマグネシウム化合物を含む。つまり、本実施形態の正極活物質は、上述したマグネシウム化合物（式（２）のＹはＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種）に加えて、ＹがＭｎ、Ｃｏ及び／又はＮｉである場合も含む。ここで、ＹがＭｎである場合は、一方のＭｎと他方のＭｎとは異なる価数を有する。

[0027] 上記ａの値は、マグネシウム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、０．８～１．３であることがより好ましく、０．９～１．１であることが特に好ましい。

[0028] 上記ｂの値は、マグネシウム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、０．５～１．１であることがより好ましく、０．８～１．１であることが特に好ましい。なお、念のための注記であるが、ＹがＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＮｉからなる群より選ばれる２種以上を同時に含む場合、ｂの値は、それら各元素の総量を表す。

[0029] 上記ｃの値は、マグネシウム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、０．５～１．１であることがより好ましく、０．８～１．１であることが特に好ましい。

[0030] 上記ｄの値は、マグネシウム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、３．８～４．０であることがより好ましく、３．９～４．０であることが特に好ましい。

[0031] 上記のような一般式（２）で表される正極活物質を用いて例えばマグネシ

ウムイオン二次電池を形成すると、当該マグネシウムイオン二次電池を高容量とすることができる。しかも、上記一般式（２）で表される正極活物質では、Y^{2+}／Y^{3+}及びY^{3+}／Y^{4+}の二段階でのレドックス反応が起こるので、これによってマグネシウムイオン二次電池の容量が高くなりやすい。また、上記マグネシウム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ため、本実施形態の正極活物質によれば、低コストでマグネシウム二次電池を提供することができる。そのため、本実施形態の正極活物質は、エネルギー密度の高いマグネシウム二次電池（例えば、マグネシ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。

[0032] 一般式（２）において、ＹがＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれるいずれか１種であれば、マグネシウム化合物を低コストで製造できる。また、一般式（２）において、ＹがＣｏ及びＮｉからなる群より選ばれる少なくとも１種であれば、二次電池の電位を向上させやすい。

[0033] なお、本実施形態の正極活物質の性能が阻害されない限り、正極活物質には他の材料が含まれていてもよい。また、上記正極活物質は、マグネシウム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、後述する原料混合物等が挙げられ、例えば、マグネシウムイオン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。

[0034] 正極活物質においては、上記マグネシウム化合物と炭素材料（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マグネシウム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正極活物質となり得る。この場合、炭素材料の含有量は、正極活物質中に３～４０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。

[0035] ３．マグネシウム化合物の製造方法

上記一般式（１）で表されるマグネシウム化合物及び上記一般式（２）で表される正極活物質を製造する方法は特に限定されない。例えば、Ｍｇを含

有する原料と、上記Ｘを含有する原料と、Ｍｎ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、上記一般式（１）で表されるマグネシウム化合物を製造することができる。あるいは、Ｍｇを含有する原料と、上記Ｙを含有する原料と、Ｍｎ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、上記一般式（２）で表される正極活物質を製造することができる。以下、マグネシウム化合物の製造方法について具体的に説明する。なお、ＹはＸを包含することから、上記一般式（１）で表されるマグネシウム化合物は、Ｍｇを含有する原料と、上記Ｙを含有する原料と、Ｍｎ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も製造され得る。

[0036] （１）原料混合物

上記製造方法における原料混合物は、Ｍｇを含有する原料と、上記Ｙを含有する原料と、Ｍｎを含有する原料とを含む。上記原料混合物は、Ｍｇを含有する原料、上記Ｙを含有する原料及びＭｎを含有する原料を各１種類ずつ含む３種類の混合物であってもよい。Ｍｇを含有する原料、上記Ｙを含有する原料及びＭｎを含有する原料はいずれも、１種又は２種以上とすることができる。さらに、原料混合物は、Ｍｇ、上記Ｙ及びＭｎの内の２種類又はそれ以上の元素を同時に含む化合物を原料の一部として用いることができる。この場合は、原料混合物は、３種類未満の混合物となる。

[0037] Ｍｇを含有する原料は、例えば、金属Ｍｇであってもよいし、あるいは、Ｍｇ元素を含む化合物であってもよい。Ｍｇ元素を含む化合物としては、例えば、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、硝酸マグネシウム（$Mg(NO_3)_2$）、シュウ酸マグネシウム（MgC_2O_4）、酢酸マグネシウム（$Mg(CH_3COO)_2$）等が例示される。Ｍｇ元素を含む化合物は、水和物であってもよい。

[0038] 上記Ｙを含有する原料は、金属単体であってもよいし、あるいは、金属Ｙを含む化合物であってもよい。金属Ｙを含む化合物としては、金属Ｙ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。金属Ｙを含む化合物は、水和物であってもよい。

[0039] 金属Ｙを含む化合物のさらなる具体例として、ＹがＦｅであればFeC_2O_4、ＹがＭｎであればMnC_2O_4、ＹがＮｉであれば、$Ni(OH)_2$、ＹがＣｏであればCoC_2O_4、ＹがＣｕであれば、ＣｕＯが例示される。

[0040] Ｍｎを含有する原料は、例えば、金属Ｍｎであってもよいし、あるいは、Ｍｎ元素を含む化合物であってもよい。Ｍｎ元素を含む化合物としては、例えば、酸化マンガン（MnO_2）、水酸化マンガン（$Mn(OH)_2$）、塩化マンガン（$MnCl_2$）、炭酸マンガン（$MgCO_3$）、酢酸マンガン（$Mn(CH_3COO)_2$）等が例示される。Ｍｎ元素を含む化合物は、水和物であってもよい。

[0041] Ｍｎを含有する原料については、上記ＹもＭｎである場合には、一方のＭｎの価数と他方のＭｎの価数は異なるようにする。例えば、上記Ｙ（＝Ｍｎ）を含有する原料が２価のＭｎを含有するMnC_2O_4であり、Ｍｎを含有する原料が４価のＭｎを含有する酸化マンガン（MnO_2）とすることができる。

[0042] 原料混合物は、Ｍｇ、上記金属Ｙ、Ｍｎ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、その他金属元素については、非酸化性雰囲気下での熱処理により離脱・揮発していくものが望ましい。

[0043] なお、上記したＭｇを含有する原料、上記Ｙを含有する原料、Ｍｎを含有する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。

[0044] 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１μｍ以下（特に６０～８０ｎｍ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。

[0045] 原料混合物は、Ｍｇを含有する原料と、上記Ｙを含有する原料と、Ｍｎ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マグネシウム化合物を得ることができる。より均一な混ざ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。

[0046] 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マグネシウム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、目的とするマグネシウム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。

[0047] （２）加熱工程

加熱工程では、Ｍｇを含有する原料と、上記Ｙを含有する原料と、Ｍｎを含有する原料とを含む原料混合物を加熱する。

[0048] 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。

[0049] 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、得られるマグネシウム化合物がスピネル型構造を形成しやすい。その結果、得られるマグネシウム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。

[0050] 加熱工程における加熱温度の下限は、上記ＹがＦｅであれば、７００℃であることが好ましく、８００℃であることが特に好ましい。なお、加熱温度の上限値は、マグネシウム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℃）。

[0051] 加熱工程における加熱温度の下限は、上記ＹがＣｕ、Ｍｎ（Mn^{2+}）、Ｃ

ｏ又はＮｉであれば、５００℃であることが好ましく、８００℃であることがより好ましく、１１５０℃であることが特に好ましい。なお、焼成温度の上限値は、マグネシウム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℃）。

[0052] 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。上記ＹがＣｕ、Ｍｎ（Mn^{2+}）、Ｃｏ又はＮｉであれば、加熱時間は好ましくは１時間以上、より好ましくは１２時間以上、さらに好ましくは２４時間以内である。

[0053] 所定時間加熱を行った後、冷却することで所望のマグネシウム化合物が得られる。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。

[0054] なお、マグネシウム化合物は、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、Ｐｅｃｃｈｉｎｉ法などの方法によって製造することができる。

[0055] ４．二次電池

本実施形態の二次電池は、上記二次電池用正極活物質を構成要素とする。特に、上記二次電池用正極活物質はマグネシウムイオン二次電池の構成要素として適している。

[0056] マグネシウムイオン二次電池は、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、公知の非水電解液マグネシウムイオン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マグネシウムイオン二次電池を製造することができる。なお、マグネシウムイオン二次電池は、マグネシウム二次電池であってもよい。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。

[0057] 前記正極は、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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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％）含有することが好ましい。

[0061] 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。

[0062] なお、正極集電体に対する正極材料の塗布量は、マグネシウムイオン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。

[0063] 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Ｃｌａｔｈｒａｔｅ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_2

O_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構成元素として含む合金、マグネシウム及びビスマスを構成成分として含む合金、マグネシウム及びニッケルを構成元素として含む合金、マグネシウム及びアンチモンを構成元素として含む合金、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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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、マ

グネシウムイオン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。

[0067] 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、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等のポリオレフィン樹脂；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。

[0068] 非水電解液は、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。

[0069] また、二次電池がマグネシウムイオン二次電池である場合、電解液は、マグネシウムカチオンを含むことができる。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。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、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、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、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。

[0070] 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、ジメトルカーボネート、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。

[0071] 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、$(Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}Nb(PO_4)_3$、$(Mg_{0.1}Hf_{0.9})_{4/3.8}(Nb_{1-y}W_y)(PO_4)_3$ （０≦ｙ≦３）、$Mg_aZr_b(PO_4)_c$（ａ、ｂ＝１、２、４、５、７；ｃ＝２、４、６、８、１０）、$Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$等のマグネシウムイオン伝導体等が列挙される。

実施例

[0072] 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。

[0073] （実施例１）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、$FeC_2O_4\cdot 2H_2O$（純正化学、９９．９％（３Ｎ））、MnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、$FeC_2O_4\cdot 2H_2O$及びMnO_2をマグネシウム、鉄及びマンガンのモル比が１：１：１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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００℃の焼成温度で１時間、２時間、４時間または６時間で焼成した。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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0074] （実施例２）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、ＣｕＯ（高純度化学、９９．９９％（４Ｎ））、MnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、ＣｕＯ及びMnO_2をマグネシウム、銅及びマンガンのモル比が１：１：１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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００℃の焼成温度で１時間、２時間、４時間または６時間で焼成した。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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0075] （実施例３）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、MnC_2O_4（高純度化学、９９．９％（３Ｎ））とMnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、MnC_2O_4及びMnO_2をマグネシウム、Mn^{2+}及びMn^{4+}のモル比が１：１：１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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００～１１５０℃の焼成温度で３時間または８時間で焼成した。このとき昇温速度を４０

０℃／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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0076] （実施例４）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、CoC_2O_4（高純度化学、９９％（２Ｎ））及びMnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、CoC_2O_4とMnO_2をマグネシウム、コバルト及びマンガンのモル比が１：１：１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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００～１１５０℃の焼成温度で３時間または８時間で焼成した。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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0077] （実施例５）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、$Ni(OH)_2$（高純度化学、９９．９％（３Ｎ））及びMnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、$Ni(OH)_2$とMnO_2をマグネシウム、ニッケル及びマンガンのモル比が１：１：１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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００～１１５０℃の焼成温度で３時間または８時間で焼成した。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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0078] （実施例６）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、ＣｕＯ（高純度化学、９９．９９％（４Ｎ））、$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$（純正化学、９９．９％（３Ｎ））、MnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、ＣｕＯ、$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$及びMnO_2を、マグネシウム、銅、鉄及びマンガンのモル比が２：１：１：２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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００℃の焼成温度で１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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0079] （実施例７）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、Ｎｉ（ＯＨ）２（高純度化学、９９．９％（３Ｎ））、$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$（純正化学、９９．９％（３Ｎ））、MnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、$Ni(OH)_2$、$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$及びMnO_2を、マグネシウム、ニッケル、鉄及びマンガンのモル比が２：１：１：２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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００℃の焼成温度で１時間で焼成した。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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0080] （実施例８）

原料粉体としてＭｇＯ（和光化学、０．０５μｍ、９９．９％（３Ｎ））、ＣｕＯ（高純度化学、９９．９９％（４Ｎ））、Ｎｉ（ＯＨ）$_2$（高純度化学、９９．９％（３Ｎ））、MnO_2（レアメタリック、９９．９９％（４Ｎ））を用いた。ＭｇＯ、ＣｕＯ、Ｎｉ（ＯＨ）$_2$及びMnO_2を、マグネシウム、銅、ニッケル及びマンガンのモル比が２：１：１：２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時間粉砕混合した。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、Ａｒ気流下にて、８００℃の焼成温度で１時間で焼成した。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。焼成後に得られた生成物をＡｒ雰囲気に保ったグローブボックス内に持ち込み、空気との接触がない環境で保管した。

[0081] ＜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－ＵＬｔｉｍａＩＩＩ／Ｇ）を用いて合成した試料の測定を行った。Ｘ線源には ＣｕＫα線を用い、印加電圧４０ ｋＶ、電流値４０ ｍＡとした。測定は０．０２°／ｓｅｃの走査速度で１０°～８０°の角度範囲で行った。

[0082] ［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。

[0083] ［試験例１：カチオン脱離及び挿入の検討（Ｌｉハーフセル）］

充放電測定を行うために、実施例で得られた生成物と、アセチレンブラック（ＡＢ）と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とが重量比８０：１０：１０となるように、めのう乳鉢で混合し、得られたスラリーを集電体であるＡｌ箔（厚さ２０μｍ）上に塗布し、これを円形（直径８ｍｍ）に打ち抜き正極とした。セルはＣＲ２０３２型コインセルを用いた。Ｌｉ箔を負極として用い、電解液はエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比１：２で混合した溶媒に支持電解質としてＬｉＰＦ$_6$を１Ｍの濃度で溶解した電解液を使用した。定電流充放電測定は電圧切り替え器を用い、電流１０ｍＡｇ$^{-1}$、上限電圧４．８Ｖ、下限電圧１．５Ｖに設定し、充電より開始した。５５℃恒温槽内にセルを入れた状態で充放電測定を行った。

[0084] ［試験例２：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）に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５ｍＡｇ$^{-1}$、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。

[0085] 図１は、実施例１において種々の焼成時間で焼成された生成物のＸＲＤパターンを示している。なお、焼成温度は８００℃である。使用したＸ線波長は１．５４１８Åである。

[0086] 図１から、焼成温度が６５０℃以上である場合、少なくとも２θ値が２９．２～３１．０°、３４．４～３６．４°、４２．１～４４．５°、５６．２～５８．２°または６１．６～６３．７°に複数の主要ピークが見られる

ことがわかる。これらのピークは、単相の$MgFeMnO_4$に対応することから、生成物として単相の$MgFeMnO_4$が得られていることがわかる。また、２θ値が３４．４～３６．４°に見られるピークは、焼成時間が高いほど、強いピークとなっていることから、焼成時間は、６時間以上であることが好ましいことがわかる。

[0087] 図２は、実施例１において８００℃で１時間の加熱工程を行って得られた生成物（上段）および、各原料（下段）のＸＲＤパターンを比較して示している。得られた$MgFeMnO_4$のＸ線回折パターンより、出発材料やその関連の不純物相に由来するピークが見られないことから、$MgFeMnO_4$単一相の合成ができることがわかった。

[0088] 図３には、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$（焼結時間は１時間）のＸＲＤパターンと、異種カチオンを含有する鉄系マンガネート系化合物（Li_2FeMnO_4、$LiFeMnO_4$、K_2FeMnO_4）のＸＲＤパターンを示している。

[0089] 図３から、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$の結晶は、粉末Ｘ線回折によるＸ線回折パターンにおいて、２θで表される回折角度が１７．１～１９．１°、２９．２～３１．０°、３４．４～３６．４°、３６．７～３８．４°、４２．１～４４．５°、５２．６～５４．２°、５６．２～５８．２°、６１．６～６３．７°、７３．１～７５．４°および７８．３～７９．６°にピークを有していることがわかる。そして、異種カチオンを含有する鉄系マンガネート系化合物と比較すると、$MgFeMnO_4$のピーク位置は、$LiFeMnO_4$と類似している。$MgFeMnO_4$の格子定数は$LiFeMnO_4$の格子定数とほぼ近いことがわかる。

[0090] また、$MgFeMnO_4$のピーク位置及び強度はＨａｕｓｍａｎｎｉｔｅ型$MnFe_2O_4$と類似していることから、$MgFeMnO_4$はスピネル構造を有することがわかった。

[0091] 実施例１で得られた上記の$MgFeMnO_4$のリートベルト法による構造解析の結果、得られた$MgFeMnO_4$の結晶は、立方晶構造（Ｆｄ－３ｍ空間

群）を有し、格子定数がａ＝ｂ＝ｃ＝８．４０４３（６）Å、$\alpha=\beta=\gamma=$９０°であり、単位格子体積（Ｖ）が５９３．６（０）$Å^3$である結晶であることがわかった。信頼度因子は、R_{wp}＝４．６５％、R_p＝３．６１％、χ^2＝１．０４であった。なお、ＩＣＰ解析によって前記結晶における元素組成を調べたところ、$Mg_{0.9}FeMnO_4$であることが確認された。

[0092] 図４には、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$（焼結時間は１時間）のＳＥＭ像を示している。図中、スケールバーは１００ｎｍを示す。実施例１で得られた$MgFeMnO_4$は、粒子が凝集している傾向にあるが、平均粒子径１００ｎｍ前後であることがわかる。

[0093] 図５は、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$（焼結時間は１時間）の試験例１の結果（開回路電位測定の結果）を示している。$MgFeMnO_4$試料の開回路電位は約３．２Ｖであることがわかった。これはマグネシウム電位基準に換算すると２．５Ｖｖｓ．Mg^{2+}となることから、実施例１で得られた材料は高電位正極材料として使用し得るものである。

[0094] 図６は、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$（焼結時間は１時間）を正極材料として用いたときの試験例１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６では、１回目の放電を行ったときの放電曲線と２回目の充電を行ったときの充電曲線との交点と、２回目の充電を行ったときの充電曲線と２回目の放電を行ったときの放電曲線との交点とが重なっている。この結果は、得られた正極材料を用いることにより、２サイクル目以降の充放電では可逆的に充放電反応を行うことができることがわかる。また、図に示された結果から、作動電位は、３．２Ｖであることもわかる。さらに、引き出し可能な容量（放電容量）は、１０５ｍＡｈｇ$^{-1}$であり、充放電サイクルを繰り返しても、ほとんど劣化していないことがわかる。

[0095] 図７は、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$（焼結時間は１時間）を正極材料として用いたときの試験例２の結果（Ｍｇ全電池の電位－時間特性の結果）を示している。初期はあまり作動しないが、時間の経過と共にマグネシ

ウムの挿入及び脱離を示唆する電位応答が見られている。

[0096] 図８は、実施例１で得られた$MgFeMnO_4$（焼結時間は１時間）を正極材料として用いたときの試験例２の結果（Ｍｇ全電池の各サイクルと放電容量との関係を調べた結果）を示している。高次サイクルに伴って、引き出せる容量が増加し５０サイクル目において放電容量は１００ｍＡｈｇ$^{-1}$であることがわかる。

[0097] 図９は、実施例２において種々の焼成温度で得られた生成物（焼結時間は３時間）のＸＲＤパターンを示している。なお、焼成時間は１時間である。使用したＸ線波長は１．５４１８Åである。

[0098] 焼成温度が８００℃以上である場合、少なくとも２θ値が１７．７５～１９．３６°、２９．８～３１．２１°、３２．１６～３３．１３°、３４．９５～３６．８２°、３７．１５～３７．９１°、３８．３９～３９．４６°、４３．０５～４４．２９°、４８．０４～４９．５８°、５３．５５～５４．８４°、５６．９４～５８．９２°、６１．０～６２．１８°、６２．７７～６３．９０°、６５．７２～６６．９０°、６７．７０～６８．８９°、７４．０８～７６．６１°または７８．９６～８０．９４°に複数の主要ピークが見られることがわかる。これらのピークは、単相の$MgCuMnO_4$に対応することから、実施例２では、生成物として単相の$MgCuMnO_4$が得られていることがわかる。

[0099] 図１０には、実施例２で得られた$MgCuMnO_4$（焼結時間は３時間）のＳＥＭ像を示している。実施例２で得られた$MgCuMnO_4$は、粒子状の形態であることがわかる。また、実施例２で得られた$MgCuMnO_4$も、粒子が凝集している傾向にあるが、平均粒子径１～１０μｍ前後であることがわかる。

[0100] 図１１は、実施例２で得られた$MgCuMnO_4$（焼結時間は３時間）の試験例１の結果（開回路電位測定の結果）を示している。$MgCuMnO_4$試料の開回路電位は約３．２５Ｖであることがわかった。これはマグネシウム電位基準に換算すると２．５５Ｖｖｓ．Mg^{2+}となることから、実施例２で得

られた材料は高電位正極材料として使用し得るものである。

[0101] 図１２は、実施例２で得られた$MgCuMnO_4$（焼結時間は３時間）を正極材料として用いたときの試験例１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１２では、１回目の放電を行ったときの放電曲線と２回目の充電を行ったときの充電曲線との交点と、２回目の充電を行ったときの充電曲線と２回目の放電を行ったときの放電曲線との交点とが重なっている。この結果は、得られた正極材料を用いることにより、２サイクル目以降の充放電では可逆的に充放電反応を行えることがわかる。また、図に示された結果から、平均作動電位は、約３．０Ｖであることもわかる。さらに、高次サイクルにおいて引き出し可能な容量（放電容量）は、１１０$mAhg^{-1}$であり、充放電サイクルを繰り返しても、ほとんど劣化していないことがわかる。

[0102] 図１３は、実施例２で得られた$MgCuMnO_4$（焼結時間は３時間）を正極材料として用いたときの試験例２の結果（Ｍｇ全電池の各サイクルと放電容量との関係を調べた結果）を示している。$MgCuMnO_4$を正極材料として用いることで、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。

[0103] 図１４は、実施例３において種々の焼成温度及び焼成時間で得られた生成物のＸＲＤパターンを示している。使用したＸ線波長は１．５４１８Åである。

[0104] 焼成温度が８００℃以上である場合、少なくとも２θ値が１７．２１～１９．１４°、２８．５２～２８．９２°、３０．５７～３１．８４°、３２．２２～３４．１０°、３５．１２～３７．６３°、３８．０１～３９．９９°、４２．６７～４６．７５°、４９．５３～５２．６９°、５３．８８～５５．２７°、５６．１３～５７．６８°、５８．４９～５９．７２°、６０．０８～６３．７３°、６４．２３～６６．６９°、６７．６５～７１．４５°または７４．０３～８０．６８°に複数の主要ピークが見られることがわかる。これらのピークは、単相の$MgMn^{2+}Mn^{4+}O_4$に対応すること

から、実施例３では生成物として単相の$MgMn^{2+}Mn^{4+}O_4$が得られていることがわかる。

[0105] 図１５は、実施例４で得られた$MgCoMnO_4$（焼結時間は３時間）のＳＥＭ像を示している。実施例４で得られた$MgCoMnO_4$は、粒子状の形態であることがわかる。また図１５に示す如く、平均粒子径は約１～６μｍ前後であることがわかる。

[0106] 図１６は、実施例４～５で得られた種々の生成物（焼結時間は３時間）のＸＲＤパターンを示している。使用したＸ線波長は１．５４１８Åである。実施例４では生成物として単相の$MgCoMnO_4$（$MgCo^{2+}Mn^{4+}O_4$）、実施例５では生成物として単相の$MgNiMnO_4$（$MgNi^{2+}Mn^{4+}O_4$）が得られていることがわかる。

[0107] 図１７は、実施例４で得られた$MgCoMnO_4$（焼結時間は３時間）を正極材料として用いたときの試験例２の結果（Ｍｇ全電池の各サイクルと放電容量との関係を調べた結果）を示している。$MgCoMnO_4$（$MgCo^{2+}Mn^{4+}O_4$を正極材料として用いることで、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。

[0108] 図１８には、実施例５で得られた$MgNiMnO_4$（焼結時間は３時間）のＳＥＭ像を示している。実施例５で得られた$MgNiMnO_4$は、粒子状の形態であることがわかる。また図１８に示す如く、平均粒子径は約１～３μｍ前後であることがわかる。

[0109] 表１には、各実施例で得られた生成物（すなわち、一般式（２）で表されるマグネシウム化合物；$MgYMnO_4$（Ｙ＝Ｆｅ，Ｃｕ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｎｉ））の格子定数パラメータを示す。

[0110] 表１から、$MgFeMnO_4$及び$MgCoMnO_4$は、立方（ｃｕｂｉｃ）晶系（Ｆｄ－３ｍ空間群）を有し、結晶構造がスピネル型構造を形成していることがわかる。

[0111]

[表1]

compound	lattice	symmetry	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
$MgFe^{2+}Mn^{4+}O_4$	*cubic*	*Fd*-3*m*	8.402	8.402	8.402	593.0
$MgCu^{2+}Mn^{4+}O_4$	*cubic*	*Fd*-3*m*	8.314	8.314	8.314	574.7
$MgCo^{2+}Mn^{4+}O_4$	*cubic*	*Fd*-3*m*	8.312	8.312	8.312	574.2
$MgNi^{2+}Mn^{4+}O_4$	*cubic*	*Fd*-3*m*	8.320	8.320	8.320	576.0
$MgMn^{2+}Mn^{4+}O_4$	*tetragonal*	$I4_1/amd$	5.718	5.718	9.315	304.5

[0112] 表２には、実施例１，２，５，４で得られた生成物（すなわち、一般式（２）で表されるマグネシウム化合物；ＭｇＹＭｎＯ$_4$（Ｙ＝Ｆｅ，Ｃｕ，Ｎｉ，Ｃｏ）のＩＣＰによる元素分析結果を示している。表１から、原料の使用量に見合う組成比で化合物が形成されていることがわかった。

[0113] [表2]

$MgABO_4$	Mg (重量比)	*A*(重量比)	*B*(重量比)	Mg(モル比)	*A*(モル比)	*B*(モル比)
$MgFeMnO_4$	10.9	26.9	28.7	0.912	1.05	1.00
$MgCuMnO_4$	10.5	26.2	32.2	0.903	1.06	1.00
$MgNiMnO_4$	10.3	26.1	29.7	0.892	0.990	1.00
$MgCoMnO_4$	10.7	26.6	28.2	0.907	0.990	1.00

[0114] 図１９は、実施例６（$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）及び実施例７（$MgNi_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）で得られた生成物のＸＲＤパターンである。$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$及び$MgNi_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$の固溶体の合成ができていることが分かる。

[0115] 図２０は、実施例６で得られた生成物のＳＥＭ像を示している。

[0116] 図２１は、実施例６で得られた生成物の高分解能ＳＥＭ像を示している。

[0117] 図２０、図２１から、実施例６で得られた生成物（$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）は、粒子状の形態であることがわかる。

[0118] 図２２は、実施例７で得られた生成物のＳＥＭ像を示している。図２２から、実施例７で得られた生成物（$MgNi_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）は、粒子状の形態であることがわかる。

[0119] 表３は、$MgFe_{1-x}Cu_xMnO_4$(x=0,0.5,1)の格子定数の変化を示す表である。

[0120]

[表3]

chemistry	lattice	symmetry	$a=b=c$ (Å)	V (Å^3)	R_{wp}(%)	R_p(%)	χ^2
$MgFeMnO_4$	*cubic*	*Fd-3m*	8.4082(2)	594.4(0)	3.92	3.09	1.31
$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$	*cubic*	*Fd-3m*	8.3570(3)	583.6(0)	6.49	4.66	1.80
$MgCuMnO_4$	*cubic*	*Fd-3m*	8.3143(3)	574.7(0)	7.33	4.16	4.30

[0121] 表３から、Ｃｕを導入することによって$MgFe_{1-x}Cu_xMnO_4$の格子定数が減少することがわかる。この結果は、Cu^{2+}のイオン半径がFe^{2+}よりも小さいために、格子縮小が生じることを示している。

[0122] 図２３は、$MgFe_{1-x}Cu_xMnO_4$(x=0,0.5,1)の格子定数の変化をプロットしたグラフである。実施例６で得られた生成物（$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）は固溶体が形成され得ることを示している。

[0123] 図２４は、実施例６で得られた生成物（$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）のSEM-EDX結果である。この結果は、実施例６で得られた$MgCu_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$において、ＣｕとＦｅは等量であることを示している。

[0124] 図２５は、実施例７で得られた生成物のＳＥＭ像を示している。図２５から、実施例７で得られた生成物（$MgNi_{0.5}Fe_{0.5}MnO_4$）は、粒子状の形態であることがわかる。

[0125] 図２６は、実施例８で得られた生成物（$MgCu_{0.5}Ni_{0.5}MnO_4$）のＸＲＤパターンである。$MgCu_{0.5}Ni_{0.5}MnO_4$の固溶体の合成ができていることが分かる。

[0126] 図２７は、実施例８で得られた生成物のＳＥＭ像を示している。図２７から、実施例８で得られた生成物は、粒子状の形態であることがわかる。

[0127] 図２８は、$MgNi^{2+}MnO_4$、$MgCu^{2+}MnO_4$、$MgCo^{2+}MnO_4$、$MgFe^{2+}MnO_4$、$MgMn^{2+}MnO_4$のＸＲＤパターンである。Fe^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Fe^{2+}の順にＸＲＤピークが高角度側にシフトしており、格子の収縮が起こっていることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）

$Mg_aX_bMn_cO_d$ （１）

（ここで、式（１）中、ＸはＦｅ及びＣｕからなる群より選ばれる少なくとも１種である。また、ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）

で表される、マグネシウム化合物。

[請求項2] 下記一般式（２）

$Mg_aY_bMn_cO_d$ （２）

（ここで、式（２）中、ＹはＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＮｉからなる群より選ばれる少なくとも１種である。また、ａは０．５～１．５、ｂは０．５～１．５、ｃは０．５～１．５、ｄは３．８～４．１を示す。）

で表されるマグネシウム化合物を含む、二次電池用正極活物質。

[請求項3] 請求項２に記載の正極活物質を構成要素とする二次電池。

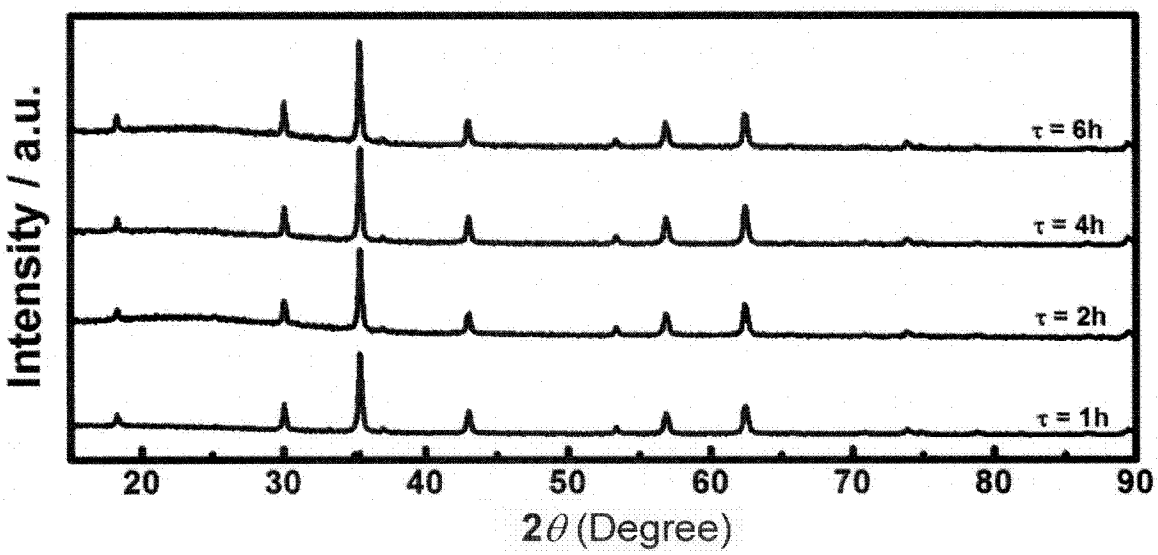
[請求項4] 請求項１に記載のマグネシウム化合物の製造方法であって、

Ｍｇを含有する原料と、上記Ｘを含有する原料と、Ｍｎ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。

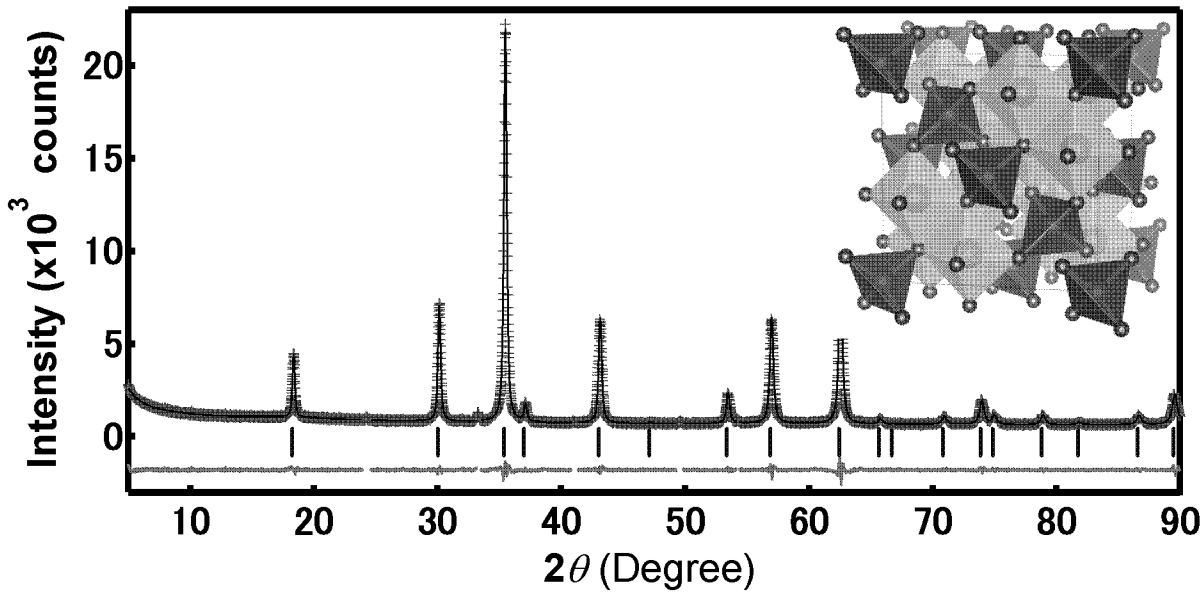
[請求項5] 前記加熱工程における加熱温度が５００～１５００℃である、請求項４に記載の製造方法。

[図1]

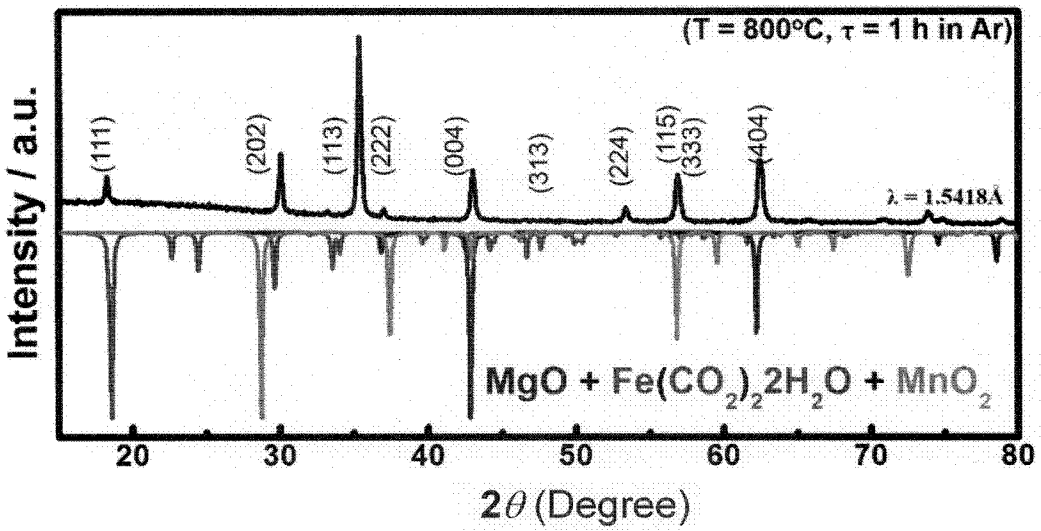
(a)


Intensity / a.u.
τ = 6h
τ = 4h
τ = 2h
τ = 1h
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (Degree)

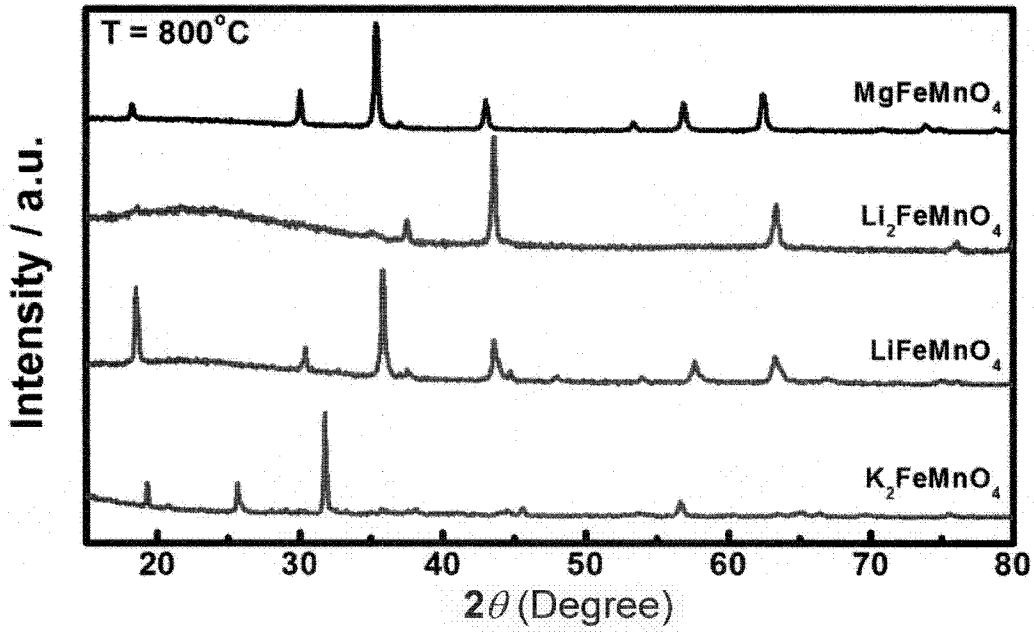
(b)


Intensity (x10^3 counts)
20
15
10
5
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (Degree)

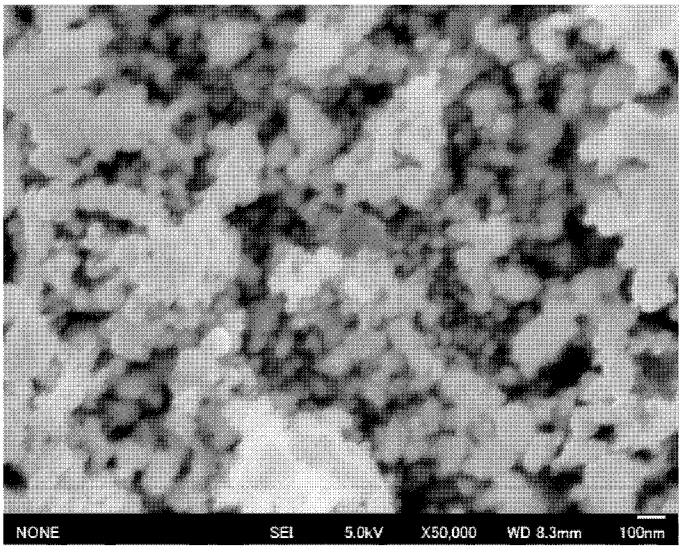
[図2]


(T = 800°C, τ = 1 h in Ar)
Intensity / a.u.
(111)
(202)
(113)
(222)
(004)
(313)
(224)
(115)
(333)
(404)
λ = 1.5418Å
MgO + Fe(CO2)2H2O + MnO2
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Degree)

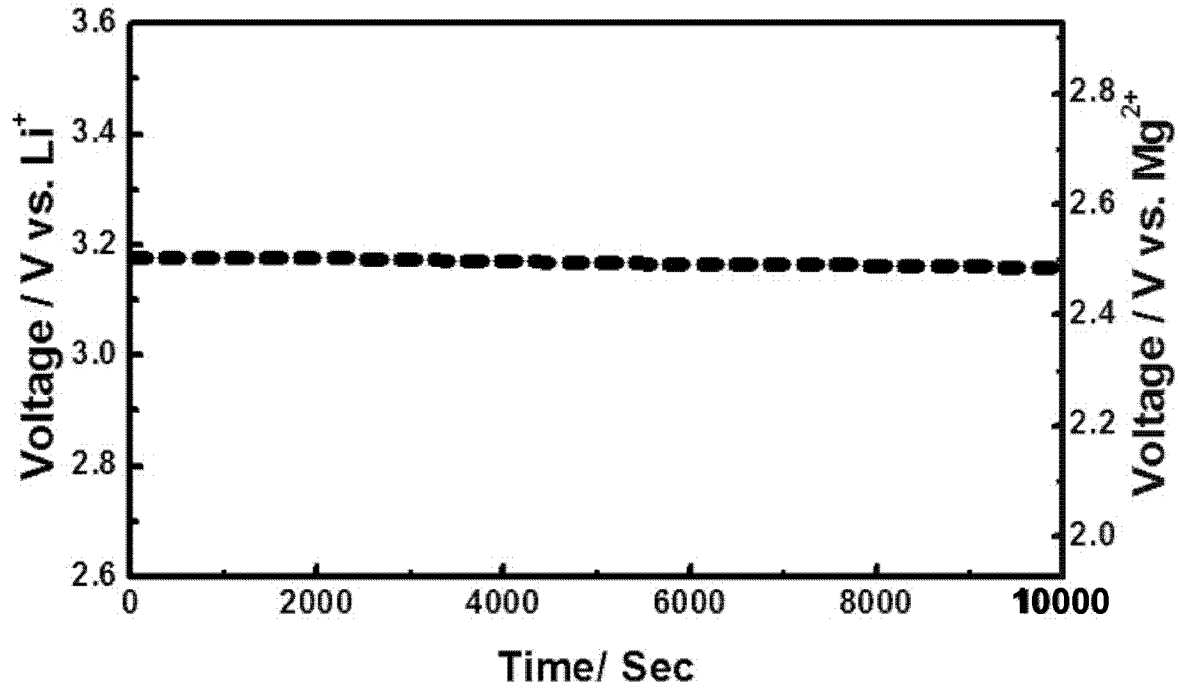
[図3]


T = 800°C
MgFeMnO4
Li2FeMnO4
LiFeMnO4
K2FeMnO4
Intensity / a.u.
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Degree)

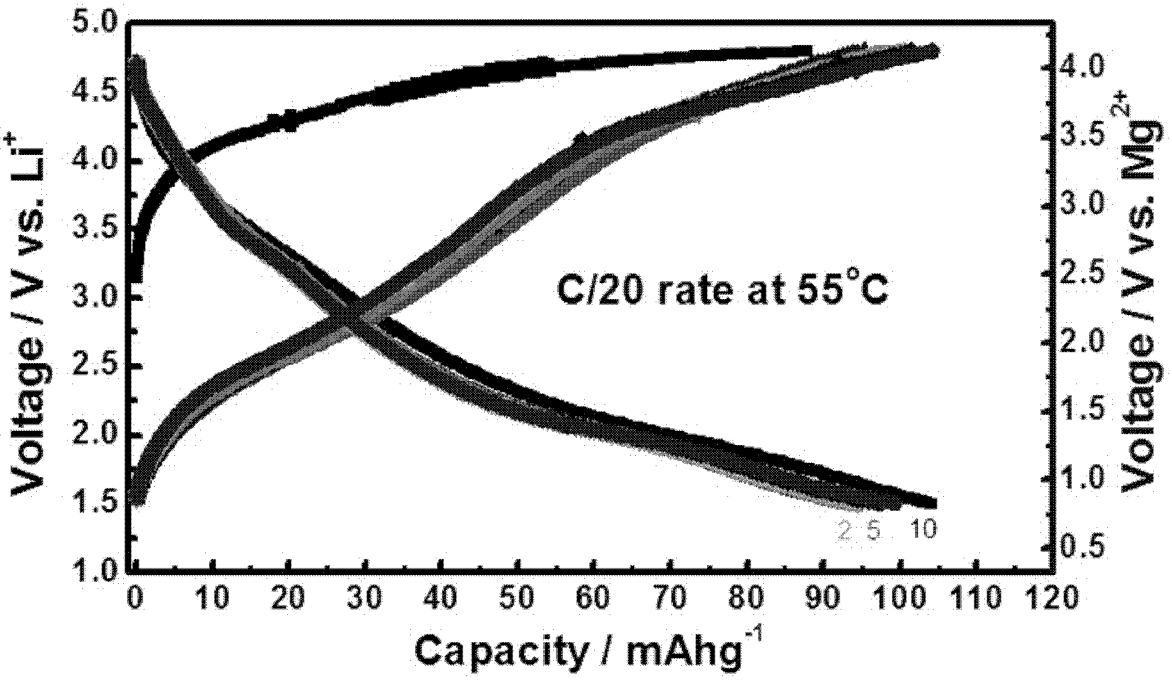
[図4]


NONE
SEI
5.0kV
X50,000
WD 8.3mm
100nm

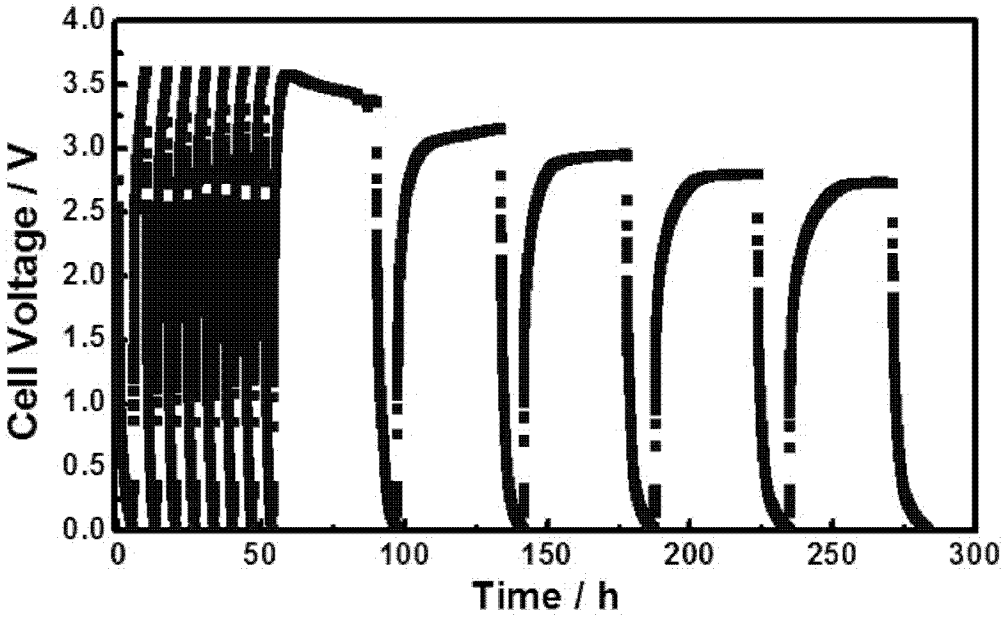
[図5]


Voltage / V vs. Li+
Voltage / V vs. Mg2+
Time/ Sec
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
0
2000
4000
6000
8000
10000

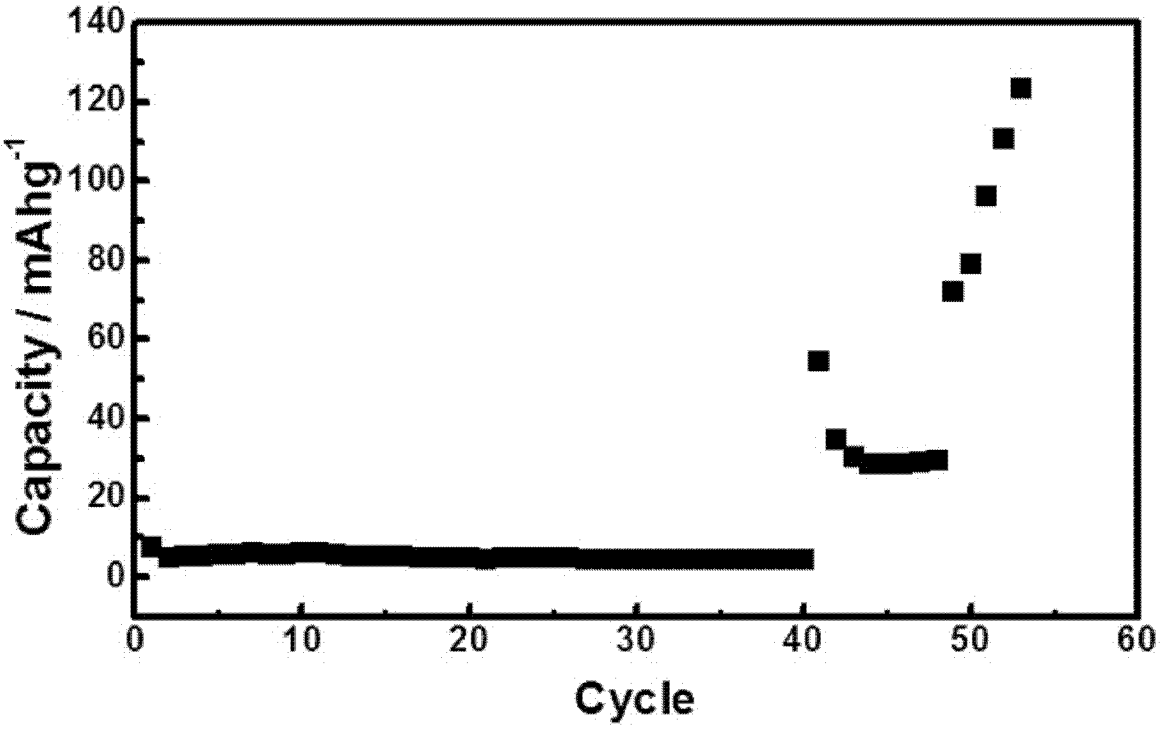
[図6]


Voltage / V vs. Li+
Voltage / V vs. Mg2+
Capacity / mAhg-1
C/20 rate at 55°C
2 5 10
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120

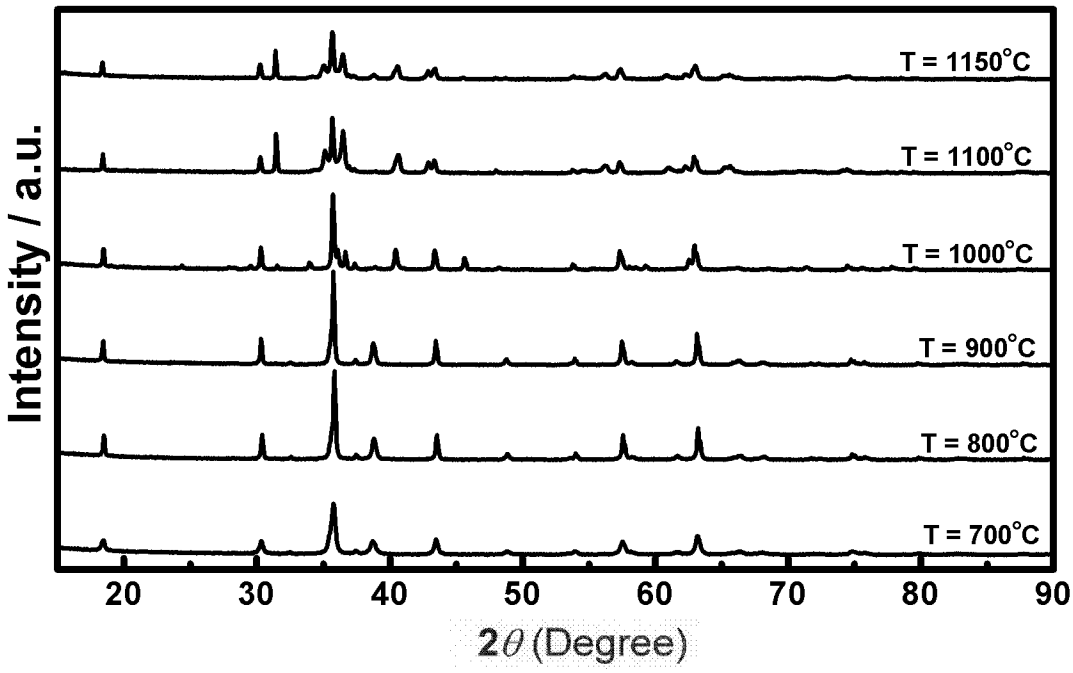
[図7]


Cell Voltage / V
Time / h
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300

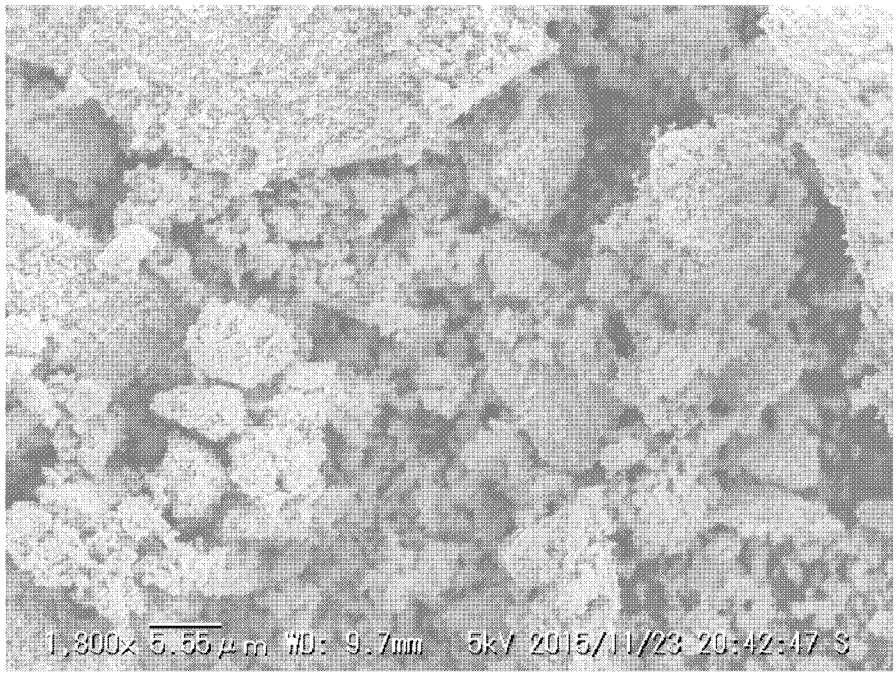
[図8]


Capacity / mAhg-1
Cycle
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60

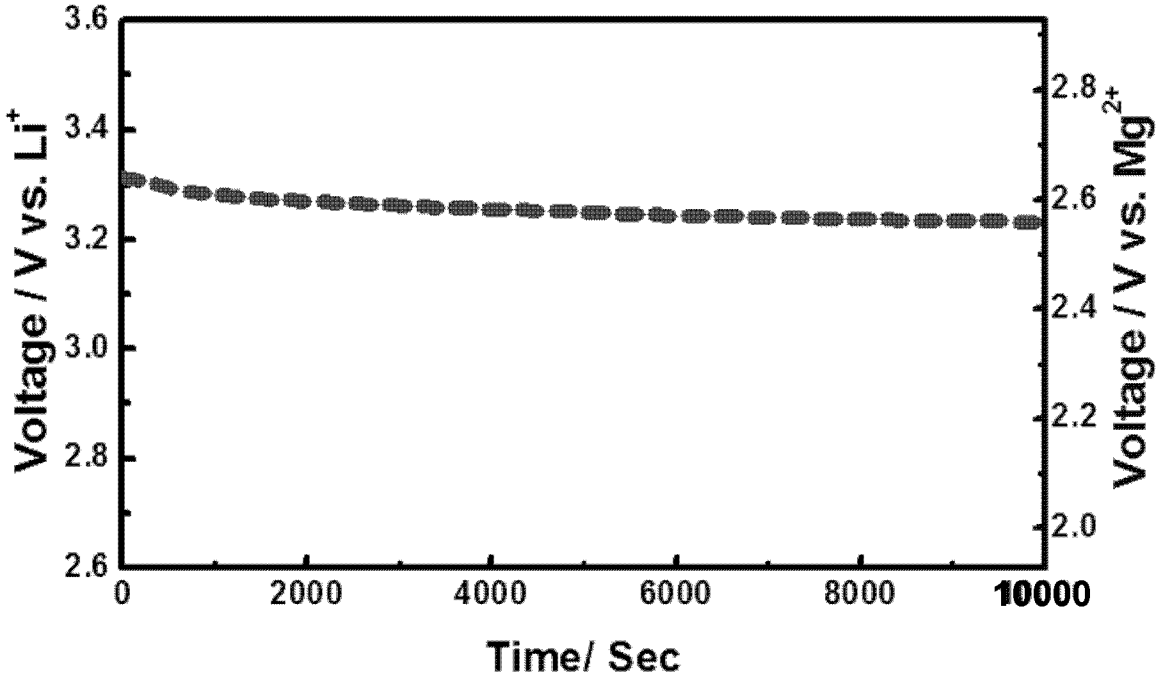
[図9]


T = 1150°C
T = 1100°C
T = 1000°C
T = 900°C
T = 800°C
T = 700°C
Intensity / a.u.
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (Degree)

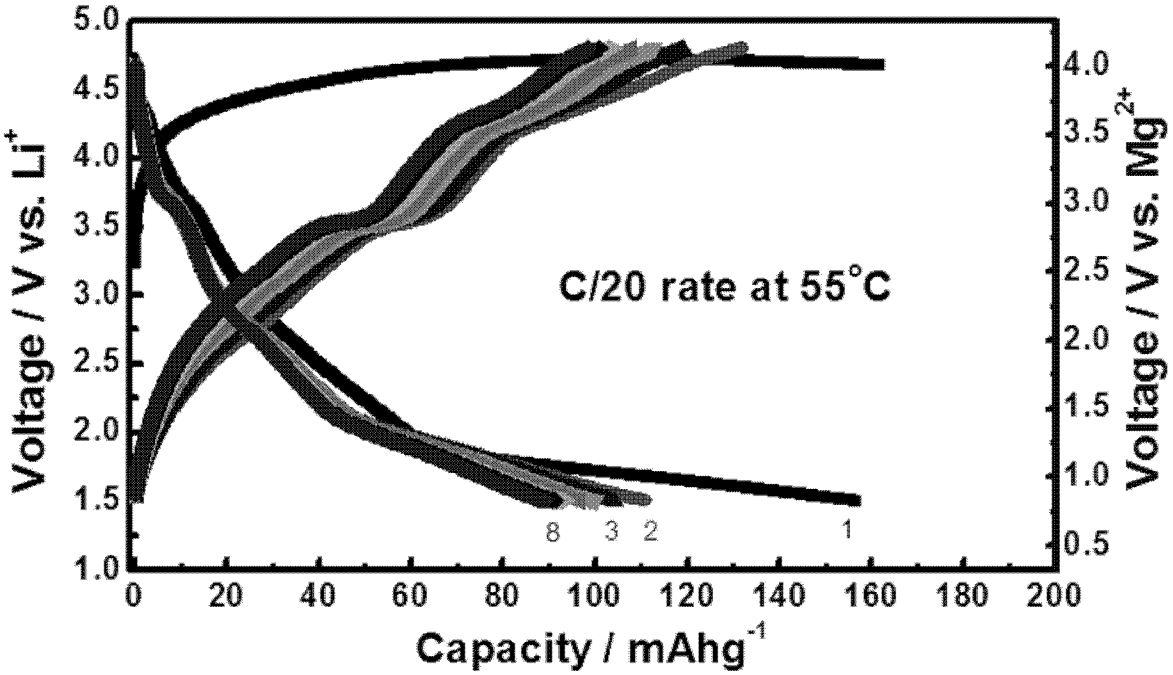
[図10]


1,800× 5.55μm WD: 9.7mm 5kV 2015/11/23 20:42:47 S

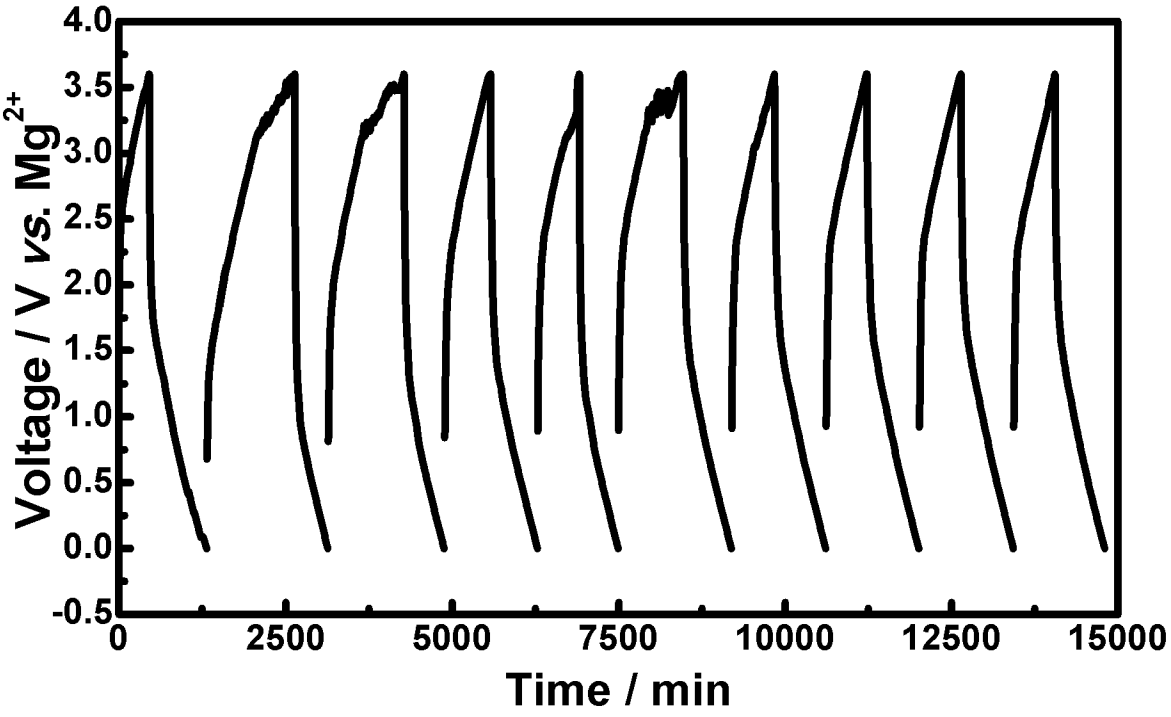
[図11]


Voltage / V vs. Li+
Voltage / V vs. Mg2+
Time/ Sec
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
0
2000
4000
6000
8000
10000

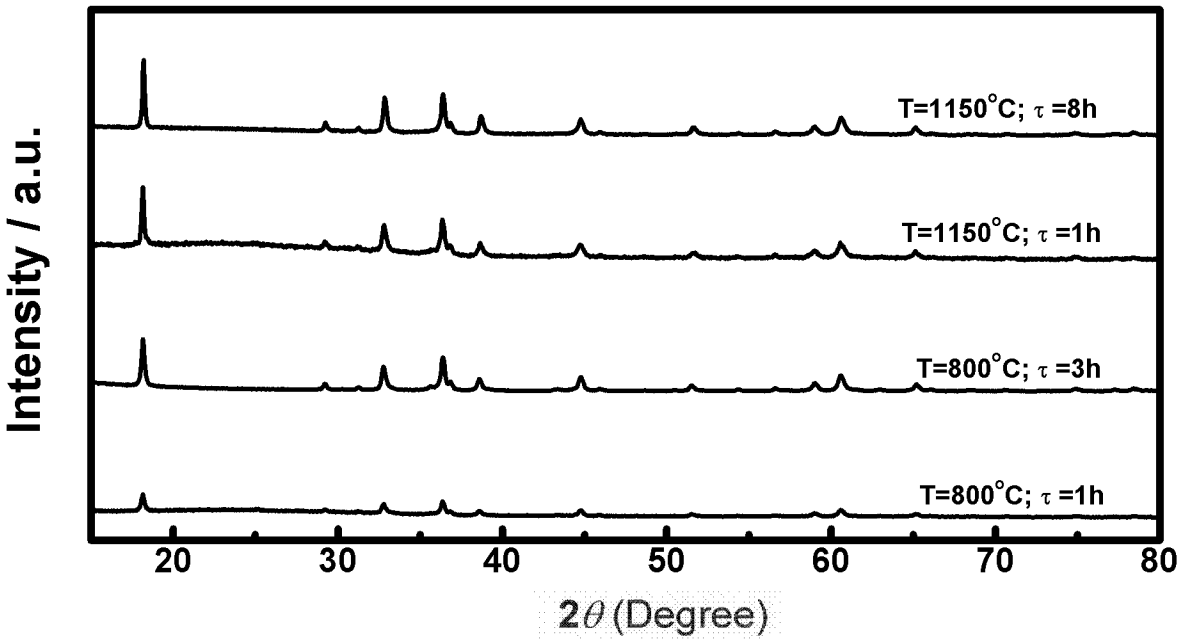
[図12]


Voltage / V vs. Li+
Voltage / V vs. Mg2+
Capacity / mAhg-1
C/20 rate at 55°C
1
2
3
8
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

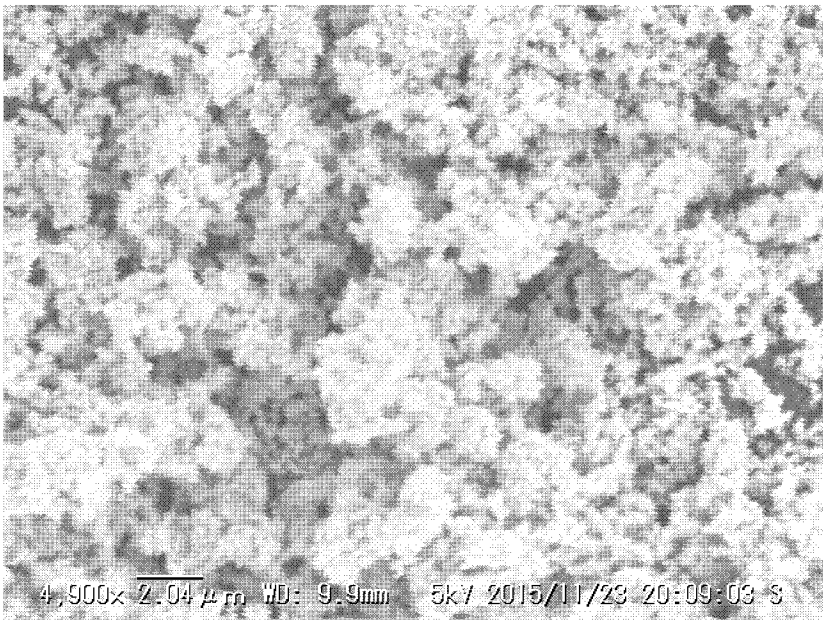
[図13]


Voltage / V vs. Mg2+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
0
2500
5000
7500
10000
12500
15000
Time / min

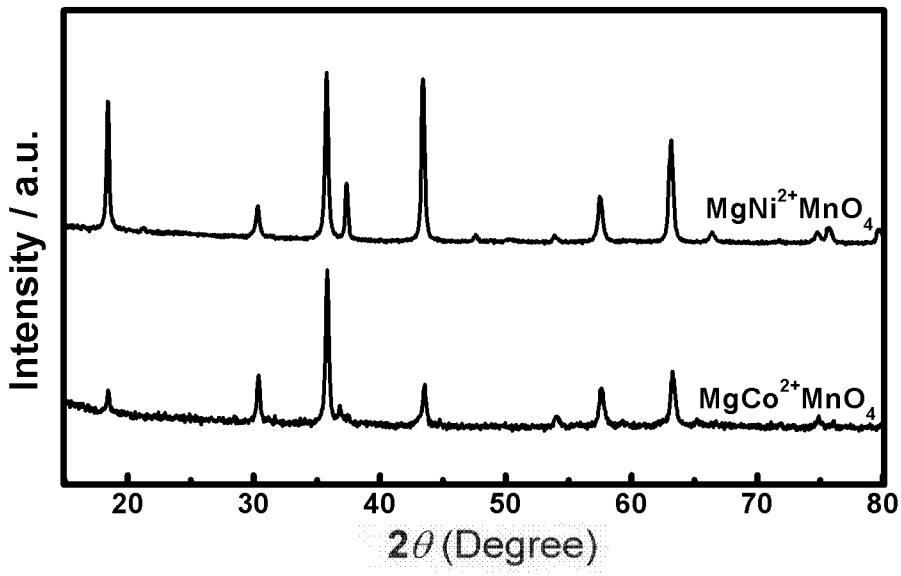
[図14]


Intensity / a.u.
T=1150°C; τ =8h
T=1150°C; τ =1h
T=800°C; τ =3h
T=800°C; τ =1h
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Degree)

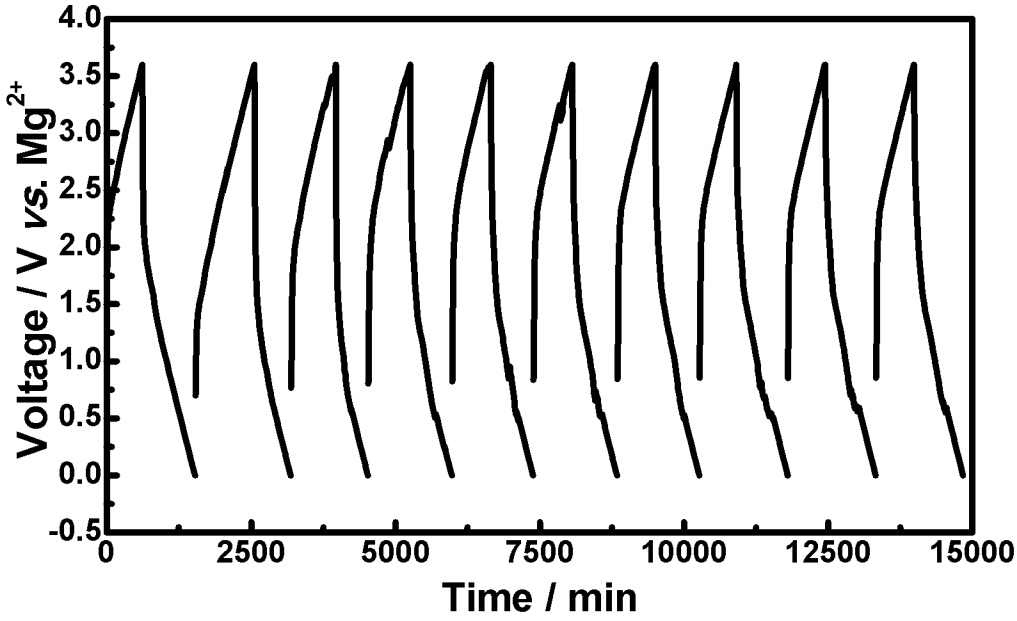
[図15]


4,900× 2.04μm WD: 9.9mm 5kV 2015/11/23 20:09:03 S

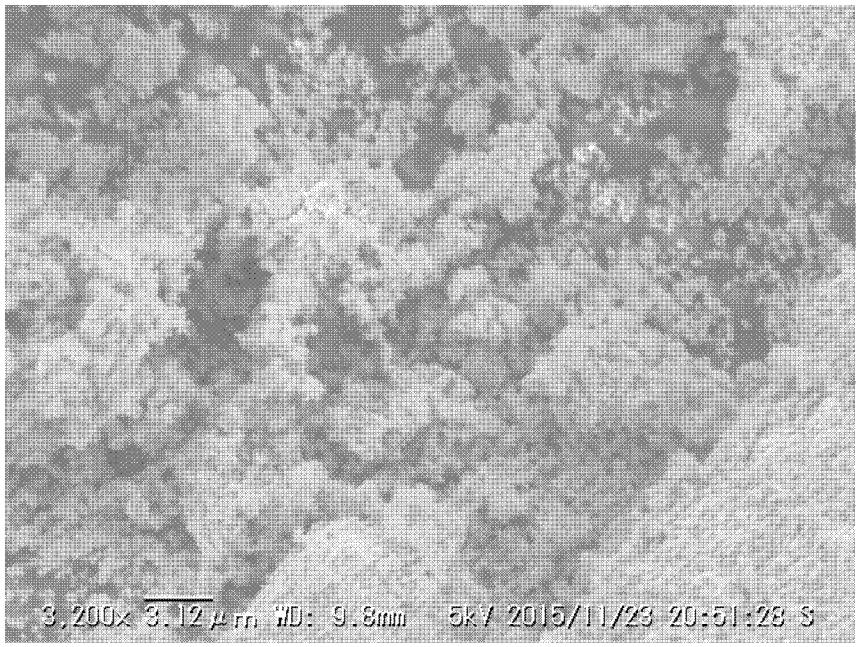
[図16]


Intensity / a.u.
MgNi2+MnO4
MgCo2+MnO4
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Degree)

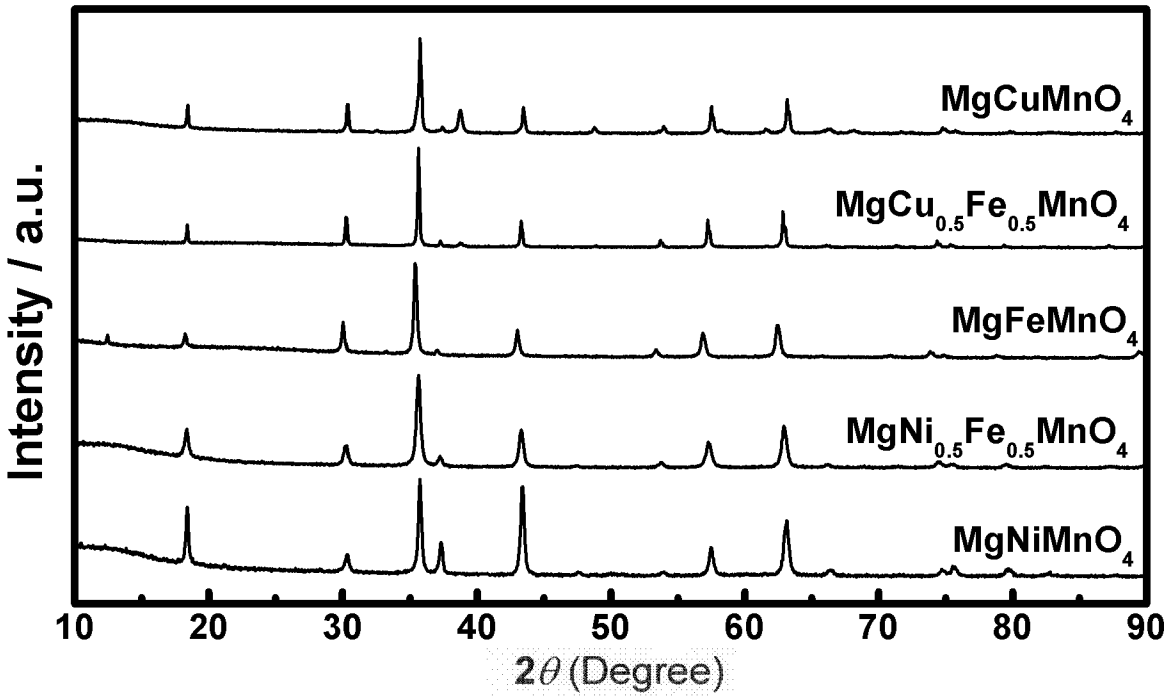
[図17]


Voltage / V vs. Mg2+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
0
2500
5000
7500
10000
12500
15000
Time / min

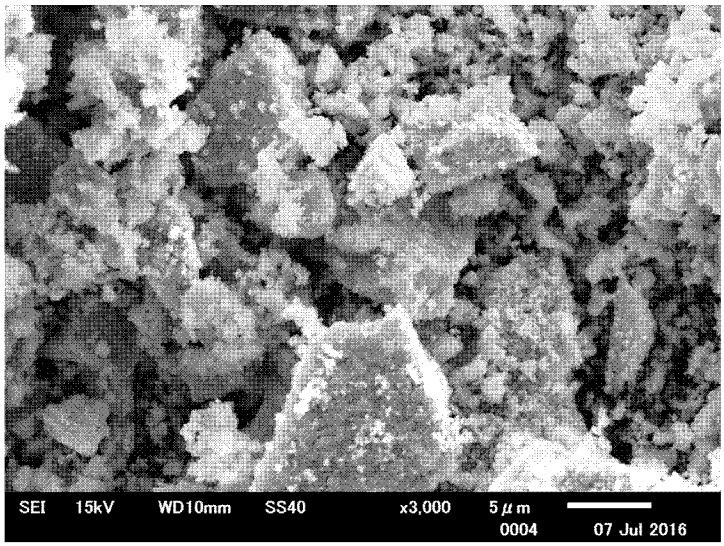
[図18]


3,200x 3.12μm WD: 9.8mm 5kV 2015/11/23 20:51:28 S

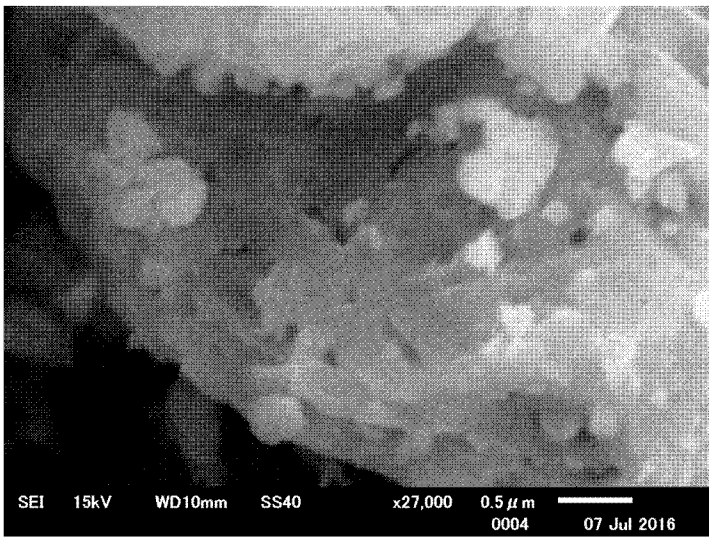
[図19]


MgCuMnO4
MgCu0.5Fe0.5MnO4
MgFeMnO4
MgNi0.5Fe0.5MnO4
MgNiMnO4
Intensity / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (Degree)

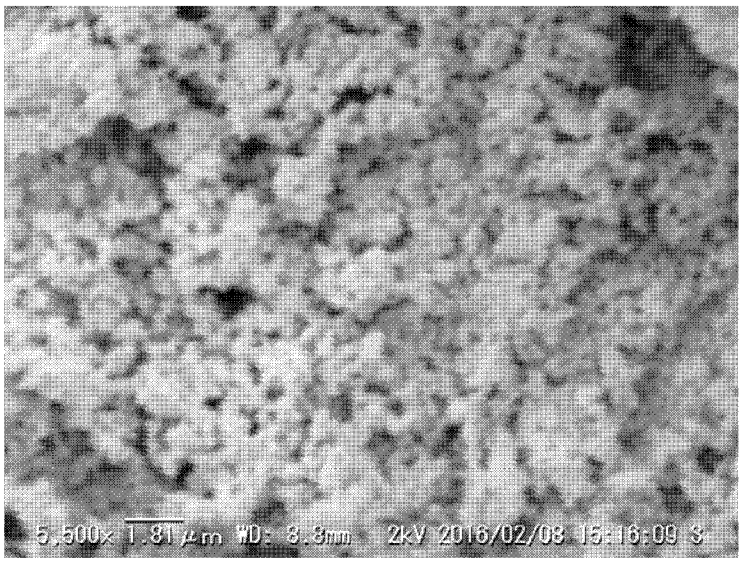
[図20]


SEI 15kV WD10mm SS40 x3,000 5μm
0004 07 Jul 2016

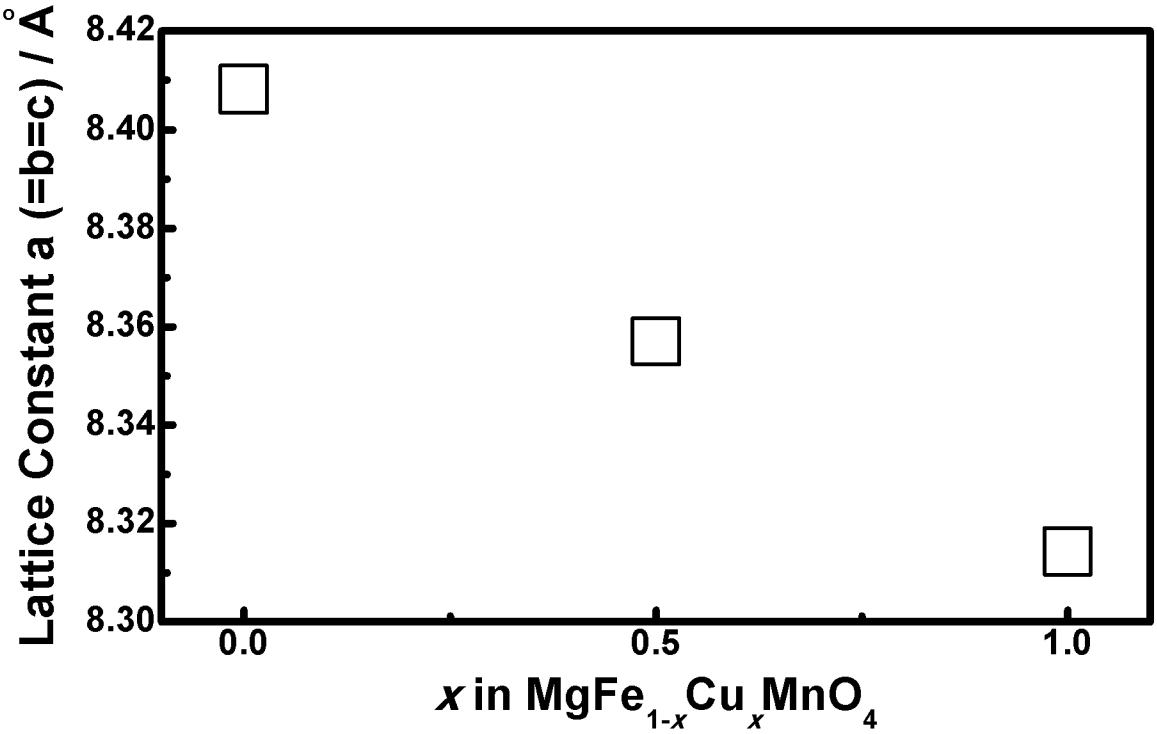
[図21]


SEI 15kV WD10mm SS40 x27,000 0.5μm
0004 07 Jul 2016

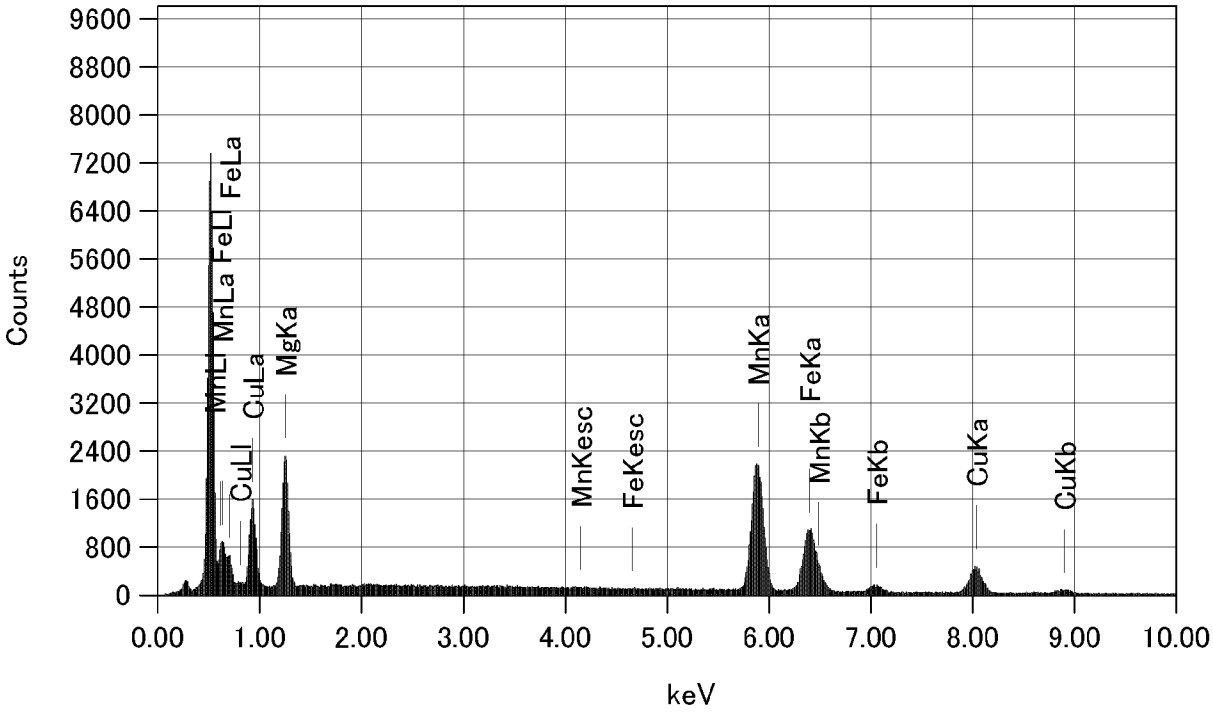
[図22]


5,500x 1.81μm WD: 8.3mm 2kV 2016/02/08 15:16:09 S

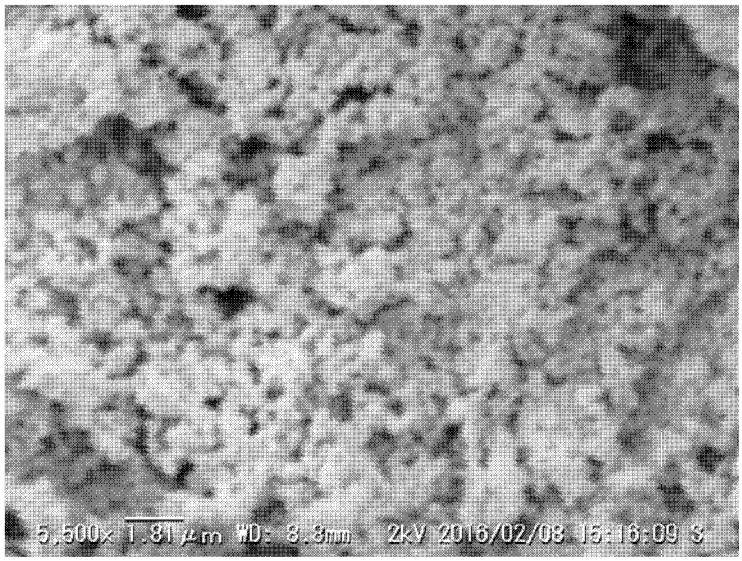
[図23]


Lattice Constant a (=b=c) / Å
8.42
8.40
8.38
8.36
8.34
8.32
8.30
0.0
0.5
1.0
x in MgFe1-xCuxMnO4

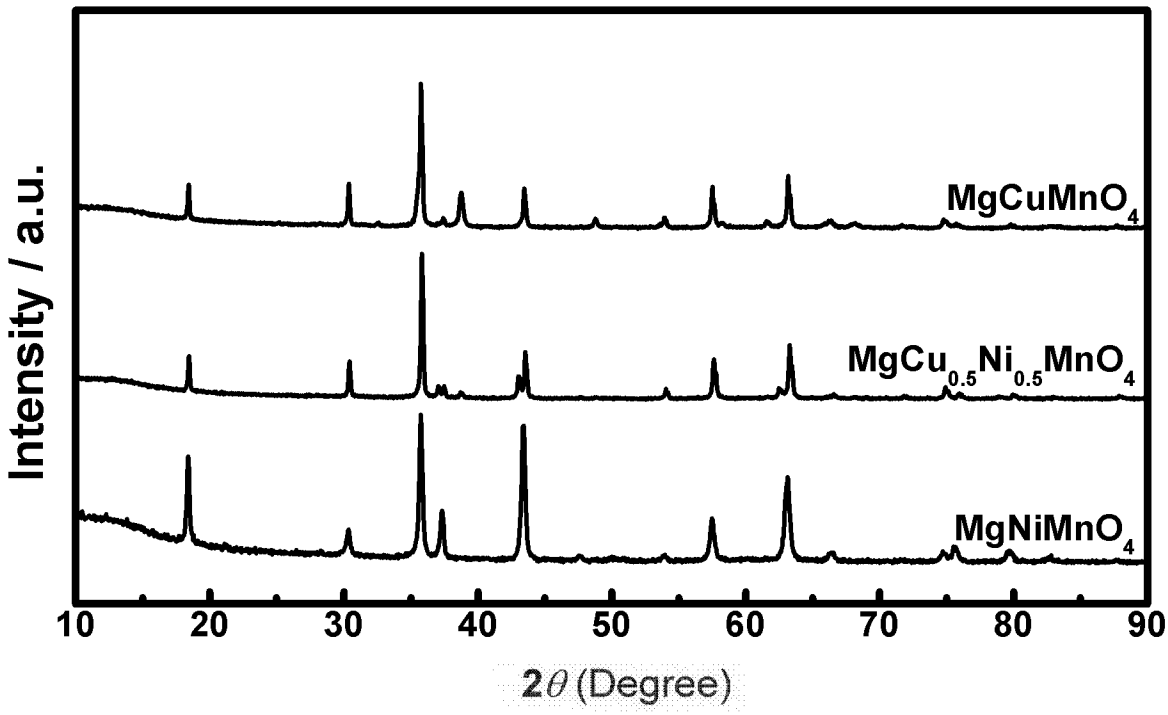
[図24]


Counts
9600
8800
8000
7200
6400
5600
4800
4000
3200
2400
1600
800
0
MnLl
MnLa
FeLl
FeLa
CuLa
CuLl
MgKa
MnKesc
FeKesc
MnKa
FeKa
MnKb
FeKb
CuKa
CuKb
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.00
keV

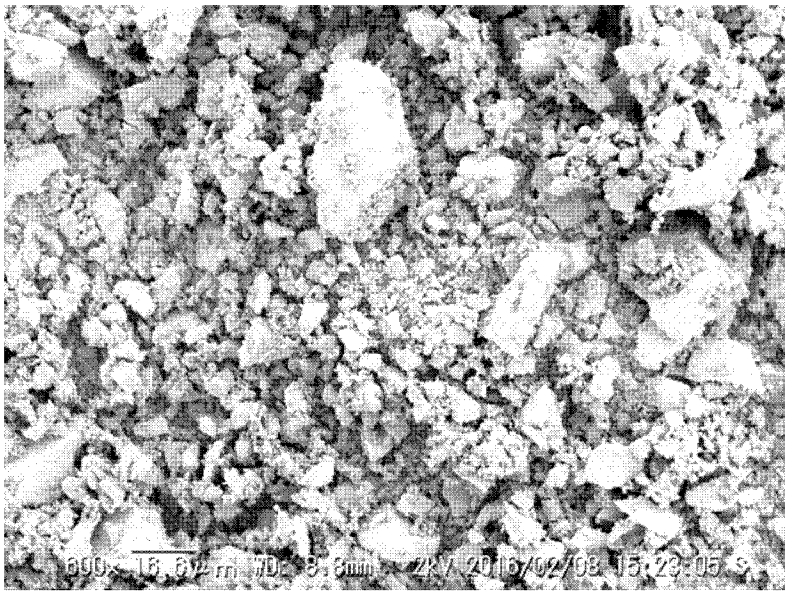
[図25]


5,500x 1.81μm WD: 8.3mm 2kV 2016/02/08 15:16:09 S

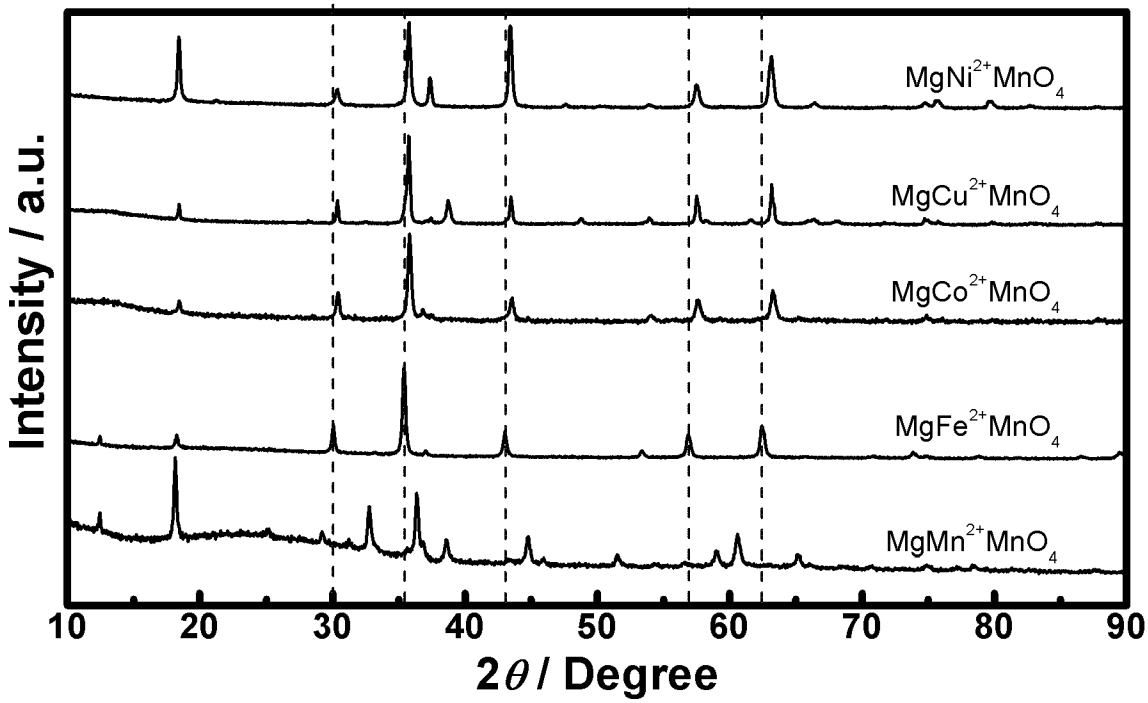
[図26]


Intensity / a.u.
MgCuMnO4
MgCu0.5Ni0.5MnO4
MgNiMnO4
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (Degree)

[図27]



[図28]


MgNi2+MnO4
MgCu2+MnO4
MgCo2+MnO4
MgFe2+MnO4
MgMn2+MnO4
Intensity / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ / Degree

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/000303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G45/00(2006.01)i, *C01G3/00*(2006.01)i, *C01G49/00*(2006.01)i, *C01G51/00*(2006.01)i, *C01G53/00*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)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)
C01G45/00, C01G3/00, C01G49/00, C01G51/00, C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525, 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)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	BRAESTRUP, F. et al., Characterization of $MgMn_xFe_{2-x}O_4$ as a possible cathode material for electrochemical reduction of NO_x, Journal of Applied Electrochemistry, 2009.12, Vol.39, No. 12, p.2369-2374, particularly, p.2370, columns of 2 Experimental details, 2.1 Sample preparation and X-ray diffraction, ISBN: 0021-891X	1,4,5 2,3
X	JP 2014-7155 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0037] to [0050], [0081] to [0084], [0087] to [0095] (Family: none)	1-5

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 February 2017 (06.02.17)	21 February 2017 (21.02.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/000303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-533577 A (Pellion Technologies Inc.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0004], [0098] to [0103]; fig. 1 to 4 & WO 2011/150093 A1 claims; paragraphs [0004], [0109] to [0114]; fig. 1 to 4 & US 2012/0219856 A1 & US 2012/0219859 A1 & EP 2577780 A1 & CA 2799209 A1 & CN 103155235 A & KR 10-2013-0119333 A	2,3 1,4,5
X A	JP 2002-100344 A (Sony Corp.), 05 April 2002 (05.04.2002), claims; paragraphs [0040] to [0053]; fig. 1 to 3 (Family: none)	2,3 1,4,5
A	JP 48-37372 A (Western Electric Co., Inc.), 01 June 1973 (01.06.1973), example 2 & US 3927155 A example 2 & DE 2244280 A1 & FR 2152901 A1 & BE 788699 A1 & CA 947192 A & IT 974961 B	1-5
P,X P,A	WO 2016/143675 A1 (Tokyo University of Science), 15 September 2016 (15.09.2016), claims; paragraphs [0045], [0054], [0056], [0057]; fig. 2A (Family: none)	2,3 1,4,5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０００３０３

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G45/00(2006.01)i, C01G3/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)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.　C01G45/00, C01G3/00, C01G49/00, C01G51/00, C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525, 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	BRAESTRUP, F. et al., Characterization of $MgMn_xFe_{2-x}O_4$ as a possible cathode material for electrochemical reduction of NO_x, Journal of Applied Electrochemistry, 2009.12, Vol.39, No.12, p.2369-2374, 特に p.2370, 2 Experimental details 欄, 2.1 Sample preparation and X-ray diffraction 欄, ISBN: 0021-891X	1, 4, 5 2, 3
X	JP 2014-7155 A (昭和電工株式会社) 2014.01.16 特許請求の範囲, [0037]-[0050], [0081]-[0084], [0087]-[0095] (ファミリーなし)	1-5

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０２．２０１７	２１．０２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３７７３
壷内　信吾
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2013-533577 A (ペリオン　テクノロジーズ　インク．) 2013.08.22 特許請求の範囲, [0004], [0098]-[0103], [図 1]-[図 4] & WO 2011/150093 A1: Claims, [0004], [0109]-[0114], FIG.1-4 & US 2012/0219856 A1 & US 2012/0219859 A1 & EP 2577780 A1 & CA 2799209 A1 & CN 103155235 A & KR 10-2013-0119333 A	2, 3 1, 4, 5
X A	JP 2002-100344 A (ソニー株式会社) 2002.04.05, 特許請求の範囲, [0040]-[0053], [図 1]-[図 3] (ファミリーなし)	2, 3 1, 4, 5
A	JP 48-37372 A (ウエスターン　エレクトリツク　カムパニー　インコーポレーテツド) 1973.06.01, 実施例 2 & US 3927155 A: EXAMPLE 2 & DE 2244280 A1 & FR 2152901 A1 & BE 788699 A1 & CA 947192 A & IT 974961 B	1-5
P, X P, A	WO 2016/143675 A1 (学校法人東京理科大学) 2016.09.15 請求の範囲, [0045], [0054], [0056], [0057], [図 2A] (ファミリーなし)	2, 3 1, 4, 5