

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136555 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/50* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/52* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054557
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 17 日(17.02.2016)
- (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 2015-035544 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
特願 2015-189422 2015 年 9 月 28 日(28.09.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人長岡技術科学大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGAOKA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 Niigata (JP). 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 本間 剛(HONMA, Tsuyoshi); 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 小松 高行(KOMATSU, Takayuki); 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 仲田 諭史(NAKATA, Satoshi); 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 山内 英郎(YAMAUCHI, Hideo); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 佐藤 史雄(SATO, Fumio); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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 ALKALI ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: アルカリイオン二次電池用正極活物質

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for alkali ion secondary batteries, which is characterized by containing, in mol% based on oxides, 20-55% of $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$, 10-60% of $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ and 20-55% of $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, and which is also characterized by containing 50% by mass or more of an amorphous phase. According to the present invention, a positive electrode active material for alkali ion secondary batteries, which has high energy density and excellent charge/discharge characteristics, is able to be provided.

(57) 要約: 下記酸化物換算のモル%で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20~55%、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10~60%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20~55%を含有し、かつ、非晶質相を50質量%以上含有することを特徴とするアルカリイオン二次電池用正極活物質を提供する。本発明によれば、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れたアルカリイオン二次電池用正極活物質を提供できる。



WO 2016/136555 A1

明 細 書

発明の名称： アルカリイオン二次電池用正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウムイオン二次電池等のアルカリイオン二次電池の電極材料として使用される正極活物質に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池は、携帯電子端末や電気自動車等に不可欠な、高容量で軽量の電源としての地位を確立している。一方で、リチウムイオン二次電池に使用されるリチウムは世界的な原材料の高騰等の問題が懸念されていることから、リチウムの代替としてナトリウムを使用したナトリウムイオン二次電池の研究も行われている。

[0003] アルカリイオン二次電池には、高エネルギー密度化を達成するため、高電圧化または高容量化が求められている。特に、リチウムイオンとナトリウムイオンの酸化還元基準電位はナトリウムがリチウムより0.3 V高いため、正極活物質のアルカリイオンをリチウムからナトリウムにすると作動電位が低下する。このため、ナトリウムイオン二次電池には、リチウムイオン二次電池と同等の高エネルギー密度化を達成するため、高電圧化または高容量化のニーズが比較的高い。例えば、非特許文献1には $\text{Na}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) からなる正極活物質が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Prabeer Barpanda et al., Solid State Ionics, 2014 (DOI: 10.1016/j.ssi.2014.03.011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非特許文献1に記載の $\text{Na}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ からなる正極活物質は、高電圧化するためにMnの含有量を増やすに従い急激な容量低下が起こ

ることが報告されている。したがって、上記活物質は高電圧と高容量の両立が難しくエネルギー密度が低いため、実仕様に耐えうる充放電特性を有していないという課題があった。

[0006] 以上に鑑み、本発明は、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れたアルカリイオン二次電池用正極活物質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

[0007] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有し、かつ、非晶質相を50質量％以上含有することを特徴とする。なお、本明細書において「○+○+・・・」は各成分の含有量の含量を意味する。

[0008] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質（以下、単に正極活物質ともいう）は、非晶質相を50質量％以上含有することを特徴としており、それに起因してアルカリイオン（ナトリウムイオンやリチウムイオン）の拡散性に優れる。その結果、充放電に伴うアルカリイオンの挿入脱離が容易になるため、高容量化が可能となる。また、結晶からなる正極活物質と比較して組成設計の自由度が高いため、高電圧化や高容量化を容易に達成できるという利点がある。

[0009] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO}$ 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することが好ましい。

[0010] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 FeO 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することが好ましい。

[0011] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 Na_2O 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有するナトリウムイオン二次電池用正極活物質とすることができる。

あるいは、本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル%で、 Li_2O 20～55%、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55%を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質とすることができる。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れたアルカリイオン二次電池用正極活物質を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル%で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55%、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55%を含有する。このように組成を限定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り「%」は「モル%」を意味する。

[0014] Na_2O 、 Li_2O は充放電の際に正極活物質と負極活物質の間を移動するアルカリイオンの供給源となる。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含有量は20～55%であり、23～52%、特に25～40%であることが好ましい。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含有量が少なすぎると、吸蔵、放出に関与するアルカリイオンが少なくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。一方、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含有量が多すぎると、 Na_3PO_4 、 Li_3PO_4 等の充放電に関与しない異種結晶が析出しやすくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。なお、アルカリイオン二次電池用正極活物質を、 Na_2O 、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 、及び、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ を含有するものとする場合には、 Na_2O の含有量は20～55%であり、23～52%、特に25～40%であることが好ましい。

[0015] 遷移金属酸化物である CrO 、 FeO 、 MnO 、 CoO 及び NiO は充放電の際に価数変化することにより、正極活物質の酸化還元電位を高める役割を有する。なかでも、 MnO 及び NiO は酸化還元電位を高める効果が高い

。また、FeOは上記に加えて充放電時における正極活物質の構造を安定化し、サイクル特性を向上させる効果もある。よって、目的とする特性に応じて、遷移金属酸化物を適宜選択、場合によっては混合して使用することが好ましい。

[0016] なお、Cr、Fe、Mn、Co及びNiは低価数、特に2価であることが好ましい。初回充電に伴いアルカリイオンが正極活物質から放出される際、電荷補償として遷移金属イオンの酸化反応（例えば $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ）が進行する。この電荷補償に寄与する低価数（特に2価）の遷移金属イオンの割合が多いほど、正極活物質から放出されるアルカリイオンの量も多くなり、高い充放電容量を示しやすくなる。

[0017] $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ の含有量は10～60%であり、15～55%、特に30～50%であることが好ましい。 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ の含有量が少なすぎると、酸化還元反応を起こす遷移金属元素が少なくなることにより、吸蔵、放出に関与するアルカリイオンが少なくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。一方、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ の含有量が多すぎると、 NaFePO_4 、 Li_3PO_4 等の充放電に関与しない異種結晶が析出しやすくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。なお、 $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO}$ の含有量は10～60%、15～55%、特に30～50%であることが好ましい。また、CrO、FeO、MnO、CoO及びNiOの含有量は、各々0～60%、10～60%、15～55%、特に30～50%であることが好ましい。本発明において、2価以外の遷移金属酸化物（例えば Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 等）の含有量は、2価の遷移金属酸化物に換算して表すものとする。

[0018] P_2O_5 、 SiO_2 及び B_2O_3 は3次元網目構造を形成して、正極活物質の構造を安定化させる成分である。これらの成分を含有することにより、非晶質相が形成されやすくなり、アルカリイオン伝導性が向上しやすくなる。特に、 P_2O_5 はアルカリイオン伝導性に優れるため好ましい。 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ の含有量は20～55%であり、23～52%、特に25～40%で

あることが好ましい。 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ の含有量が多すぎると、 P_2O_5 等の充放電に関与しない異種結晶が析出しやすくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。 P_2O_5 、 SiO_2 及び B_2O_3 の含有量は、各々0～55%、20～55%、23～52%、特に25～40%であることが好ましい。

[0019] 正極活物質における非晶質相の含有量は、質量%で、50%以上であり、70%以上、80%以上、85%以上、95%以上、特に100%であることが好ましい。非晶質相の含有量が少なすぎると、アルカリイオン伝導性が低下しやすくなり、充放電特性（特に高速充放電特性）やサイクル特性が低下しやすくなる。なお、本発明の正極活物質は、後述する方法（溶融急冷法）により製造することにより、所望の非晶質相含有量を達成しやすくなる。

[0020] 正極活物質における非晶質相の含有量は、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定によって得られる2 θ 値で10～60°の回折線プロファイルにおいて、結晶性回折線と非晶質ハローにピーク分離することで求められる。具体的には、回折線プロファイルからバックグラウンドを差し引いて得られた全散乱曲線から、10～45°におけるブロードな回折線（非晶質ハロー）をピーク分離して求めた積分強度をI_a、10～60°において検出される結晶由来の結晶性回折線をピーク分離して求めた積分強度の総和をI_cとした場合、非晶質相の含有量X_gは次式から求められる。

[0021]
$$X_g = [1 - \{I_c / (I_c + I_a)\}] \times 100 \text{ (質量\%)}$$

[0022] 正極活物質の形状は特に限定されないが、粉末状であることが好ましい。粉末状であれば、比表面積が大きくなってアルカリイオンの吸蔵、放出のサイトが多くなるため、充放電容量が向上しやすくなる。正極活物質の平均粒子径は0.1～20 μm 、0.3～15 μm 、0.5～10 μm 、特に0.6～5 μm であることが好ましい。また、最大粒子径は150 μm 以下、100 μm 以下、75 μm 以下、特に55 μm 以下であることが好ましい。平均粒子径または最大粒子径が大きすぎると、充放電時においてアルカリイオ

ンの吸蔵及び放出が行いにくくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。一方、平均粒子径が小さすぎると、ペースト化した際に粉末の分散状態に劣り、均一な電極を製造することが困難になる傾向がある。

[0023] ここで、平均粒子径と最大粒子径は、それぞれ一次粒子のメジアン径でD50（50%体積累積径）とD99（99%体積累積径）を示し、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された値をいう。

[0024] 次に、本発明の正極活物質の製造方法について説明する。まず、上記組成となるように原料粉末を調製して原料バッチを得る。次に、得られた原料バッチを熔融する。熔融温度は、原料バッチが十分に溶解して均質な熔融物が得られるよう適宜調整すればよい。具体的には、熔融温度は800℃以上、特に900℃以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、熔融温度が高すぎるとエネルギーロスやアルカリ成分の蒸発につながるため、1500℃以下、特に1400℃以下であることが好ましい。

[0025] なお、2価のFe元素を含む原料は大気中で熔融した場合、Fe元素が3価に酸化される傾向がある。例えば、原料としてFeOを用いた場合、大気中で熔融するとFe₂O₃に変化しやすくなる。正極活物質内で3価のFeイオンの割合が多くなると、電荷補償に寄与する2価のFeイオンが少なくなり、初回充放電容量が低下しやすくなる。そこで、還元雰囲気または不活性雰囲気中で熔融を行うことで、熔融時におけるFeイオンの酸化を抑制でき、初回充放電特性に優れた正極活物質を得ることが可能となる。

[0026] 還元雰囲気中で熔融するには、熔融槽中へ還元性ガスを供給することが好ましい。還元性ガスとしては、体積%で、N₂ 90～99.5%、H₂ 0.5～10%、特にN₂ 92～99%、H₂が1～8%の混合気体を用いることが好ましい。

[0027] 不活性雰囲気中で熔融する場合は、熔融槽中へ不活性ガスを供給することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムのいずれかを用いることが好ましい。

[0028] 還元性ガスまたは不活性ガスは、熔融槽において熔融物の上部雰囲気に供

給してもよいし、バブリングノズルから溶融物中に直接供給してもよく、両手法を同時に行ってもよい。

[0029] 原料粉末として複合酸化物を使用することにより、非晶質相の割合を向上させることが可能となる。また、均質性に優れた正極活物質が得られやすくなり、当該正極活物質を用いたアルカリイオン二次電池の充放電容量を安定化しやすくなる。複合酸化物としては、メタリン酸ナトリウム (NaPO_3)、第三リン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、メタリン酸リチウム (LiPO_3)、第三リン酸リチウム (Li_3PO_4) 等が挙げられる。

[0030] 続いて、得られた溶融物を冷却固化する（溶融固化物）ことにより、非晶質相を含有する正極活物質を得る。成形方法としては特に限定されず、例えば、溶融物を一对の冷却ロール間に流し込み、急冷しながらフィルム状に成形してもよいし、あるいは、溶融物を鋳型に流し出し、インゴット状に成形しても構わない。

[0031] なお、上記の溶融固化物が3価のFeイオンを含有する場合、2価のFeイオンに還元することが好ましい。Feイオンの還元方法としては、還元雰囲気での焼成が挙げられる。還元雰囲気としては、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 H_2S 及び SiH_4 から選ばれる少なくとも一種の還元性ガスを含む雰囲気、特に雰囲気中に H_2 、 NH_3 及び CO から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、雰囲気中に H_2 ガスを含有することがさらに好ましい。なお、 H_2 ガスを使用する場合、焼成中における爆発等の危険性を低減するため、 N_2 等の不活性ガスを混合することが好ましい。具体的には、還元性ガスが、体積%で、 N_2 90～99.9%、及び H_2 0.1～10%、 N_2 90～99.5%、及び H_2 0.5～10%、特に N_2 92～99%、及び H_2 が1～4%を含有することが好ましい。

[0032] 焼成温度（最高温度）は溶融固化物のガラス転移点以上、かつ結晶化温度以下で行うことが望ましく、具体的には350℃～610℃、400℃～600℃、420℃～550℃、特に425～450℃であることが好ましい。焼成温度が低すぎると、溶融固化物中のFeイオンが3価から2価に還元

されにくい。一方、焼成温度が高すぎると、溶融固化物から結晶が析出して、得られる正極活物質中の非晶質相の割合が低下しやすくなる。

[0033] 焼成における最高温度の保持時間は10分以上、特に30分以上であることが好ましい。保持時間が短すぎると、付与される熱エネルギーが少ないため、溶融固化物中のFeイオンが3価から2価に還元されにくくなる。一方、上限は特に限定されないが、溶融固化物が粉末状である場合は、保持時間が長すぎると粉末同士が過剰に融着して、得られる正極活物質の充放電容量が低下しやすくなる。

[0034] 焼成には、電気加熱炉、ロータリーキルン、マイクロ波加熱炉、高周波加熱炉等を用いることができる。

[0035] なお、溶融固化物と導電性炭素とを粉砕しながら混合することで、得られる正極活物質に導電性を付与することができる。また、溶融固化物における3価のFeイオンを2価に効率的に還元することができ、高い充放電容量と良好なサイクル特性とを有する正極活物質が得られやすくなる。炭素源としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の高導電性カーボンブラック、グラファイト等のカーボン粉末、炭素繊維等を用いることができる。なかでも、電子伝導性が高いアセチレンブラックが好ましい。溶融固化物と導電性炭素の混合割合は、質量%で、溶融固化物 80～99.5%、導電性炭素 0.5～20%、特に溶融固化物 85～98%、導電性炭素 2～15%であることが好ましい。溶融固化物と導電性炭素の混合割合が上記範囲内であれば、充放電容量とサイクル特性の向上効果が得られやすい。

[0036] 粉砕しながら混合する方法としては、乳鉢、らいかい機、ボールミル、アトライター、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、ビーズミル等の一般的な粉砕機を用いる方法が挙げられる。なかでも、遊星型ボールミルを使用するのが好ましい。遊星型ボールミルは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができ、溶融固化物中に導電性炭素を均質に分散させることが可能となるだけでなく、溶融固化物中に非晶質相が形成されやすくなる。

。

[0037] 本発明の正極活物質は、水系溶媒、非水系溶媒、イオン液体等の電解液を用いたアルカリイオン二次電池（ナトリウムイオン二次電池やリチウムイオン二次電池）に使用可能である。また、固体電解質を用いた全固体アルカリイオン二次電池（全固体ナトリウムイオン二次電池や全固体リチウムイオン二次電池）にも使用可能である。

実施例

[0038] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0039] 表 1、2 は、実施例 1～8 と比較例 1～3 を示す。

[表1]

表 1

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
組成 (モル%)	Na ₂ O	33.3	30	27.5	25	33.3	33.3	33.3
	FeO	33.3	40	45	50		33.3	
	MnO					33.3		33.3
	P ₂ O ₅	33.3	30	27.5	25	33.3	33.3	33.3
非晶質相(質量%)		100	100	100	100	100	2	1
析出結晶種		—	—	—	—	—	Na ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₂ MnP ₂ O ₇
放電容量(mAh/g)		103	112	118	124	90	89	16
平均放電電圧(V)		2.5	2.48	2.48	2.45	3.5	2.81	2.8
エネルギー密度(Wh/kg)		258	278	293	304	315	250	45

[0040] [表2]

表 2

		実施例			比較例
		6	7	8	3
組成 (モル%)	Li ₂ O	30	25	33.3	25
	FeO				
	MnO	25	50	33.3	50
	P ₂ O ₅	45	25	33.3	25
非晶質相(質量%)		100	100	100	8
析出結晶種		—	—	—	LiMnPO ₄
放電容量(mAh/g)		70	91	78	14
平均放電電圧(V)		3.68	3.66	3.75	3.58
エネルギー密度(Wh/kg)		258	333	293	50

[0041] (a) 正極活物質の作製

リン酸水素ナトリウム (NaH_2PO_4)、シュウ酸鉄 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸マンガン (MnC_2O_4)、リン酸ニアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、液体リン酸 (H_3PO_4)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、メタリン酸リチウム (LiPO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等を原料とし、表 1、2 に記載の組成となるように調合して原料バッチを作製した。原料バッチを 900°C にて 30 分間、窒素雰囲気中にて熔融した。熔融物を鉄板上に流し込み急冷することで、熔融固化物を得た。この熔融固化物を遊星ボールミル (Fritsch 社製 P7) で粉碎して粉末状の正極活物質を得た。なお、比較例 1～3 については、上記で得られた粉末を窒素中 620°C で 3 時間焼成することで結晶化させたものを正極活物質として評価した。

[0042] 得られた正極活物質について X 線回折パターンを確認したところ、実施例 1～8 では結晶性の回折線が確認されなかった。一方、比較例 1～3 の正極活物質については、結晶性の回折線が確認された。なお X 線回折パターンについて、解析・定量ソフトとして Materials Data Inc. 製 JADE Ver.6.0 を用いてデータ解析を行い、結晶含有量を求めた。結果を表 1、2 に示す。

[0043] (b) 導電性炭素との粉碎混合

上記で得られた正極活物質と、導電性炭素としてデンカブラックとを、質量%で、正極活物質 90%、デンカブラック 10% の割合で秤量し、遊星ボールミルに投入した。大気雰囲気中で 800 rpm 、15 分間の粉碎混合工程を 4 回繰り返すことにより正極活物質に導電性炭素を複合化させた。

[0044] (c) アルカリイオン二次電池の作製

(c-1) ナトリウムイオン二次電池の作製 (実施例 1～5、比較例 1、2)

導電性炭素と複合化後の正極活物質に対し、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いて、複合化後の正極活物質：バインダー＝95：5 (質量比) となるように秤量し、これらを N-メチルピロリドンに分散した後、自転・公転ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。

[0045] 次に、隙間 $50\text{ }\mu\text{m}$ のドクターブレードを用いて、正極集電体である厚さ

20 μ mのアルミ箔上に、得られたスラリーをコートし、乾燥機にて70℃で乾燥後、一对の回転ローラー間に通し、1 t/cm²でプレスすることにより電極シートを得た。電極シートを電極打ち抜き機で直径11 mmに打ち抜き、160℃で6時間乾燥させ、円形の作用極を得た。

[0046] 次に、得られた作用極を、コインセルの下蓋の上に、アルミ箔面を下に向けて載置し、その上に200℃で8時間乾燥させたガラスフィルター、60℃で8時間減圧乾燥した直径16 mmのポリプロピレン多孔質膜（ヘキストセラニーズ社製 セルガード#2400）からなるセパレータ、及び、対極である金属ナトリウムを積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1 M NaPF₆溶液/EC:DEC=1:1（EC=エチレンカーボネート DEC=ジエチルカーボネート、体積比）を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-70℃以下、酸素濃度0.2 ppm未満のアルゴン雰囲気環境下で行った。

[0047] （c-2）リチウムイオン二次電池の作製（実施例6～8、比較例3）

対極として金属リチウム、電解液として1 M LiPF₆溶液/EC:DEC=1:1（体積比）を用いたこと以外は、上記のナトリウムイオン二次電池と同様にして試験電池を作製した。

[0048] （d）充放電試験

ナトリウムイオン二次電池の充放電試験は次のように行った。30℃で開回路電圧（OCV）から4.3 VまでCC（定電流）充電（正極活物質からのナトリウムイオン放出）を行った。次に、4.3 Vから1.5 VまでCC放電（正極活物質へのナトリウムイオン吸蔵）を行った。なお、充放電のCレートは0.1 Cとした。得られた充放電曲線から、初回充放電サイクルにおける放電容量（正極活物質の単位質量当たりから放電された電気量）及び平均放電電圧と、それらの積で表されるエネルギー密度を求めた。結果を表1に示す。

[0049] 表1に示すように、実施例1～5の正極活物質は、放電容量が90 mAh/g以上と高く、エネルギー密度も258 Wh/kg以上と高かった。一方

、比較例 1、2 の正極活物質は、放電容量が 89 mAh/g 以下と低く、エネルギー密度も 250 Wh/kg 以下と低かった。

[0050] リチウムイオン二次電池の充放電試験は次のように行った。30℃で開回路電圧（OCV）から4.8VまでCC充電（正極活物質からのリチウムイオン放出）を行った。次に、4.8Vから2.0VまでCC放電（正極活物質へのリチウムイオン吸蔵）を行った。なお、充放電のCレートは0.1Cとした。得られた充放電曲線から、初回充放電サイクルにおける放電容量及び平均放電電圧と、エネルギー密度を求めた。結果を表2に示す。

[0051] 表2に示すように、実施例6～8の正極活物質は、放電容量が 70 mAh/g 以上と高く、エネルギー密度も 258 Wh/kg 以上と高かった。一方、比較例3の正極活物質は、放電容量が 14 mAh/g と低く、エネルギー密度も 50 Wh/kg と低かった。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、電気自動車、電気工具、バックアップ用非常電源等に用いられるアルカリイオン二次電池の電極材料として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有し、かつ、非晶質相を50質量％以上含有することを特徴とするアルカリイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO}$ 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することを特徴とする請求項1に記載のアルカリイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 FeO 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することを特徴とする請求項2に記載のアルカリイオン二次電池用正極活物質。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/50(2010.01)i, H01M4/52(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)

H01M4/48, H01M4/36, H01M4/50, H01M4/52

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2008-251481 A (Kyushu University), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0042] to [0051] & US 2010/0183923 A1 paragraphs [0050] to [0057] & WO 2008/120106 A2 & CA 2682094 A & CN 101657919 A	1-3
A	JP 2014-96289 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 May 2014 (22.05.2014), entire text (Family: none)	1-3

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02 May 2016 (02.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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/JP2016/054557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-14373 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), entire text & US 2011/0001094 A1 entire text & EP 2270904 A2	1-3
E, A	JP 2016-46138 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 04 April 2016 (04.04.2016), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/50(2010.01)i, H01M4/52(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. H01M4/48, H01M4/36, H01M4/50, H01M4/52

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2008-251481 A（国立大学法人九州大学）2008.10.16, 段落 0042-0051 & US 2010/0183923 A1, 段落 0050-0057, & WO 2008/120106 A2 & CA 2682094 A & CN 101657919 A	1-3
A	JP 2014-96289 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2014.05.22, 全文（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2011-14373 A（日立粉末冶金株式会社）2011.01.20, 全文 & US 2011/0001094 A1, 全文, & EP 2270904 A2	1-3

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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）

瀧 恭子

4 X

3559

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
E, A	JP 2016-46138 A (日本電気硝子株式会社) 2016. 04. 04, 全文 (ファ ミリーなし)	1-3