

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-521815

(P2017-521815A)

(43) 公表日 平成29年8月3日(2017. 8. 3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	4 G O 4 8
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	5 H O 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 0
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-568825 (P2016-568825)	(71) 出願人	514065058
(86) (22) 出願日	平成27年5月20日 (2015. 5. 20)		ファラディオン リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月18日 (2017. 1. 18)		イギリス国 エス1 4 ディピー シェフ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/051482		ィールド ポートベロー 217 ジ イ
(87) 国際公開番号	W02015/177544		ノベーション センター (番地無し)
(87) 国際公開日	平成27年11月26日 (2015. 11. 26)	(74) 代理人	100107766
(31) 優先権主張番号	1409163.1		弁理士 伊東 忠重
(32) 優先日	平成26年5月22日 (2014. 5. 22)	(74) 代理人	100070150
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 伊東 忠彦
		(74) 代理人	100091214
			弁理士 大貫 進介
		(72) 発明者	セイヤーズ, ルース
			イギリス国, エス1 O 4 ディージー, サ
			ウス・ヨークシャー, シェフィールド, バ
			ーンクリフ・ロード53
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドープされたニッケル酸塩化合物を含む組成物

(57) 【要約】

本発明は、ドープされたニッケル酸塩含有組成物を含む電極であって、前記組成物は、一般式 $A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2$ (式中、a は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、 M^1 は、酸化状態2+のニッケルであり、 M^2 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 M^3 は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、 M^4 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 M^5 は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、式中、 $0.85 \leq a \leq 1$ であり、 $0 < v < 0.5$ であり、w 及び y の少なくとも一方は、 > 0 であり、 $x \geq 0$ であり、 $z \geq 0$ であり、式中、a、v、w、x、y 及び z は、電気的中性を維持するように選択される) の O3 構造を有する1つ又は複数の成分を含む第1の成分タイプを、一般式 $A'_a M^{1'}_{v'} M^{2'}_{w'} M^{3'}_{x'} M^{4'}_{y'} M^{5'}_{z'} O_2$ (式中、A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、 $M^{1'}$ は、酸化状態2+のニッケルであり、 $M^{2'}$ は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 $M^{3'}$ は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、 $M^{4'}$ は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 $M^{5'}$ は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、式中、 $0.4 \leq a' < 1$ であり、 $0 < v' < 0.5$ であり、w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、 $x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり、 $z' \geq 0$ であり、式中、a'、v'、w'、x'、y'、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P2 構造を有する1つ又は複数の成分を含む第2の成分タイプと、一般式 $A''_a M^{1''}_{v''} M^{2''}_{w''} M^{3''}_{x''} M^{4''}_{y''} M^{5''}_{z''} O_2$ (式中、A'' は、ナトリ

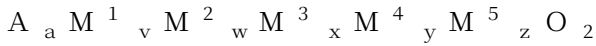
10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式



(式中、

A は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M¹ は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M² は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M³ は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M⁴ は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M⁵ は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、

0.85 ≤ a ≤ 1 であり、

0 < v < 0.5 であり、

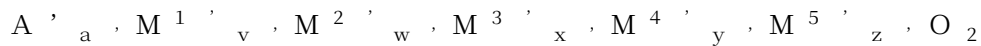
w 及び y の少なくとも一方は、> 0 であり、

x ≥ 0 であり、

z ≥ 0 であり、

式中、a、v、w、x、y 及び z は、電気的中性を維持するように選択される) の O₃ 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 1 の成分タイプを、

一般式



(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^{1'} は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M^{2'} は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^{3'} は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^{4'} は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^{5'} は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、

0.4 ≤ a' < 1、

0 < v' < 0.5 であり、

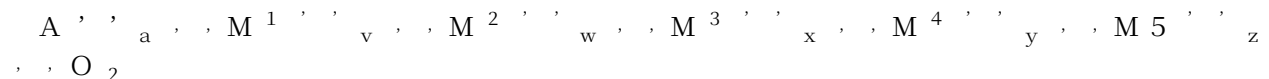
w' 及び y' の少なくとも一方は、> 0 であり、

x' ≥ 0 であり、好ましくは x' > 0 であり

z' ≥ 0 であり、

式中、a'、v'、w'、x'、y'、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P₂ 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプと、

一般式



(式中、

A'' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^{1''} は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M^{2''} は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^{3''} は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^{4''} は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^{5''} は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中

$0.4 \leq a'' < 1$ であり、
 $0 < v'' < 0.5$ であり、
 w'' 及び y'' の少なくとも一方は、 > 0 であり、
 $x'' \geq 0$ であり、
 $z'' \geq 0$ であり、

式中、 a'' 、 v'' 、 w'' 、 x'' 、 y'' 、及び z'' は、電気的中性を維持するように選択される) の P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプとから選択される 1 つ又は複数の成分タイプと共に、
 含む、ドーパされたニッケル酸塩含有組成物を含む電極。

【請求項 2】

ドーパされたニッケル酸塩含有組成物において、 M^2 、 $M^{2'}$ 、及び $M^{2''}$ の各々は、マンガン、チタン、及びジルコニウムから選択される 1 つ又は複数の金属を含み、 M^3 、 $M^{3'}$ 、及び $M^{3''}$ の各々は、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛、及びコバルトから選択される 1 つ又は複数の金属を含み、 M^4 、 $M^{4'}$ 、及び $M^{4''}$ の各々は、マンガン、チタン、及びジルコニウムから選択される 1 つ又は複数の金属を含み、 M^5 、 $M^{5'}$ 、及び $M^{5''}$ の各々は、アルミニウム、鉄、コバルト、モリブデン、クロム、バナジウム、スカンジウム及びリットリウムから選択される 1 つ又は複数の金属を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

第 1 の成分タイプは、1 つ又は複数の $Na_{1-\sigma}Ni_{(1-\sigma)/3}Mn_{(1-\sigma)/3}Mg_{(1/6)-(1/6)\sigma}Ti_{(1/6)+(5/6)\sigma}O_2$ (式中、 $0 \leq \sigma \leq 0.15$ である)、 $Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 、及び $NaNi_{0.33}Mn_{0.33}Mg_{0.167}Ti_{0.167}O_2$ から選択される O3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

第 2 の成分タイプは、1 つ又は複数の $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 、 $Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 、 $Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ 、 $Na_{0.67}Ni_{0.2}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ 、 $Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 、 $Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.67}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 及び $Na_{0.67}Ni_{0.25}Mn_{0.667}Mg_{0.083}O_2$ から選択される P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 5】

ドーパされたニッケル含有組成物は、加重平均式

$$A''''_{a''''}M^{1''''}_{v''''}M^{2''''}_{w''''}M^{3''''}_{x''''}M^{4''''}_{y''''}M^{5''''}_{z''''}O_2$$

(式中、

A'''' は、ナトリウム、リチウム、及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1''''}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、

$M^{2''''}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{3''''}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{4''''}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{5''''}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.4 \leq a'''' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a'''' \leq 0.95$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a'''' \leq 0.9$ 、及び理想的には $0.7 \leq a'''' \leq 0.9$ であり、

$0 < v'''' < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < v'''' \leq 0.45$ 、理想的には、 $0 < v'''' \leq 0.333$ 、或いは $0.2 \leq v'''' \leq 0.333$ であり、

w'''' 及び y'''' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり、

$z' \geq 0$ であり、

a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) によって表される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 6】

ドーブされたニッケル酸塩含有組成物は、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.833} \text{Ni}_{0.317} \text{Mn}_{0.467} \text{Mg}_{0.100} \text{Ti}_{0.117} \text{O}_2$ 、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.750} \text{Ni}_{0.296} \text{Mn}_{0.508} \text{Mg}_{0.079} \text{Ti}_{0.117} \text{O}_2$ 、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.85} \text{Ni}_{0.4} \text{Mn}_{0.5} \text{Mg}_{0.025} \text{Ti}_{0.075} \text{O}_2$ 、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.95} \text{Ni}_{0.3167} \text{Mn}_{0.3167} \text{Mg}_{0.1583} \text{Ti}_{0.2083} \text{O}_2$ 、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.8} \text{Ni}_{0.2667} \text{Mn}_{0.2667} \text{Mg}_{0.1333} \text{Ti}_{0.333} \text{O}_2$ 、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.75} \text{Ni}_{0.25} \text{Mn}_{0.25} \text{Mg}_{0.125} \text{Ti}_{0.375} \text{O}_2$ 、

$\text{O}_3 / \text{P}_2 - \text{Na}_{0.7} \text{Ni}_{0.2333} \text{Mn}_{0.2333} \text{Mg}_{0.1167} \text{Ti}_{0.4167} \text{O}_2$

から選択される加重平均式を有する、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

第 2 及び第 3 の成分タイプの 1 つ又は両方の 1 つ又は複数の成分と、第 1 の成分タイプの 1 つ又は複数の成分との物理的混合物を形成するステップを含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の電極に用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物を調製する方法。

【請求項 8】

第 1 の成分タイプの 1 つ又は複数の成分の前駆体物質及び／又は 1 つ又は複数の既成の成分を、第 2 及び第 3 の成分タイプの一方又は両方の前駆体物質及び／又は既成の成分と共に、必要な化学量論比で混合するステップと、得られた混合物を $400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ の間の温度で、炉内で反応生成物が生成するまで加熱するステップとを含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の電極で用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物を調製する方法。

【請求項 9】

エネルギー貯蔵デバイス、電池、二次電池、電気化学デバイス、エレクトロクロミックデバイス及び Na イオンセルから選択される応用デバイスにおける、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の電極の使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の 1 つ又は複数の電極を含む、電池。

【請求項 11】

一般式

$\text{A}_a \text{M}^1_v \text{M}^2_w \text{M}^3_x \text{M}^4_y \text{M}^5_z \text{O}_2$

(式中

A は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

10

20

30

40

50

式中、

$0.85 \leq a \leq 1$ であり、

$0 < v < 0.5$ であり、

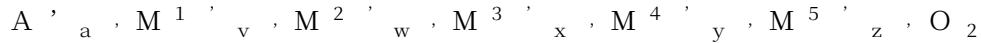
w 及び y の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x \geq 0$ であり、

$z \geq 0$ であり、

式中、 a 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z は、電気的中性を維持するように選択される) の O 3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 1 の成分タイプと、

一般式



10

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.4 \leq a' < 1$ 、

20

$0 < v' < 0.5$ であり、

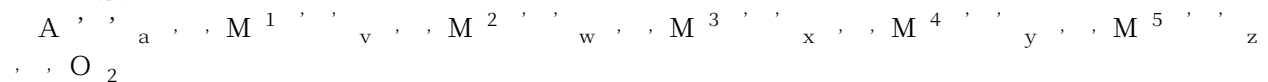
w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり

$z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P 2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプと、

一般式



30

(式中、

A'' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中

$0.4 \leq a'' < 1$ であり、

40

$0 < v'' < 0.5$ であり、

w'' 及び y'' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x'' \geq 0$ であり、

$z'' \geq 0$ であり、

式中、 a'' 、 v'' 、 w'' 、 x'' 、 y'' 、及び z'' は、電気的中性を維持するように選択される) の P 3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプと

、から選択される 1 つ又は複数の成分タイプを含む、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物

。

【請求項 12】

x 、 x' 、及び x'' の少なくとも 1 つは > 0 である、請求項 11 に記載のドーブされ

50

たニッケル酸塩含有組成物。

【請求項 13】

加重平均式

$$A^{a'} M^{1'} v' M^{2'} w' M^{3'} x' M^{4'} y' M^{5'} z' O_2$$

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム、及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態 2+ のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.4 \leq a' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a' \leq 0.95$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a' \leq 0.9$ 、及び理想的には $0.7 \leq a' \leq 0.9$ であり、

$0 < v' < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < v' \leq 0.45$ 、理想的には、 $0 < v' \leq 0.333$ 、或いは $0.2 \leq v' \leq 0.333$ であり、

w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり、

$z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) によって表される、請求項 11 又は 12 に記載のドーブされたニッケル酸塩含有組成物。

【請求項 14】

$O_3 / P_2 - Na_{0.833} Ni_{0.317} Mn_{0.467} Mg_{0.100} Ti_{0.117} O_2$ 、

$O_3 / P_2 - Na_{0.750} Ni_{0.296} Mn_{0.508} Mg_{0.079} Ti_{0.117} O_2$ 、

$O_3 / P_2 - Na_{0.85} Ni_{0.4} Mn_{0.5} Mg_{0.025} Ti_{0.075} O_2$ 、

$O_3 / P_2 - Na_{0.95} Ni_{0.3167} Mn_{0.3167} Mg_{0.1583} Ti_{0.2083} O_2$ 、

$O_3 / P_2 - Na_{0.8} Ni_{0.2667} Mn_{0.2667} Mg_{0.1333} Ti_{0.3333} O_2$ 、

$O_3 / P_2 - Na_{0.75} Ni_{0.25} Mn_{0.25} Mg_{0.125} Ti_{0.375} O_2$ 、

$O_3 / P_2 - Na_{0.7} Ni_{0.2333} Mn_{0.2333} Mg_{0.1167} Ti_{0.4167} O_2$

から選択される、請求項 11、12、又は 13 のいずれか一項に記載のドーブされたニッケル酸塩含有組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野

本発明は、特定のドーブされたニッケル酸塩含有組成物を含む新規の電極に；エネルギー貯蔵デバイスで、例えば、電池、特に充電式電池、電気化学デバイス及びエレクトロクロミックデバイス等における、1 つ又は複数のこれらの電極の使用に；及び、特定のドーブされたニッケル酸塩含有組成物を含む 1 つ又は複数の電極を含むエネルギー貯蔵デバイスに関する。更に、本発明は、ある新規のドーブされたニッケル酸塩含有組成物に関する。

。

【背景技術】

【0002】

本発明の背景

ナトリウムイオン電池は、多くの点で、現在一般的に使用されているリチウムイオン電池と類似している。それらは、共に、アノード（負極）、カソード（正極）、及び電解質材料を含む再使用可能な二次電池であり、両者ともエネルギーを貯蔵することができ、それらは、共に類似した反応機構により充放電する。ナトリウムイオン（又はリチウムイオン電池）を充電する場合には、 Na^+ （又は Li^+ ）イオンは、カソードから脱離して、アノード内に入る。一方で、電荷のバランスをとる電子は、カソードから充電部を含む外部回路を通り、電池のアノード内に入る。放電の間、同じプロセスが生じるが、反対方向である。

10

【0003】

リチウムイオン電池技術は、近年多くの関心を享受し、今日使用されるほとんどの電子デバイスに好ましいポータブル電池を提供している。しかしながら、リチウムは安価に入手できる金属ではなく、大規模用途での使用には、高価過ぎると考えられている。それとは対照的に、ナトリウムイオン電池技術は、まだ比較的その初期段階にあるが、有利であるとみられている。ナトリウムは、リチウムより格段に豊富であり、一部の研究者は、これは、将来、エネルギーを貯蔵する、より安価でより耐久性のある手段、特に大規模用途、例えば配電網のエネルギー貯蔵などを提供するであろうと予測している。けれども、ナトリウムイオン電池が商品化される前に、多くの研究が更に行われる必要がある。

20

【0004】

一般式 A_xMO_2 の金属酸化物（Aは1つ又は複数のアルカリ金属イオンを表し、Mは、1つ又は複数の金属イオンを表し、その少なくとも1つはいくつかの酸化状態であり、例えば、遷移金属である）は、いくつかの異なる層状構造で結晶化することが知られている。これは、C. Delmasらによる“Structural Classification and Properties of the Layered Oxides”、Physica 99B（1980）81－85に詳細に記載されている。要約すると、構造体は、 $(\text{MO}_2)_n$ シートを形成する MO_6 エッジ共有八面体から全て構成されている。これらのシートは、1つのシート上に別のシートが積み重ねられ、アルカリ金属原子によって分離されている。アルカリ金属の正確な位置により、金属酸化物の全体構造を八面体（O）、四面体（T）、又はプリズム（P）と表すかが決定される。六角形のシートからなる格子において、酸素原子には3つの可能な位置があり、通常、A、B、及びCと呼ばれる。O、T、及びPの環境を決めるのは、これらのシートが一緒に積層される配列である。数字2又は3は、積層に対して垂直な繰返し単位におけるアルカリ金属層の数を表すためにも使用される。例えば、ABCABC配列で層を積層する場合、O3構造が得られる。これは、繰返し単位において3つのアルカリ金属層があり、各アルカリ金属は八面体環境にあると言い換えられる。このような材料は、八面体配位にあるアルカリ金属イオンによって特徴付けられ、この構造体の代表的な化合物は A_xMO_2 （ $x \leq 1$ ）である。四面体配位のアルカリ金属イオンのABAB配列では、 A_2MO_2 化合物に代表されるT1の構造が得られる。ABBA配列でシートを積層することにより、P2構造が得られ、プリズムの半分が MO_6 八面体のエッジを共有し、残りの半分は面を共有する。代表的な化合物は $\text{A}_{0.7}\text{MO}_2$ である。そして最後に、ABBCCA配列で積層することにより、P3構造型が得られ、全てのプリズムは、1つの MO_6 八面体と1つの面を共有し、隣接するシートの3つの MO_6 八面体と3つのエッジを共有する。 $\text{A}_{0.5}\text{MO}_2$ 化合物はP3構造をとることが分かっている。 A_xMO_2 材料中に存在するアルカリ金属の量は、金属酸化物の全体構造に直接影響することに留意されたい。

30

40

【0005】

更に、Y. J. Shinらは、Solid State Ionics 132（2000）131－141において、層状酸化物 $\text{Na}_x\text{Ni}_{x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{O}_2$ （式中、xは0.6 ≤ x ≤ 1.0の範囲である）の調製と構造特性を報告している。特に、これ

50

らの研究者は、 $0.72 < x \leq 1.0$ の場合、菱面体（O型）が観測され、 $0.6 \leq x \leq 0.72$ の場合、六方格子（P型）が観測され、生成物が約1223 K（約950℃）において固体状態プロセスで作製される場合、O型とP型の両構造が混合物として存在することを明らかにしている。

【0006】

過去10年にわたり、多数の研究者がP2又はO3構造のいずれかを有する単相金属酸化物の電気化学的特性を研究している。例えば、C. Delmasらは、 $P2-Na_xCoO_2$ の相変態及び電気化学挙動を報告しており、例えば、J. Solid State Chem.、2004、177、2790-2802、及びInorg. Chem.、2009、48、9671-9683を参照されたい。更に、Delmasらは、層状O3型物質 Na_xVO_2 、 Na_xCrO_2 、 Na_xMnO_2 及び Na_xFeO_2 は充放電時にNaイオンを取り込むことができ、優れた比容量性能を有しているが、それにもかかわらず、著しい容量低下を生じると報告している。LuとDahnは、J. Electrochem. Soc.、2001、148、A710-715で、Na半電池においてP2-層状酸化物 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ はNaイオンを可逆的に交換できるが、これらの酸化物化合物は、特に2.3~4.5 Vの間でC/100において乏しいサイクル性能を示すことが予想されると示している。

【0007】

更に最近、Kimらは、Adv. Energy Mater.、2011、1、333-336において、単相P2リチウム置換化合物、例えば $Na_{1-x}Li_xNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 内のリチウムの存在は、サイクル中の構造安定性において多少の改善を提供するが、酸化還元活性を有する2価のNiの量が限られる（25%）ために、これらの化合物の可逆容量はなお低すぎることを報告している。180 mAh g⁻¹の理論値により近づくように容量を高める試みは、Kimらにより、The 17th International Meeting on Lithium Batteries June 10-14、2014 Como、Italyで発表された彼らのプレゼンテーションのアブストラクトで報告され、その試みでは、 $Na_{1-x}Li_xNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ($Na/Li=1.0$) が用いられている。この研究の過程で、Kimらは、彼らが仮説を立てている、この材料中のP2及びO3層状相の相互成長の存在が、結晶構造を安定化し、そして可逆容量の改善につながることに言及している。最高容量の結果は $x=0.3$ の化合物であると報告されており、その化合物は、P2の割合が最も高い化合物であることとも一致している。O3積層である $x=0$ の材料は、最低の性能である。Y. Shirley MengとD. H. Leeによる別の最近の論文、Phys. Chem. Chem. Phys.、2013、15、3304では、 $P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ は、優れたサイクリングとハイレート（high rate）性能を示すことが報告されているが、これらの結果は、その材料が4.22 V未満で充電される場合にだけ達成され、4.22 Vより大きい場合には、充電容量はP2からO2への相変態のためサイクリングの間維持されない。

【発明の概要】

【0008】

結論として、上述の研究された金属酸化物は、低い比充電容量又は特に充電電圧の広い範囲にわたる乏しいサイクル安定性のいずれかにより支障を生じ、結果としてNaイオンセルでのこれらの化合物の商業的用途は制限される。

【0009】

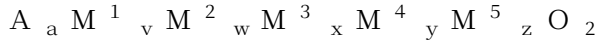
現在の研究者は、サイクリングがほとんど又は全く劣化しないことと共に、優れた比容量性能を発揮することができる特定のドーブされたニッケル酸塩含有組成物を含む新規の電極を開発した。更に、本発明の電極で用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物が、典型的にP2からO2へのそれらの相変態となる電圧条件下でこれらの優れた結果を達成することが見出された。これは、先行技術に記載された電極に使用された化合物に対する大幅な改善である。したがって、本発明は、充電容量の著しい損失なしに複数回再充

電することができる電極を提供するために使用し得る。有利なことに、これらの電極は、電池、特に二次電池、電気化学デバイス、及びエレクトロクロミックデバイスに使用し得る。

【0010】

したがって、本発明は、

一般式



(式中

Aは、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M¹は、酸化状態2+のニッケルであり、

M²は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M³は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、

M⁴は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M⁵は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、

式中、

0.85 ≤ a ≤ 1、好ましくは0.90 ≤ a ≤ 1、更に好ましくは0.95 ≤ a ≤ 1であり、

0 < v < 0.5、好ましくは0 < v ≤ 0.45、理想的には0 < v ≤ 0.333であり、

w及びyの少なくとも一方は、>0であり、

x ≥ 0、好ましくはx > 0であり、

z ≥ 0であり、

式中、a、v、w、x、y及びzは、電気的中性を維持するように選択される)のO3

構造を有する1つ又は複数の成分を含む第1の成分タイプを、

一般式



(式中、

A'は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^{1'}は、酸化状態2+のニッケルであり、

M^{2'}は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^{3'}は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、

M^{4'}は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^{5'}は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、

式中、

0.4 ≤ a' < 1、好ましくは0.5 ≤ a' < 0.85、更に好ましくは0.6 ≤ a' ≤ 0.7であり、

0 < v' < 0.5、好ましくは0 < v' ≤ 0.45、理想的には0 < v' ≤ 0.333であり、

w'及びy'の少なくとも一方は、>0であり、

x' ≥ 0、好ましくはx' > 0であり

z' ≥ 0であり、

式中、a'、v'、w'、x'、y'及びz'は、電気的中性を維持するように選択される)のP2構造を有する1つ又は複数の成分を含む第2の成分タイプと、

一般式



(式中、

A''は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

10

20

30

40

50

$M^{1'}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、
 $M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 式中

$0.4 \leq a' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a' \leq 0.7$ であり、
 $0 < v' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v' \leq 0.333$ であり、

10

w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、
 $x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり、
 $z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプとから選択される 1 つ又は複数の成分タイプと共に、
 含む、ドーピングされたニッケル酸塩含有組成物を含む電極を提供する。

【0011】

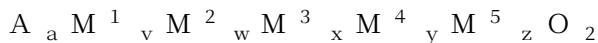
好ましくは、アルカリ金属 A 及び／又は A' 及び／又は A'' は、ナトリウム又はナトリウムを主成分とする混合アルカリ金属のいずれかから選択される。

20

【0012】

好ましい電極は、以下を含むドーピングされたニッケル酸塩含有組成物を含む。

一般式



(式中、

A は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態 2+ のニッケルであり、
 M^2 は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 M^3 は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 M^4 は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 M^5 は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

30

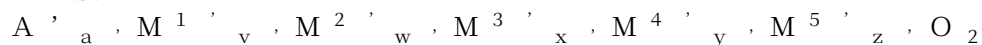
式中、

$0.95 \leq a \leq 1$ であり、
 $0.3 \leq v \leq 0.333$ であり、
 w 及び y の少なくとも一方は、 > 0 であり、
 $x > 0$ 、
 $z \geq 0$ であり、

式中、 a 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z は、電気的中性を維持するように選択される) の O3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 1 の成分タイプ、
 及び、

40

一般式



(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、
 $M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

50

$M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
式中、

$$0.6 < a' < 0.85、$$

$$0.25 < v' \leq 0.333、$$

w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$$x' > 0、$$

$$z \geq 0 \text{ であり、}$$

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプ。

【0013】

好ましい O3 構造を有する第 1 の成分は、

$$Na_{1-\sigma} Ni_{(1-\sigma)/3} Mn_{1-\sigma/3} Mg_{(1/6)-(1/6)\sigma} Ti_{(1/6)+(5/6)\sigma} O_2 \text{ (式中、} 0 \leq \sigma \leq 0.15 \text{ であり、}$$

好ましくは、 $0.001 \leq \sigma \leq 0.05$ である)、

$$Na_{0.95} Ni_{0.3167} Mn_{0.3167} Mg_{0.1583} Ti_{0.2083} O_2、および$$

$$NaNi_{0.33} Mn_{0.33} Mg_{0.167} Ti_{0.167} O_2$$

を含む。

【0014】

好ましい P2 構造を有する第 2 の成分は、

$$Na_{0.67} Ni_{0.33} Mn_{0.67} O_2、$$

$$Na_{0.67} Ni_{0.3} Mn_{0.6} Mg_{0.033} Ti_{0.067} O_2、$$

$$Na_{0.67} Ni_{0.267} Mn_{0.533} Mg_{0.067} Ti_{0.133} O_2、$$

$$Na_{0.67} Ni_{0.25} Mg_{0.083} Mn_{0.667} O_2、$$

$$Na_{0.67} Ni_{0.283} Mn_{0.567} Mg_{0.05} Ti_{0.1} O_2、$$

$$Na_{0.67} Ni_{0.25} Mn_{0.667} Mg_{0.083} O_2$$

を含む。

【0015】

好ましい P3 構造を有する第 3 の成分は、

$$Na_{0.667} Ni_{0.25} Mn_{0.65} Mg_{0.0835} Ti_{0.0165} O_2、$$

$$Na_{0.6} Ni_{0.28} Mn_{0.653} Mg_{0.02} Ti_{0.047} O_2、$$

$$Na_{0.7} Ni_{0.32} Mn_{0.594} Mg_{0.03} Ti_{0.056} O_2、$$

$$Na_{0.667} Ni_{0.25} Mn_{0.5} Mg_{0.0835} Ti_{0.1165} O_2$$

を含むことが好ましい。

【0016】

金属 M^2 及び M^4 は、酸化状態 4+ である同じ金属又は異なる金属であってもよい。更に、 M^2 及び M^4 は、互いに交換可能である。 $M^2 = M^4$ の場合は、O3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 1 の成分タイプは、

$$A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2、$$

又は、

$$A_a M^1_v M^2_{w+y} M^3_x M^5_z O_2、$$

又は、

$$A_a M^1_v M^3_x M^4_{y+w} M^5_z O_2、$$

のいずれかのように表されることができ、

これらの式の形態の全ては同等とみなされるべきである。

【0017】

P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプにおける $M^{2'}$ 及び M^4' についても同様であり、また、P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプにおける $M^{2''}$ 及び M^4'' についても同様である。

【0018】

10

20

30

40

50

好ましくは、本発明の電極に用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物の第1、第2、及び第3の成分タイプの1つにおける成分の少なくとも1つは、選択されたアルカリ金属としてナトリウムのみを含む。

【0019】

また、本発明の更に好ましい電極では、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物中の M^{2+} 、 M^{2+} 及び M^{2+} の各々は、マンガン、チタン及びジルコニウムから選択される酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 M^{3+} 、 M^{3+} 及び M^{3+} の各々は、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛及びコバルトから選択される酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、 M^{4+} 、 M^{4+} 及び M^{4+} の各々は、マンガン、チタン及びジルコニウムから選択される酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 M^{5+} 、 M^{5+} 及び M^{5+} の各々は、アルミニウム、鉄、コバルト、モリブデン、クロム、バナジウム、スカンジウム及びイットリウムから選択される酸化状態+3の1つ又は複数の金属を含む。

10

【0020】

本発明の電極に使用されるドーブされたニッケル酸塩含有組成物中の、第1の成分タイプ(O3)：第2の成分タイプ(P2)：第3の成分タイプ(P3)の間に可能な連続する比があり、これは、第1、第2、及び第3の成分タイプの選択に応じて変動するであろう。実際には、選択される比は、必要な優れた比容量とサイクル性能を提供するために、実験によって見出されたものである。適切な比の例は、

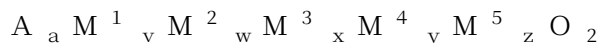
1(O3)：1(P2)：0(P3)、
1(O3)：3(P2)：0(P3)、
3(O3)：1(P2)：0(P3)、
1(O3)：1(P2)：1(P3)

20

を含む。

【0021】

本発明の電極に用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物は、一般式



(式中、

Aは、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態2+のニッケルであり、

30

M^2 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.85 \leq a \leq 1$ 、好ましくは $0.90 \leq a \leq 1$ 、更に好ましくは $0.95 < a \leq 1$ であり、

$0 < v < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < v \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v \leq 0.333$ であり、

w及びyの少なくとも一方は、 > 0 であり、

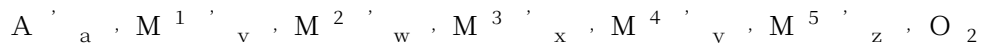
40

$x \geq 0$ 、好ましくは $x > 0$ であり、

$z \geq 0$ であり、

式中、a、v、w、x、y及びzは、電気的中性を維持するように選択される)のO3構造を有する1つ又は複数の成分を含む第1の成分タイプを、

一般式



(式中、

A'は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態2+のニッケルであり、

50

$M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 式中、

$0.4 \leq a' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a' \leq 0.7$ であり、

$0 < v' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v' \leq 0.333$ であり、

w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり

$z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプと、

一般式

$A' a', M^{1'} v', M^{2'} w', M^{3'} x', M^{4'} y', M^{5'} z', O_2$

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、

$M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中

$0.4 \leq a'' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a'' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a'' \leq 0.7$ であり、

$0 < v'' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v'' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v'' \leq 0.333$ であり、

w'' 及び y'' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x'' \geq 0$ 、好ましくは $x'' > 0$ であり、

$z'' \geq 0$ であり、

式中、 a'' 、 v'' 、 w'' 、 x'' 、 y'' 、及び z'' は、電気的中性を維持するように選択される) の P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプとから選択される 1 つ又は複数の成分タイプと共に、

混合することにより調製することができる。

【0022】

上記の方法は、第 1、第 2、第 3 の成分タイプを構成する個々の成分（この場合は個別の化合物である）の物理的混合物を含む、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物を生成する。個別の化合物は、あらゆる簡便な方法、例えば、 $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ での固体状態での方法を用いて調製される。適切な方法はまた、PCT/GB2013/051821、PCT/GB2013/051822、PCT/2013/051808、PCT/GB2013/051824、及び PCT/GB2013/052620 に記載されている。

【0023】

第 1、第 2、及び第 3 の成分タイプの成分を、あらゆる公知の方法を用いて混合することができる。しかし、好ましくは、混合は、例えば、乳棒と乳鉢、マイクロナイザー又はミキサーミルを用いて、固体状態で混合することによって行う。分散剤（低沸点材料など、例えばアセトン）の使用は、この分散剤を少なくとも実質的に合成前に、即ち加熱ステップの前に除去しなければならないが、混合工程を支援するのに有用であることがわかっ

10

20

30

40

50

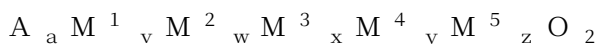
ている。第 1 の成分タイプの成分と、第 2 及び第 3 の成分タイプの一方又は両方の成分とを一緒に、十分に混合することを確実にすることは、特に有利である。電極スラリーを作製する工程の間に、第 1 の成分タイプの成分を、第 2 及び第 3 の成分タイプの一方又は両方の成分と混合することも可能である。

【0024】

別の方法において、本発明の電極に用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物は、第 1 の成分タイプの成分の前駆体物質を、第 2 及び第 3 の成分タイプの第 2 及び第 3 の成分の一方又は両方の前駆体物質と、一緒に反応させることによりそれぞれ直接合成され、第 1、第 2、及び第 3 の成分タイプの成分が化合物中に存在する単一の化合物が得られる。そのような単一の化合物は、上記で定義した P 2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプと上記で定義した P 3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプとの一方又は両方と共に、上記で定義した O 3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 1 の成分タイプでできたその構造内に不連続の領域を含み得る (Such a single compound, may comprise discrete regions within its structure of the first component-type comprising one or more components with an O3 structure as defined above, together with one or both of a second component-type comprising one or more components with a P2 structure as defined above and a third component-type comprising one or more components with a P3 structure as defined above)。所望の組成物のために必要に応じて、第 1、第 2、及び第 3 の成分タイプの 1 つ又は複数を予め作製し、その後、残りの第 1、第 2、及び第 3 の成分タイプの前駆体物質と混合することも可能である。

【0025】

したがって、第 2 の側面において、本発明は、一般式



(式中、

A は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態 2 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態 3 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中

$0.85 \leq a \leq 1$ 、好ましくは $0.90 \leq a \leq 1$ 、更に好ましくは $0.95 < a \leq 1$ であり、

$0 < v < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < v \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v \leq 0.333$ であり、

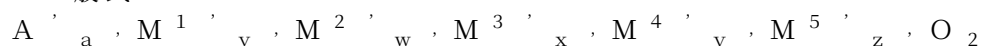
w 及び y の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x \geq 0$ 、好ましくは $x > 0$ であり、

$z \geq 0$ 、

式中、a、v、w、x、y 及び z は、電気的中性を維持するように選択される) の O 3 構造を有する 1 つ又は複数の成分のいずれか、及び/又は、O 3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を調製するための前駆体物質を含む第 1 の成分タイプを、

一般式



(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態 2 + のニッケルであり、

$M^{2'}$ は、酸化状態 4 + の 1 つ又は複数の金属を含み、

10

20

30

40

50

$M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 式中、

$0.4 \leq a' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a' \leq 0.7$ であり、

$0 < v' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v' \leq 0.333$ であり、

w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり

10

$z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分のいずれか、及び／又は、P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を調製するための前駆体物質を含む第 2 の成分タイプと、

一般式

$A' a', M^{1'} v', M^{2'} w', M^{3'} x', M^{4'} y', M^{5'} z', O_2$

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

20

$M^{1'}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、

$M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、 $0.4 \leq a'' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a'' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a'' \leq 0.7$ であり、

$0 < v'' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v'' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v'' \leq 0.333$ であり、

w'' 及び y'' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

30

$x'' \geq 0$ 、好ましくは $x'' > 0$ であり

$z'' \geq 0$ であり、

式中、 a'' 、 v'' 、 w'' 、 x'' 、 y'' 及び z'' は、電気的中性を維持するように選択される) の P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分のいずれか、及び／又は、P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を調製するための前駆体物質を含む第 3 の成分タイプと

から選択される 1 つ又は複数の成分タイプと共に、

化学的及び／又は物理的に混合することを含む、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物を製造するための方法を提供する。

【0026】

40

本発明の電極に用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物は、便宜的には、1 つ又は複数の第 2 及び第 3 の成分タイプと共に、第 1 の成分タイプの加重平均を使用する式によって表される。例えば、O3 化合物を含む第 1 の成分タイプ、例えば $O_3-NaNi_{0.33}Mn_{0.33}Mg_{0.167}Ti_{0.167}O_2$ 、及び P2 化合物を含む第 2 の成分タイプ、例えば $P2-Na_{0.67}Ni_{0.300}Mn_{0.600}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ を有するドーブされたニッケル酸塩含有組成物 (O3 : P2 は 1 : 1 の比である) は、次の加重平均の式 $Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ で表すことができる。

【0027】

ドーブされたニッケル酸塩含有組成物が、化学的混合によって作製される場合、第 1、

50

第2、及び第3の成分タイプの各々の成分の正確な構造は、実際には、O3相、P2相及びP3相の最も熱力学的に安定な構造がどれであるかによって決定され、これは、用いる前駆体物質の比に基づいている可能性が高いことは、注目に値する。したがって、上記の例では、O3相及びP2相は、それぞれ $\text{Na}_{1-\varepsilon}\text{Ni}_{0.33\pm\varepsilon}\text{Mn}_{0.33\pm\varepsilon}\text{Mg}_{0.167\pm\varepsilon}\text{Ti}_{0.167\pm\varepsilon}\text{O}_2$ 及び $\text{Na}_{0.67\pm\varepsilon}\text{Ni}_{0.300\pm\varepsilon}\text{Mn}_{0.600\pm\varepsilon}\text{Mg}_{0.033\pm\varepsilon}\text{Ti}_{0.067\pm\varepsilon}\text{O}_2$ (式中、 ε は未知数を指す)によって表すことができる。

【0028】

第3の側面において、本発明は、P2構造を有する1つ又は複数の成分を含む第2の成分タイプと、P3構造を有する1つ又は複数の成分を含む第3の成分タイプとから選択される1つ又は複数の成分タイプと共に、O3構造を有する1つ又は複数の成分を含む第1の成分タイプを含み、一般式

$$\text{A}^{'''}\text{a}^{'''}\text{M}^1\text{v}^{'''}\text{M}^2\text{w}^{'''}\text{M}^3\text{x}^{'''}\text{M}^4\text{y}^{'''}\text{M}^5\text{z}^{'''}\text{O}_2$$

(式中、

$\text{A}^{'''}$ は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

M^1 は、酸化状態2+のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.4 \leq \text{a}^{'''} < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq \text{a}^{'''} \leq 0.95$ 、更に好ましくは $0.6 \leq \text{a}^{'''} \leq 0.9$ 、及び理想的には $0.7 \leq \text{a}^{'''} \leq 0.9$ であり、

$0 < \text{v}^{'''} < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < \text{v}^{'''} \leq 0.45$ 、理想的には、 $0 < \text{v}^{'''} \leq 0.333$ 、或いは $0.2 \leq \text{v}^{'''} \leq 0.333$ であり、

$\text{w}^{'''}$ 及び $\text{y}^{'''}$ の少なくとも一方は > 0 であり、

$\text{x}^{'''} \geq 0$ 、好ましくは $\text{x}^{'''} > 0$ であり、

$\text{z}^{'''} \geq 0$ であり、

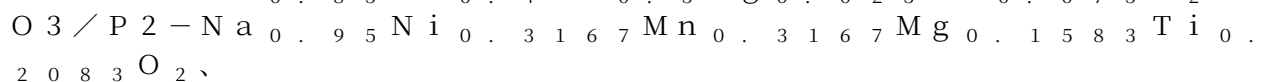
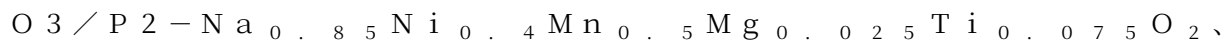
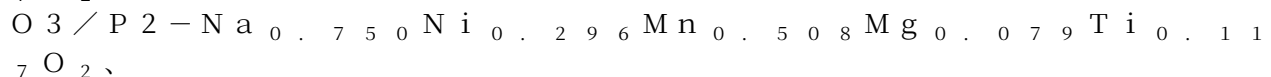
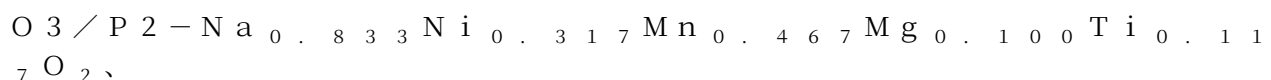
$\text{a}^{'''}$ 、 $\text{v}^{'''}$ 、 $\text{w}^{'''}$ 、 $\text{x}^{'''}$ 、 $\text{y}^{'''}$ 、及び $\text{z}^{'''}$ は、電気的中性を維持するように選択される)で表される加重平均式を有する、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物を含む、電極を提供する。

【0029】

$\text{A}^{'''}$ は、A、 $\text{A}^{''}$ 及び $\text{A}^{''}$ について上記で定義したものと同一である。 M^1 は、 M^1 、 $\text{M}^{1'}$ 及び $\text{M}^{1''}$ について上記で定義したものと同一である。 M^2 は、 M^2 、 $\text{M}^{2'}$ 及び $\text{M}^{2''}$ について上記で定義したものと同一である。 M^3 は、 M^3 、 $\text{M}^{3'}$ 及び $\text{M}^{3''}$ について上記で定義したものと同一である。 M^4 は、 M^4 、 $\text{M}^{4'}$ 及び $\text{M}^{4''}$ について上記で定義したものと同一である。 M^5 は、 M^5 、 $\text{M}^{5'}$ 及び $\text{M}^{5''}$ について上記で定義したものと同一である。

【0030】

本発明の電極に用いられる好ましいドーブされたニッケル酸塩含有組成物は、以下の加重平均式によって表される。



$O_3 / P_2 - Na_{0.8} Ni_{0.2667} Mn_{0.2667} Mg_{0.1333} Ti_{0.3333} O_2$ 、
 $O_3 / P_2 - Na_{0.75} Ni_{0.25} Mn_{0.25} Mg_{0.125} Ti_{0.375} O_2$ 、
 及び
 $O_3 / P_2 - Na_{0.7} Ni_{0.2333} Mn_{0.2333} Mg_{0.1167} Ti_{0.4167} O_2$ 。

【0031】

本発明の電極は、エネルギー貯蔵デバイス、例えば電池、二次電池、電気化学デバイス及びエレクトロクロミックデバイス等において、広く使用され得るナトリウムイオン電池、及び／又はリチウムイオン電池、及び／又はカリウムイオン電池を含む多くの異なる用途に使用するのに適している。好ましくは、本発明の電極は、対向電極及び1つ又は複数の電解質材料と組み合わせて使用してもよい。電解質材料は、あらゆる従来の又は既知の材料であってもよく、及び水性電解質又は非水電解質のいずれかを含んでもよい。

10

【0032】

有利には、本発明の電極はカソード電極である。

【0033】

第4の側面において、本発明は、エネルギー貯蔵デバイス、例えば電池、二次電池、電気化学デバイス及びエレクトロクロミックデバイス等において、上述のドーピングされたニッケル酸塩含有組成物を含む電極の使用を提供する。

【0034】

第5の側面において、本発明は、上述のドーピングされたニッケル酸塩含有組成物を含む電極を含む、エネルギー貯蔵デバイス、例えば電池、二次電池、電気化学デバイス及びエレクトロクロミックデバイス等を提供する。

20

【0035】

第6の側面において、本発明は、
 一般式

$A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2$ 、
 (式中

Aは、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

30

M^1 は、酸化状態2+のニッケルであり、

M^2 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^3 は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、

M^4 は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、

M^5 は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.85 \leq a \leq 1$ 、好ましくは $0.90 \leq a \leq 1$ 、更に好ましくは $0.95 \leq a \leq 1$ であり、

$0 < v < 0.5$ 、好ましくは $0 < v \leq 0.333$ であり、

w 及び y の少なくとも一方は、 > 0 であり、

40

$x \geq 0$ であり、

$z \geq 0$ であり、

式中、 a 、 v 、 w 、 x 、 y 及び z は、電気的中性を維持するように選択される)の O_3 構造を有する1つ又は複数の成分を含む第1の成分タイプと、

一般式

$A'_a M^{1'}_{v'} M^{2'}_{w'} M^{3'}_{x'} M^{4'}_{y'} M^{5'}_{z'} O_2$

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態2+のニッケルであり、

50

$M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 $M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、
 式中、

$0.4 \leq a' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a' \leq 0.7$ であり、

$0 < v' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v' \leq 0.333$ であり、

w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり

$z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される) の P2 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 2 の成分タイプと、

一般式

$A' a', M^{1'} v', M^{2'} w', M^{3'} x', M^{4'} y', M^{5'} z', O_2$ 、

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、

$M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中

$0.4 \leq a'' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a'' < 0.85$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a'' \leq 0.7$ であり、

$0 < v'' < 0.5$ 、好ましくは $0 < v'' \leq 0.45$ 、理想的には $0 < v'' \leq 0.333$ であり、

w'' 及び y'' の少なくとも一方は、 > 0 であり、

$x'' \geq 0$ であり、

$z'' \geq 0$ であり、

式中、 a'' 、 v'' 、 w'' 、 x'' 、 y'' 、及び z'' は、電気的中性を維持するように選択される) の P3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含む第 3 の成分タイプとから選択される 1 つ又は複数の成分タイプを含む、ドーパされたニッケル酸塩含有組成物を提供する。

【0036】

本発明の好ましいドーパされたニッケル酸塩含有組成物において、 x 、 x' 及び x'' の少なくとも 1 つは、 > 0 である。

【0037】

本発明の第 6 の側面によるドーパされたニッケル酸塩含有組成物は、加重平均式

$A' a', M^{1'} v', M^{2'} w', M^{3'} x', M^{4'} y', M^{5'} z', O_2$

(式中、

A' は、ナトリウム、リチウム及びカリウムから選択される 1 つ又は複数のアルカリ金属を含み、

$M^{1'}$ は、酸化状態 2+ のニッケルであり、

$M^{2'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{3'}$ は、酸化状態 2+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

10

20

30

40

50

$M^{4'}$ は、酸化状態 4+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

$M^{5'}$ は、酸化状態 3+ の 1 つ又は複数の金属を含み、

式中、

$0.4 \leq a' < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq a' \leq 0.95$ 、更に好ましくは $0.6 \leq a' \leq 0.9$ 、及び理想的には $0.7 \leq a' \leq 0.9$ であり、

$0 < v' < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < v' \leq 0.45$ 、理想的には、 $0 < v' \leq 0.333$ 、或いは $0.2 \leq v' \leq 0.333$ であり、

w' 及び y' の少なくとも一方は > 0 であり、

$x' \geq 0$ 、好ましくは $x' > 0$ であり、

$z' \geq 0$ であり、

式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される)

で表すことができる。

【0038】

A 、 A' 、 A'' 、 A''' 、 M^1 、 $M^{1'}$ 、 $M^{1''}$ 、 $M^{1'''}$ 、 M^2 、 $M^{2'}$ 、 $M^{2''}$ 、 $M^{2'''}$ 、 M^3 、 $M^{3'}$ 、 $M^{3''}$ 、 $M^{3'''}$ 、 M^4 、 $M^{4'}$ 、 $M^{4''}$ 、 $M^{4'''}$ 、 M^5 、 $M^{5'}$ 、 $M^{5''}$ 、及び $M^{5'''}$ の全ては、本発明の電極に用いられるドーパされたニッケル酸塩含有組成物に関して、上記で定義した通りである。上記の説明から分かるように、本発明の第 6 の側面の組成物は、i) P2 構造及び P3 構造の一方又は両方を有する成分の不連続領域と共に、O3 構造を有する 1 つ又は複数の成分を含有する不連続領域を含む単一化合物、又は、ii) P2 構造及び／又は P3 構造を有する 1 つ又は複数の化合物と共に、O3 構造を有する 1 つ又は複数の化合物を含む物理的混合物、又は、iii) i) と ii) との混合物のいずれかである。

【0039】

本発明の第 6 の側面によるドーパされたニッケル酸塩含有組成物は、エネルギー貯蔵デバイス、例えば電池、二次電池、電気化学デバイス及びエレクトロクロミックデバイス等を使用し得る。このようなエネルギー貯蔵デバイスにおける電極での使用が好ましい。

【0040】

本発明の第 6 の側面による最も好ましいドーパされたニッケル酸塩含有組成物は、
 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ 、
 $O3/P2-Na_{0.750}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 、
 $O3/P2-Na_{0.85}Ni_{0.4}Mn_{0.5}Mg_{0.025}Ti_{0.075}O_2$ 、
 $O3/P2-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 、
 $O3/P2-Na_{0.8}Ni_{0.2667}Mn_{0.2667}Mg_{0.1333}Ti_{0.3333}O_2$ 、
 $O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.25}Mn_{0.25}Mg_{0.125}Ti_{0.375}O_2$ 、
 $O3/P2-Na_{0.7}Ni_{0.2333}Mn_{0.2333}Mg_{0.1167}Ti_{0.4167}O_2$
 から選択される。

【0041】

第 6 の側面によるドーパされたニッケル酸塩含有組成物を、上述の手順に従って調製し得る。

【0042】

ドーパされたニッケル酸塩含有組成物を作製する場合には、イオン交換法を用いて、ナトリウムイオン誘導体を、混合リチウムイオン／ナトリウムイオン材料へ変換することが可能である。

【0043】

NaからLiイオンへの変換を達成する典型的な方法は、

1. ナトリウムイオン材料を、リチウム含有材料、例えば LiNO_3 と混合し、 LiNO_3 の融点(264℃)を超えるまで加熱し、冷却し、洗浄して過剰の LiNO_3 及び副反応生成物を除去するステップ、
2. Naイオン材料を、リチウム塩の水溶液、例えば水中の1Mの LiCl で処理するステップ、及び、
3. Naイオン材料を、リチウム塩の非水溶液、例えば、ヘキサノール、プロパノールなどの1つ又は複数の脂肪族アルコール中の LiBr で処理するステップを含む。

10

【0044】

図面の簡単な説明

ここで、本発明を、以下の図面を参照して説明する。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1A】図1(A)は、例1で用いられる公知の化合物 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (比較材料)のXRDプロファイルである。

【図1B】図1(B)は、ハードカーボン／ $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル(即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g])を示す。

20

【図1C】図1(C)は、プロピレンカーボネート(PC)による0.5M NaClO_4 中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)及び $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、及びセパレータとして用いられるガラスフィルターペーパー(GF/A)を含むフルNaイオンセル(full Na-ion Cell)の、定電流サイクル(CC/CV)を示す。

【図2A】図2(A)は、例2で用いられる化合物 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ (比較材料)のXRDプロファイルである。

【図2B】図2(B)は、ハードカーボン／ $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル(即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g])を示す。

30

【図2C】図2(C)は、0.5M NaClO_4 プロピレンカーボネート(PC)中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)及び $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ 及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル(CC/CV)を示す。

【図3A】図3(A)は、例3で用いられる化合物 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Mn}_{0.533}\text{Mg}_{0.067}\text{Ti}_{0.133}\text{O}_2$ (比較材料)のXRDプロファイルである。

【図3B】図3(B)は、ハードカーボン／ $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Mn}_{0.533}\text{Mg}_{0.067}\text{Ti}_{0.133}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル(即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g])を示す。

40

【図3C】図3(C)は、0.5M NaClO_4 プロピレンカーボネート(PC)中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)及び $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Mn}_{0.533}\text{Mg}_{0.067}\text{Ti}_{0.133}\text{O}_2$ 及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル(CC/CV)を示す。

【図4A】図4(A)は、例4で用いられる化合物 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.667}\text{Mg}_{0.083}\text{O}_2$ (比較材料)のXRDプロファイルである。

50

【図4B】図4(B)は、ハードカーボン／／ $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.667}\text{Mg}_{0.083}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図4C】図4(C)は、0.5M NaClO_4 プロピレンカーボネート(PC)中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)及び $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.667}\text{Mg}_{0.083}\text{O}_2$ 及びGF/Aを含むフル Na イオンセルの、定電流サイクル(CC/CV)を示す。

【図5A】図5(A)は、例5で用いられる化合物 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ （比較材料）のXRDプロファイルである。

【図5B】図5(B)は、ハードカーボン／／ $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図5C】図5(C)は、0.5M NaClO_4 プロピレンカーボネート(PC)中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)及び $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 及びGF/Aを含むフル Na イオンセルの、定電流サイクル(CC/CV)を示す。

【図6A】図6(A)は、例6で使用される材料 $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1563}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ （比較材料）のXRDプロファイルである。

【図6B】図6(B)は、ハードカーボン／／ $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図6C】図6(C)は、0.5M NaClO_4 プロピレンカーボネート(PC)中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)及び $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1563}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 及びGF/Aを含むフル Na イオンセルの、定電流サイクル(CC/CV)を示す。

【図7A】図7(A)は、ハードカーボン／／（75質量% $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 及び25質量% $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ ）セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図7B】図7(B)は、例7で使用されるとおりの、0.5M NaClO_4 プロピレンカーボネート(PC)中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)、及び $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ （75%）と $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1563}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ （25%）の物理的混合物を含む本発明のドーブされたニッケル酸塩含有組成物及びGF/Aを含むフル Na イオンセルの、定電流サイクル特性(CC/CV)を示す。

【図8A】図8(A)は、ハードカーボン／／（50質量% $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 及び50質量% $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ ）セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図8B】図8(B)は、例8で使用されるとおりの、0.5M NaClO_4 プロピレ

10

20

30

40

50

ンカーボネート（PC）中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン（Carbotron P（J）、クレハ）、及び $\text{P}_2\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ （50%）と $\text{O}_3\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1563}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ （50%）の物理的混合物を含む本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル（CC/CV）を示す。

【図9A】図9（A）は、例9で使用されるとおりの加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物のXRDプロファイルである。

【図9B】図9（B）は、ハードカーボン／／混合相 $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図9C】図9（C）は、0.5M NaClO₄プロピレンカーボネート（PC）中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン（Carbotron P（J）、クレハ）、及び加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル（CC/CV）を示す。

【図10A】図10（A）は、例10で使用されるとおりの加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.753}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物のXRDプロファイルである。

【図10B】図10（B）は、ハードカーボン／／混合相 $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.753}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図10C】図10（C）は、0.5M NaClO₄プロピレンカーボネート（PC）中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン（Carbotron P（J）、クレハ）、及び加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル（CC/CV）を示す。

【図11A】図11（A）は、例11で使用されるとおりの加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物のXRDプロファイルである。

【図11B】図11（B）は、ハードカーボン／／混合相 $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。

【図11C】図11（C）は、0.5M NaClO₄プロピレンカーボネート（PC）中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン（Carbotron P（J）、クレハ）、及び加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル特性（CC/CV）を示す。

【図12A】図12（A）は、例12で使用されるとおりの加重平均式： $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ を有する本発明のドーパされたニッケル酸塩含有組成物のXRDプロファイルである。

【図12B】図12（B）は、ハードカーボン／／混合相 $\text{O}_3/\text{P}_2\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ セルの、4回の充電／放電

10

20

30

40

50

サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、Naイオンセル電圧〔V〕対累積カソード比容量〔mAh/g〕）を示す。

【図12C】図12（C）は、0.5M NaClO₄プロピレンカーボネート（PC）中の、30℃、1.0～4.2Vの電圧範囲における、ハードカーボン（Carbon P（J）、クレハ）、及び加重平均式： $O_3/P_2-Na_{0.75}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ を有する本発明のドーブされたニッケル酸塩含有組成物及びGF/Aを含むフルNaイオンセルの、定電流サイクル（CC/CV）を示す。

【図13】図13は、加重平均式 $P_3/P_2-Na_{0.666}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ （試料番号S0842）のX線回折パターンを示す。

【図14】図14は、加重平均式 $P_3/P_2-Na_{0.6667}Ni_{0.2500}Mn_{0.5833}Mg_{0.0833}Ti_{0.0833}O_2$ （試料番号S1430A）のX線回折パターンを示す。

【図15】図15は、加重平均式 $O_3/P_2/P_3-Na_{0.8292}Ni_{0.2886}Mn_{0.4622}Mg_{0.126}Ti_{0.1233}O_2$ （試料番号S1458B）のX線回折パターンを示す。

【図16】図16は、加重平均式 $O_3/P_2/P_3-Na_{0.8188}Ni_{0.2860}Mn_{0.4561}Mg_{0.1234}Ti_{0.1346}O_2$ （試料番号S1459B）のX線回折パターンを示す。

【0046】

詳細な説明

本発明のドーブされたニッケル含有組成物を作製するために、あらゆる簡便な方法を使用することができ、上述のように、1つ又は複数の第1、第2、及び第3の成分タイプの1つ又は複数の既成の成分間の化学反応を用いて、それらを直接調製することができる。或いは、第1、第2、及び第3の成分タイプの1つ又は複数の成分の前駆体を、一緒に反応させることができる。或いは更に、第1、第2、及び第3の成分タイプの1つ又は複数の既成の成分の組み合わせを、1つ又は複数のそれぞれの成分の前駆体と共に、使用しても良い。

【0047】

簡便な化学反応は、以下の一般的な方法を使用し得る。

一般的な方法：

- 1) 出発物質（これらは1つ若しくは複数の第1、第2、及び第3の成分タイプの1つ若しくは複数の成分の前駆体、又はそれらの既製の成分、又は前駆体と既成の成分とのあらゆる組み合わせ）を正確な化学量論比で一緒に十分に混合し、加圧してペレットにする。
- 2) 得られた混合物を、炉内で、例えば、周囲空気、窒素又は不活性雰囲気（例えば、アルゴン）を含む（ガスが流れることができる）適切な雰囲気下で、例えば400℃～1500℃の間の炉温度で、反応生成物が生成されるまで加熱する。
- 3) 生成物を冷却し、任意に粉末に粉砕する。

【0048】

或いは、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物は、第1、第2、及び第3の成分タイプの間の化学反応によらず、上記の第1、第2、及び第3の成分タイプの成分（即ち、既製の成分）を物理的に混合することにより、作製し得る。個々の成分の各々は、上記の一般的な方法を用いて予め作製され、混合することによってステップ2）又はステップ3）から作製されたとおりに直接用いて、本発明の電極に用いられるドーブされたニッケル酸塩含有組成物を生成し得る。

【0049】

以下の表1は、ドーブされたニッケル酸塩含有組成物を調製するために使用される出発物質及び加熱条件をリスト化する。

【0050】

【表 1】

表1

例番号 (試料番号)	ドーパされたニッケル酸塩含有組成物	出発物質	炉条件
1 (X1657)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ (公知の材料)	0.333 Na_2CO_3 0.333 $NiCO_3$ 0.667 MnO_2	900°C、空 気、8 時間
2 (X1659)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ (比較例) 一般式: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, 式中 $x=1/30$ 及び $y=1/15$	0.333 Na_2CO_3 0.300 $NiCO_3$ 0.600 MnO_2 0.033 $Mg(OH)_2$ 0.067 TiO_2	900°C、空 気、8 時間
3 (X1663)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ (比較例) 一般式: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, 式中 $x=1/15$ 及び $y=2/15$	0.333 Na_2CO_3 0.267 $NiCO_3$ 0.533 MnO_2 0.067 $Mg(OH)_2$ 0.133 TiO_2	900°C、空 気、8 時間
4 (X1684)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ (比較例) 一般式: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mg_xMn_{(2/3)}O_2$, 式中 $x=1/12$	0.333 Na_2CO_3 0.250 $NiCO_3$ 0.083 $Mg(OH)_2$ 0.667 MnO_2	900°C、空 気、10 時間
5 (X1713)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ (比較例) 一般式: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, 式中 $x=1/20$ 及び $y=1/10$	0.333 Na_2CO_3 0.283 $NiCO_3$ 0.567 MnO_2 0.050 $Mg(OH)_2$ 0.100 TiO_2	900°C、空 気、10 時間
6 (X1714)	$O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ (比較例) 一般式: $Na_{1-x}Ni_{(1-x)/3}Mn_{(1-x)/3}Mg_{(1/6)-(1/6)x}Ti_{(1/6)+(5/6)x}O_2$, 式中 $x=0.05$	0.475 Na_2CO_3 0.3167 $NiCO_3$ 0.3167 MnO_2 0.1583 $Mg(OH)_2$ 0.2083 TiO_2	900°C、空 気、10 時間
7 (X1713 / X1714)	物理的混合物: P2- $Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 及び O3- $Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ P2:O3 75:25	75 wt. % X1713 25 wt. % X1714	乳棒及び乳鉢を使用し 手で混合

10

20

30

40

8 (X1713 / X1714)	物理的混合物:P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 及び $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ P2:O3 50:50	50 wt. % X1713 50 wt. % X1714	乳棒及び乳 鉢を使用し 手で混合
9 (X1682)	加重平均式:P2/O3- $\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 一般式:1-x $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2 : x$ $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$, 式中 x=0.5	0.4167 Na_2CO_3 0.3167 NiCO_3 0.467 MnO_2 0.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1167 TiO_2	900°C、空 気、10 時間
10 (X1692)	加重平均式: P2/O3- $\text{Na}_{0.750}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 一般式:1-x $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2 : x$ $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, 式中 x=0.75	0.3675 Na_2CO_3 0.295 NiCO_3 0.509 MnO_2 0.079 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.117 TiO_2	900°C、空 気、10 時間
11 (X1696C)	加重平均式: P2/O3- $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 一般式: $\text{Na}_{1-\sigma}\text{Ni}_{(1-\sigma)/3}\text{Mn}_{(1-\sigma)/3}\text{Mg}_{(1/6)-(1/6)\sigma}$ $\text{Ti}_{(1/6)+(5/6)\sigma}\text{O}_2$, 式中 $\sigma=0.05$ 短い保持時間により存在する微量の P2 相	0.475 Na_2CO_3 0.3167 NiCO_3 0.3167 MnO_2 0.1583 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.2083 TiO_2	900°C、空 気、4 分
12 (X1700)	加重平均式:P2/O3- $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 一般式: $1-x \text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2 :$ $x\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, 式中 x=0.75	0.3750 Na_2CO_3 0.2958 NiCO_3 0.5083 MnO_2 0.0792 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1167 TiO_2	900°C、空 気、10 時間
13 (S0842)	加重平均式: P3/P2- $\text{Na}_{0.666}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ 一般式: $\text{Na}_{(2/3)}\text{Ni}_{((1/3)-\alpha)}\text{Mn}_{((2/3)-\beta)}\text{Mg}_{\alpha}\text{Ti}_{\beta}$ O_2	0.333 Na_2CO_3 0.06 ($2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4$ H_2O) 0.6 MnO_2	800°C、空 気、6 時間

10

20

30

40

		0.033 Mg(OH) ₂ 0.067 TiO ₂	
14 (S1430A)	加重平均式: P3/P2- $\text{Na}_{0.6667}\text{Ni}_{0.2500}\text{Mn}_{0.5833}\text{Mg}_{0.0833}\text{Ti}_{0.0833}\text{O}_2$ 一般式: $\text{Na}_{(1-\sigma)}\text{Ni}_{(-1/4\sigma+1/3)}\text{Mn}_{(2/3-1/12\sigma+7/9)}\text{Mg}_{(-1/4\sigma+1/6)}\text{Ti}_{(13/12\sigma-5/18)}\text{O}_2$ 式中 $\sigma=0.3333$	0.3334 Na ₂ CO ₃ 0.0500 2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂ ·4 H ₂ O 0.5833 MnO ₂ 0.0833 Mg(OH) ₂ 0.0833 TiO ₂	800℃、空 気、6 時間
15 (S1458B)	加重平均式:P3/P2/O3- $\text{Na}_{0.8292}\text{Ni}_{0.2886}\text{Mn}_{0.4622}\text{Mg}_{0.126}\text{Ti}_{0.1233}\text{O}_2$ 一般式: 1-x $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2 : x$ $\text{Na}_{0.7083}\text{Ni}_{0.2604}\text{Mn}_{0.6076}\text{Mg}_{0.0937}\text{Ti}_{0.0382}\text{O}_2,$ 式中 x=0.5	0.4146 Na ₂ CO ₃ 0.0577 2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂ ·4 H ₂ O 0.4622 MnO ₂ 0.1260 Mg(OH) ₂ 0.1233 TiO ₂	750℃、空 気、6 時間
16 (S1459B)	加重平均式:P3/P2/O3- $\text{Na}_{0.8188}\text{Ni}_{0.2860}\text{Mn}_{0.4561}\text{Mg}_{0.1234}\text{Ti}_{0.1346}\text{O}_2$ 一般式: 1-x $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2 : x$ $\text{Na}_{0.6875}\text{Ni}_{0.2552}\text{Mn}_{0.5955}\text{Mg}_{0.0885}\text{Ti}_{0.0608}\text{O}_2,$ 式中 x=0.5	0.4094 Na ₂ CO ₃ 0.0572 2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂ ·4 H ₂ O 0.4561 MnO ₂ 0.1234 Mg(OH) ₂ 0.1346 TiO ₂	750℃、空 気、6 時間

10

20

30

【 0 0 5 1 】

X R D を使用する生成物分析

所望の目的のドーピングされたニッケル酸塩含有組成物が調製されたことを確認し、生成物材料の相純度を確定し、及び存在する不純物のタイプを決定するために、S i e m e n s D 5 0 0 0 粉末回折計を用いて、X 線回折法による分析を実施した。この情報から、単位セルの格子定数を決定することが可能である。

40

【 0 0 5 2 】

材料を分析するために使用される一般的な X R D の操作条件は、以下の通りである。

スリットサイズ: 1 mm、1 mm、0. 1 mm

範囲: $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$

X 線波長 = 1. 5418 Å (オングストローム) (C u K α)

速度: 1. 0 秒 / ステップ

増分: 0. 025 °

【 0 0 5 3 】

50

電気化学的結果

目的のドーブされたニッケル酸塩含有組成物を、ハードカーボンアノードを用いたNaイオン試験セルを用いて検査した。セルは、以下の手順を用いて作製し得る。

【0054】

活物質を含有するNaイオン電気化学試験セルは、次のように構成される。

【0055】

ハードカーボンのNaイオンセルを作製する一般的な手順

正極を、活物質、導電性カーボン、バインダ及び溶媒のスラリーを溶媒キャストすることにより作製する。用いる導電性カーボンは、Super P (Timcal)である。PVdFをバインダとして用い、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶媒として使用する。次いで、スラリーをアルミニウム箔上にキャストし、大部分の溶媒が蒸発するまで加熱して、電極フィルムを形成する。次に、電極を、動的真空下、約120℃で乾燥させる。電極フィルムは、重量%で表される以下の成分を含む。活物質 (ドーブされたニッケル酸塩含有組成物) 80%、Super Pカーボン6%、及びPVdFバインダ6%である。

【0056】

負極を、ハードカーボン活物質 (Carbotron P/J、供給元クレハ)、導電性カーボン、バインダ及び溶媒のスラリーを溶媒キャストして調製する。用いる導電性カーボンは、Super P (Timcal)である。PVdFをバインダとして用い、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶媒として使用する。次いで、スラリーをアルミニウム箔上にキャストし、大部分の溶媒が蒸発するまで加熱して、電極フィルムを形成する。次に、電極を、動的真空下、約120℃で更に乾燥させる。電極フィルムは、重量%で表される以下の成分を含む。活物質89%、Super Pカーボン2%、及びPVdFバインダ9%である。

【0057】

セル試験

定電流サイクル法を用いて、以下のようセルを試験する。

【0058】

セルは、予め設定された電圧制限値内で、所定の電流密度で充放電させる。Maccor Inc. (Tulsa、OK、USA) 製の市販の電池充放電器が用いられる。充電中に、アルカリイオンがカソード活物質から抽出される。放電中に、アルカリイオンは、カソード活物質中に再挿入される。

【0059】

結果の考察

【0060】

例1: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$

図1 (A) は、既知材料 $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ (試料番号X1657) のX線回折パターンを示す。パターンは、この材料が層状P2型構造に一致することを示している。

【0061】

図1 (B) ~ (C) に関して:

図1 (B) ~ (C) に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbotron P (J)) のアノード材料と結合されたNaイオンセル (セル#311044) の $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられる電解質は、プロピレンカーボネート中の0.5M NaClO₄ 溶液であった。定電流データは、1.00~4.20Vの電圧制限値の間において、約0.125mA/cm²の電流密度で収集された。Naイオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の10%に低下するまで、セルを4.2Vで定電圧保持した。試験は30℃で実施された。

【0062】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンは、ハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0063】

図1(B)は、ハードカーボン／／ $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ セルの最初の4回の充電／放電サイクルのセルの電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが大きく、このカソード材料中の Na イオンの抽出挿入反応の比較的乏しい動力学的可逆性を示すことを実証している。

10

【0064】

図1(C)は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン／／ $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ セルについて、放電カソード比容量[mAh/g]とサイクル数との関係）を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約127mAh/gである。20サイクルでは、カソードの放電比容量は約61mAh/gである。これは、20サイクル終了時に約52%の、又はサイクル毎に平均2.6%の容量低下を示している。被試験カソード材料は、比較的乏しい容量保持挙動を明確に実証している。

【0065】

例2： $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$

図2(A)は、 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ （試料番号X1659）のX線回折パターンを示す。パターンは、この試料が層状P2型構造に一致することを示している。

20

【0066】

図2(B)～(C)に関して：

図2(B)～(C)に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン(Carbon P(J))のアノード材料と結合された Na イオンセル（セル#311051）の $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いる電解質は、プロピレンカーボネート(PC)中の0.5M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、1.00～4.20Vの電圧制限値の間において、約0.2mA/cm²の電流密度で収集した。 Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の10%に低下するまで、セルを4.2Vで定電圧保持した。試験は30℃で実施した。

30

【0067】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンは、ハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0068】

図2(B)は、ハードカーボン／／ $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ セルの最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、 Na イオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、 Na イオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示すことを実証している。更に、充電／放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

40

【0069】

図2(C)は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン／／ $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ セルについてのカソードの放電比容量[mAh/g]とサイクル数との関係）を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約117mAh/gである。30サイクルでは、カソードの放

50

電比容量は、約 106 mAh/g である。これは、30 サイクル終了時に約 9.4 % の、又はサイクル毎に平均 0.3 % の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量の保持挙動を明確に実証している。

【0070】

例 3 : $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Mn}_{0.533}\text{Mg}_{0.067}\text{Ti}_{0.133}\text{O}_2$

図 3 (A) は、 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Mn}_{0.533}\text{Mg}_{0.067}\text{Ti}_{0.133}\text{O}_2$ (試料番号 X1663) の X 線回折パターンを示す。パターンは、この試料が層状 P2 型構造に一致することを示している。

【0071】

図 3 (B) ~ (C) に関して：

図 3 (B) ~ (C) に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbon P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル (セル # 311058) の $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Ti}_{0.133}\text{Mg}_{0.067}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられる電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5 M NaClO_4 (PC) 溶液であった。定電流データは、1.00 ~ 4.20 V の電圧制限値の間において、約 0.2 mA/cm^2 の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の 10 % に低下するまで、セルを 4.2 V で定電圧保持した。試験は 30 °C で実施された。

【0072】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンは、ハードカーボンから抽出され、カソードの活物質中に再挿入される。

【0073】

図 3 (B) は、ハードカーボン // $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Ti}_{0.133}\text{Mg}_{0.067}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ セルの最初の 4 回の充電 / 放電サイクルのセル電圧プロファイル (即ち Na イオンセル電圧 [V] 対累積カソード比容量 [mAh/g]) を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス (即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差) のレベルが小さく、Na イオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示すことを実証している。更に、充電 / 放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0074】

図 3 (C) は、定電流サイクル寿命プロファイル (即ち、ハードカーボン // $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.267}\text{Ti}_{0.133}\text{Mg}_{0.067}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ セルについてのカソードの放電比容量 [mAh/g] とサイクル数との関係) を示す。1 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 105 mAh/g である。30 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 101 mAh/g である。これは、30 サイクル終了時に約 3.8 % の、又はサイクル毎に平均 0.13 % の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量の保持挙動を明確に実証している。

【0075】

例 4 : $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.083}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$

図 4 (A) は、 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.083}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$ (試料番号 X1684) の X 線回折パターンを示す。パターンは、この試料が層状 P2 型構造に一致することを示している。

【0076】

図 4 (B) ~ (C) に関して：

図 4 (B) ~ (C) に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbon P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル (セル # 312020) の $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.083}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$ カソード活物質

10

20

30

40

50

の定電流サイクルデータから導出される。用いられる電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5 M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、 $1.00 \sim 4.20 \text{ V}$ の電圧制限値の間において、約 0.125 mA/cm^2 の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の 10% に低下するまで、セルを 4.2 V で定電圧保持した。試験は 30°C で実施された。

【0077】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンは、ハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

10

【0078】

図4(B)は、ハードカーボン// $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.083}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$ セルの最初の4回の充電/放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち Na イオンセル電圧 [V] 対累積カソード比容量 [mAh/g]）を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、Na イオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示すことを実証している。更に、充電/放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0079】

図4(C)は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン// $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.083}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$ セルについてのカソードの放電比容量 [mAh/g] とサイクル数との関係）を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 96 mAh/g である。30サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 95 mAh/g である。これは、30サイクル終了時に約 1.0% の、又はサイクル毎に平均 0.03% の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量の保持挙動を明確に示している。

20

【0080】

例5： $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$

図5(A)は、 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ （試料番号 X1713）のX線回折パターンを示す。パターンは、この試料が層状 P2 型構造に一致することを示している。

30

【0081】

図5(B)～(C)に関して：

図5(B)～(C)に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbon P(J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル（セル # 401018）の $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられる電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5 M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、 $1.00 \sim 4.20 \text{ V}$ の電圧制限値の間において、約 0.125 mA/cm^2 の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の 10% に低下するまで、セルを 4.2 V で定電圧保持した。試験は 30°C で実施された。

40

【0082】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンは、ハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0083】

図5(B)は、ハードカーボン// $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ セルの最初の4回の充電/放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち Na イオンセル電圧 [V] 対累積カソード比容量 [mAh/g]）を示す。

50

これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、Naイオンの抽出挿入反応の優れた動力的可逆性を示すことを実証している。更に、充電／放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0084】

図5（C）は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン／／P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O₂セルについてのカソードの放電比容量[mAh/g]とサイクル数との関係）を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約97mAh/gである。30サイクルでは、カソードの放電比容量は、約92mAh/gである。これは、30サイクル終了時に約5.2%の、又はサイクル毎に平均0.17%の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量の保持挙動を明確に実証している。

10

【0085】

例6：O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O₂

図6（A）は、既知材料であるNa_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O₂（試料番号X1714）のX線回折パターンを示す。パターンは、この試料が層状O3型構造に一致することを示している。

【0086】

図6（B）～（C）に関して：

20

図6（B）～（C）に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン（Carbon P（J））のアノード材料と結合されたNaイオンセル（セル#401020）のO3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O₂カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられる電解質は、プロピレンカーボネート中の0.5M NaClO₄溶液であった。定電流データは、1.00～4.20Vの電圧制限値の間において、約0.125mA/cm²の電流密度で収集された。Naイオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の10%に低下するまで、セルを4.2Vで定電圧保持した。試験は30℃で実施された。

【0087】

30

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンは、ハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0088】

図6（B）は、ハードカーボン／／O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O₂セルの最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ちNaイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、Naイオンの抽出挿入反応の優れた動力的可逆性を示している。更に、充電／放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

40

【0089】

図6（C）は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン／／O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O₂セルについてのカソードの放電比容量[mAh/g]とサイクル数との関係）を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約145mAh/gである。15サイクルでは、カソードの放電比容量は、約134mAh/gである。これは、15サイクル終了時に約7.6%の、又はサイクル毎に平均0.51%の容量低下を示している。被試験カソード材料は妥当な容量保持挙動を実証している。

【0090】

50

例 7 : 75 質量% $\text{P}2-\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 及び 25 質量% $\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$

図 7 (A) ~ (B) に関して :

図 7 (A) ~ (B) に示すデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbotr on P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル (セル # 401021) の物理的に混合された (75 質量% $\text{P}2-\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 及び 25 質量% $\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$) を含む活性カソードの定電流サイ

クルデータから導出される。用いられた電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5 M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、1.00 ~ 4.20 V の電圧制限値の間において、約 0.125 mA/cm² の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の 10 % に低下するまで、セルを 4.2 V で定電圧保持した。試験は 30 °C で実施された。

【0091】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンはハードカーボンから抽出され、カソードの活物質中に再挿入される。

【0092】

図 7 (A) は、ハードカーボン// (75 質量% $\text{P}2-\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 及び 25 質量% $\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$) セルの最初の 4 回の充電/放電サイクルの、セル電圧プロファイル (即ち、Na イオンセル電圧 [V] 対累積カソード比容量 [mAh/g]) を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス (即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差) のレベルが小さく、Na イオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示している。更に、充電/放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0093】

図 7 (B) は、定電流サイクル寿命プロファイル (即ち、ハードカーボン// (75 質量% $\text{P}2-\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 及び 25 質量% $\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$) についてのカソード放電比容量 [mAh/g] とサイクル数との関係) を示す。1 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 113 mAh/g である。15 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 110 mAh/g である。これは、30 サイクル終了時に約 2.7 % の、又はサイクル毎に平均 0.09 % の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量保持挙動を明確に実証している。

【0094】

例 8 : 50 質量% $\text{P}2-\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 及び 50 質量% $\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$

図 8 (A) ~ (B) に関して :

図 8 (A) ~ (B) に示すデータは、カソード材料が、ハードカーボン (Carbotr on P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル (セル # 401023) の物理的に混合された (50 質量% $\text{P}2-\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 及び 50 質量% $\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$) を含む活性カソードの定電流サイクルデータから導出される。用いられた電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5 M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、1.00 ~ 4.20 V の電圧制限値の間において、約 0.125 mA/cm² の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全

に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の10%に低下するまで、セルを4.2Vで定電圧保持した。試験は30℃で実施された。

【0095】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンはハードカーボンから抽出され、カソードの活物質中に再挿入される。

【0096】

図8(A)は、ハードカーボン／／(50質量% $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 及び50質量% $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$)セルの最初の4回の充電／放電サイクルの、セル電圧プロファイル(即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g])を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス(即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差)のレベルが小さく、Naイオンの抽出挿入反応の優れた動力的可逆性を示している。更に、充電／放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0097】

図8(B)は、定電流サイクル寿命プロファイル(即ち、ハードカーボン／／(50質量% $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 及び50質量% $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$)についてのカソード放電比容量[mAh/g]とサイクル数との関係)を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約123mAh/gである。15サイクルでは、カソードの放電比容量は、約118mAh/gである。これは、30サイクル終了時に約4.1%の、又はサイクル毎に平均0.14%の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量保持挙動を明確に実証している。

【0098】

例9: $P2/O3-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$

図9(A)は、加重平均式 $Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ (試料番号X1682)のX線回折パターンを示す。パターンは、P2型及びO3型構造の両方の存在を示している。

【0099】

図9(B)～(C)に関して:

図9(B)～(C)に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン(Carbon P(J))のアノード材料と結合されたNaイオンセル(セル#312017)の混合相 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられた電解質は、プロピレンカーボネート中の0.5M $NaClO_4$ 溶液であった。定電流データは、1.00～4.20Vの電圧制限値の間において、約0.125mA/cm²の電流密度で収集された。Naイオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の10%に低下するまで、セルを4.2Vで定電圧保持した。試験は30℃で実施された。

【0100】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンはハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0101】

図9(B)はハードカーボン／／混合相 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ セルの、最初の4回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル(即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[m

A h / g]) を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、Na イオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示している。更に、充電／放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0102】

図9 (C) は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン／／混合相 O₃ / P₂ - Na_{0.833} Ni_{0.317} Mn_{0.467} Mg_{0.100} Ti_{0.117} O₂ セルの、カソードの放電比容量 [mA h / g] とサイクル数との関係）を示す。1 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 124 mA h / g である。30 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 127 mA h / g である。カソードの比容量は最初の 30 サイクル終了時で約 2.4 % 改善された。被試験カソード材料は、顕著な容量保持挙動を明確に実証している。

10

【0103】

例 10 : P₂ / O₃ - Na_{0.750} Ni_{0.296} Mn_{0.509} Mg_{0.079} Ti_{0.117} O₂

図10 (A) は、加重平均式 Na_{0.750} Ni_{0.296} Mn_{0.509} Mg_{0.079} Ti_{0.117} O₂（試料番号 X1692）の X 線回折パターンを示す。パターンは、P₂ 型及び O₃ 型構造の両方の存在を示している。

【0104】

図10 (B) ~ (C) に関して：

20

図10 (B) ~ (C) に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbon P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル（セル # 401003）の混合相 O₃ / P₂ - Na_{0.753} Ni_{0.296} Mn_{0.509} Mg_{0.079} Ti_{0.117} O₂ カソードの活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられた電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5 M NaClO₄ 溶液であった。定電流データは、1.00 ~ 4.20 V の電圧制限値の間において、約 0.125 mA / cm² の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の 10 % に低下するまで、セルを 4.2 V で定電圧保持した。試験は 30 °C で実施された。

【0105】

30

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンはハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0106】

図10 (B) はハードカーボン／／混合相 O₃ / P₂ - Na_{0.753} Ni_{0.296} Mn_{0.509} Mg_{0.079} Ti_{0.117} O₂ セルの、最初の 4 回の充電／放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、Na イオンセル電圧 [V] 対累積カソード比容量 [mA h / g]）を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、Na イオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示している。更に、充電／放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

40

【0107】

図10 (C) は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン／／混合相 O₃ / P₂ - Na_{0.753} Ni_{0.296} Mn_{0.509} Mg_{0.079} Ti_{0.117} O₂ セルの、カソードの放電比容量 [mA h / g] とサイクル数との関係）を示す。1 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 103 mA h / g である。30 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 104 mA h / g である。カソードの比容量は最初の 30 サイクル終了時で約 1 % 改善された。被試験カソード材料は、顕著な容量保持挙動を明確に実証している。

【0108】

50

例 11 : $\text{P}2/\text{O}3-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$

図 11 (A) は、加重平均式 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ (試料番号 X1696C) の X 線回折パターンを示す。パターンは、P2 型及び O3 型構造の両方の存在を示している。

【0109】

図 11 (B) ~ (C) に関して：

図 11 (B) ~ (C) に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbon P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル (セル # 401003) の混合相 $\text{O}3/\text{P}2-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられた電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、1.00~4.20V の電圧制限値の間において、約 0.125mA/cm² の電流密度で収集された。Na イオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の 10% に低下するまで、セルを 4.2V で定電圧保持した。試験は 30℃ で実施された。

【0110】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンはハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0111】

図 11 (B) はハードカーボン//混合相 $\text{O}3/\text{P}2-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ セルの、最初の 4 回の充電/放電サイクルのセル電圧プロファイル (即ち、Na イオンセル電圧 [V] 対累積カソード比容量 [mAh/g]) を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス (即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差) のレベルが小さく、Na イオンの抽出挿入反応の優れた動学的可逆性を示している。更に、充電/放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0112】

図 11 (C) は、定電流サイクル寿命プロファイル (即ち、ハードカーボン//混合相 $\text{O}3/\text{P}2-\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ セルの、カソードの放電比容量 [mAh/g] とサイクル数との関係) を示す。1 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 134mAh/g である。30 サイクルでは、カソードの放電比容量は、約 129mAh/g である。これは、30 サイクル終了時では約 3.7% の、又はサイクル毎に平均 0.12% の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量保持挙動を明確に実証している。

【0113】

例 12 : $\text{P}2/\text{O}3-\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$

図 12 (A) は、加重平均式 $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ (試料番号 X1700) の X 線回折パターンを示す。パターンは、P2 型及び O3 型構造の両方の存在を示している。

【0114】

図 12 (B) ~ (C) に関して：

図 12 (B) ~ (C) に示されるデータは、カソード材料がハードカーボン (Carbon P (J)) のアノード材料と結合された Na イオンセル (セル # 401014) の混合相 $\text{O}3/\text{P}2-\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ カソード活物質の定電流サイクルデータから導出される。用いられた電解質は、プロピレンカーボネート中の 0.5M NaClO_4 溶液であった。定電流データは、1.00~4.20V の電圧制限値の間において、約 1.00mA/cm² の電流

密度で収集された。Naイオンセルを完全に充電することを確実にするために、定電流充電工程の終点において、電流密度が定電流値の10%に低下するまで、セルを4.2Vで定電圧保持した。試験は30℃で実施された。

【0115】

セルの充電工程の間、ナトリウムイオンはカソード活物質から抽出され、ハードカーボンアノード中へ挿入される。続く放電工程の間、ナトリウムイオンはハードカーボンから抽出され、カソード活物質中に再挿入される。

【0116】

図12(B)はハードカーボン//混合相O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O₂セルの、4回の充電/放電サイクルのセル電圧プロファイル（即ち、Naイオンセル電圧[V]対累積カソード比容量[mAh/g]）を示す。これらのデータは、電圧ヒステリシス（即ち、充電プロセスと放電プロセスの間の電圧差）のレベルが小さく、Naイオンの抽出挿入反応の優れた動力学的可逆性を示している。更に、充電/放電電圧プロファイルの概して対称的な性質は、抽出挿入反応の優れた可逆性を確認する。

【0117】

図12(C)は、定電流サイクル寿命プロファイル（即ち、ハードカーボン//混合相O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O₂セルの、カソードの放電比容量[mAh/g]とサイクル数との関係）を示す。1サイクルでは、カソードの放電比容量は、約103mAh/gである。200サイクルでは、カソードの放電比容量は、約93mAh/gである。これは、200サイクル終了時では約9.7%の、又はサイクル毎に平均0.05%の容量低下を示している。被試験カソード材料は、優れた容量保持挙動を明確に実証している。

【0118】

例13：P3/P2-Na_{0.666}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O₂

図13は、加重平均式Na_{0.666}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O₂（試料番号S0842）のX線回折パターンを示す。パターンは、P3型及びP2型構造の両方の存在を示している。

【0119】

例14：P3/P2-Na_{0.6667}Ni_{0.2500}Mn_{0.5833}Mg_{0.0833}Ti_{0.0833}O₂

図14は、加重平均式Na_{0.6667}Ni_{0.2500}Mn_{0.5833}Mg_{0.0833}Ti_{0.0833}O₂（試料番号S1430A）のX線回折パターンを示す。パターンは、P3型及びP2型構造の両方の存在を示している。

【0120】

例15：P3/P2/O3-Na_{0.8292}Ni_{0.2886}Mn_{0.4622}Mg_{0.126}Ti_{0.1233}O₂

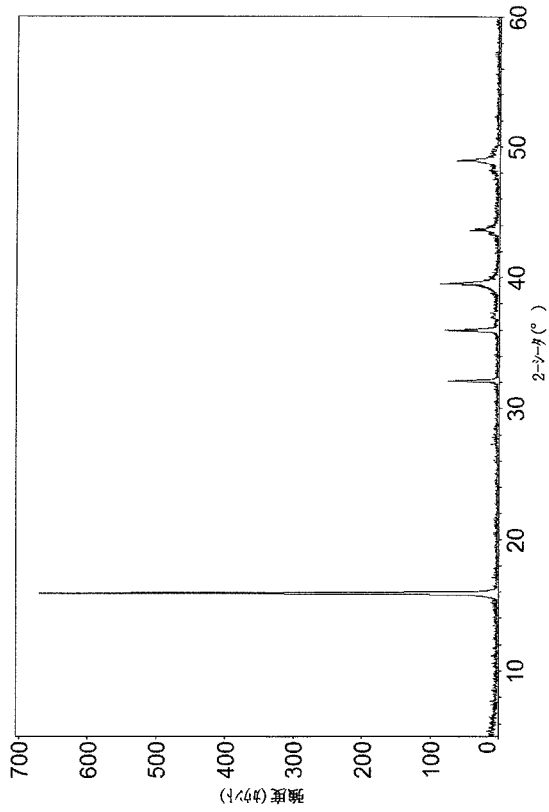
図15は、加重平均式Na_{0.8292}Ni_{0.2886}Mn_{0.4622}Mg_{0.126}Ti_{0.1233}O₂（試料番号S1458B）のX線回折パターンを示す。パターンは、P3型、P2型、及びO3型構造の存在を示している。

【0121】

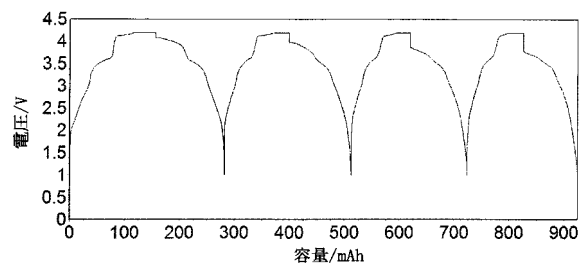
例16：P3/P2/O3-Na_{0.8188}Ni_{0.2860}Mn_{0.4561}Mg_{0.1234}Ti_{0.1346}O₂

図16は、加重平均式Na_{0.8188}Ni_{0.2860}Mn_{0.4561}Mg_{0.1234}Ti_{0.1346}O₂（試料番号S1459B）のX線回折パターンを示す。パターンは、P3型、P2型、及びO3型構造の存在を示している。

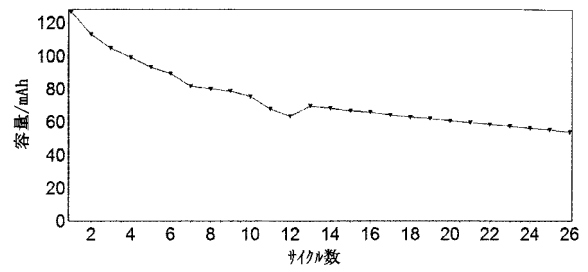
【図 1 A】



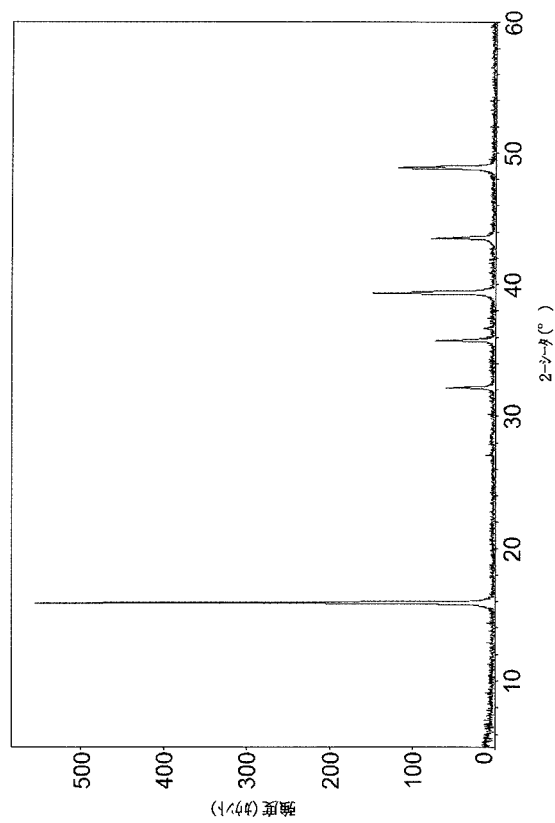
【図 1 B】



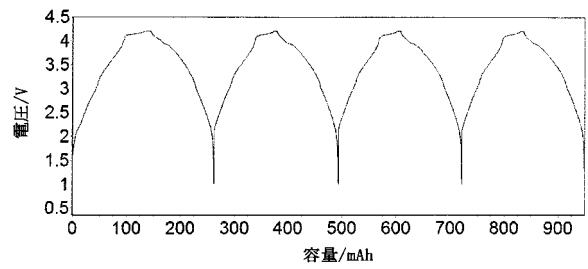
【図 1 C】



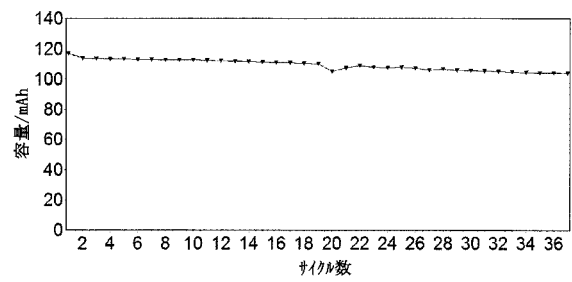
【図 2 A】



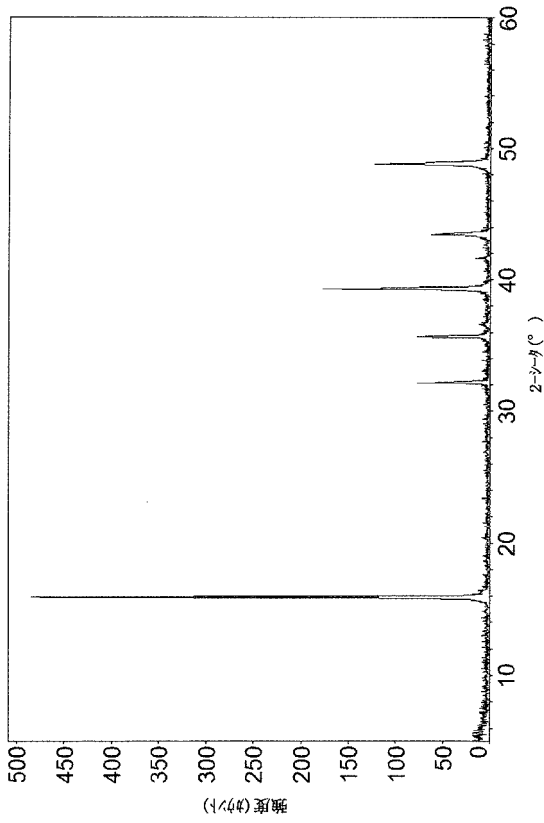
【図 2 B】



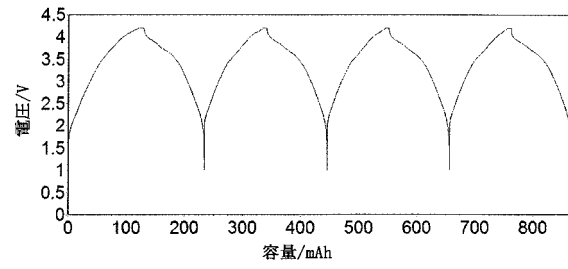
【図 2 C】



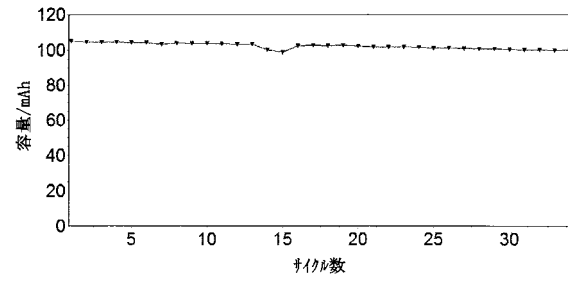
【図 3 A】



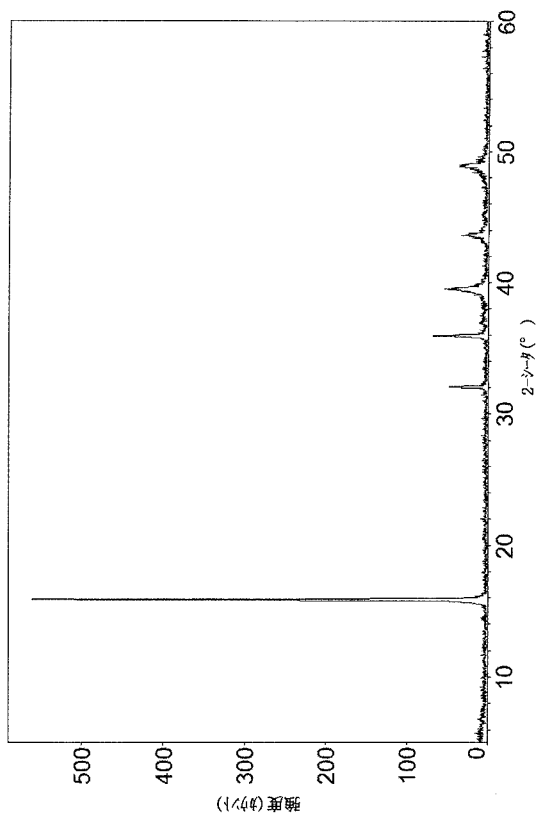
【図 3 B】



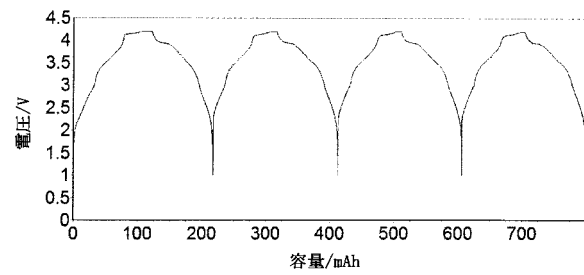
【図 3 C】



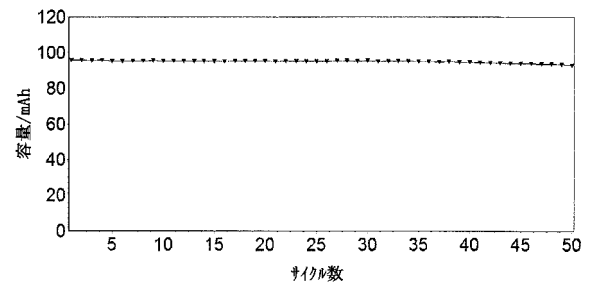
【図 4 A】



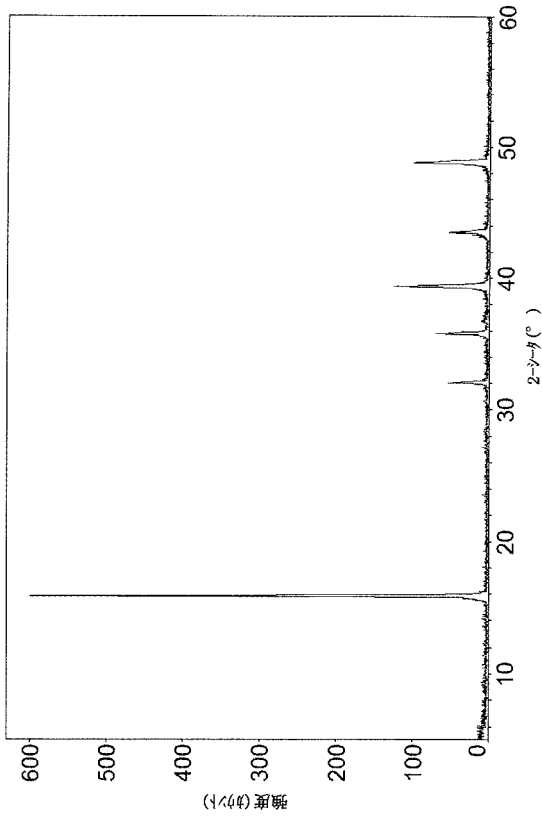
【図 4 B】



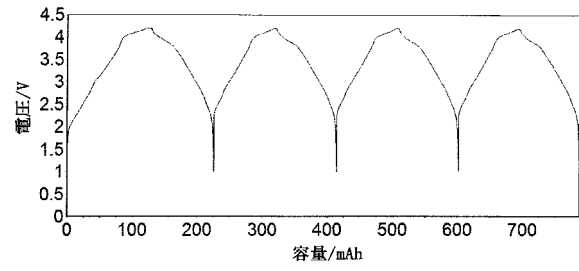
【図 4 C】



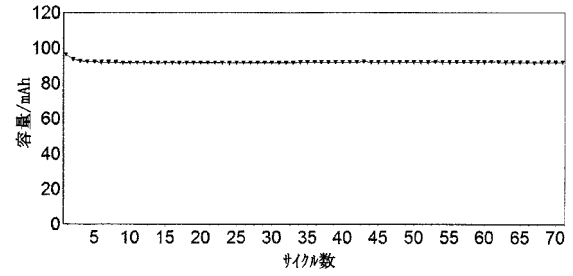
【図 5 A】



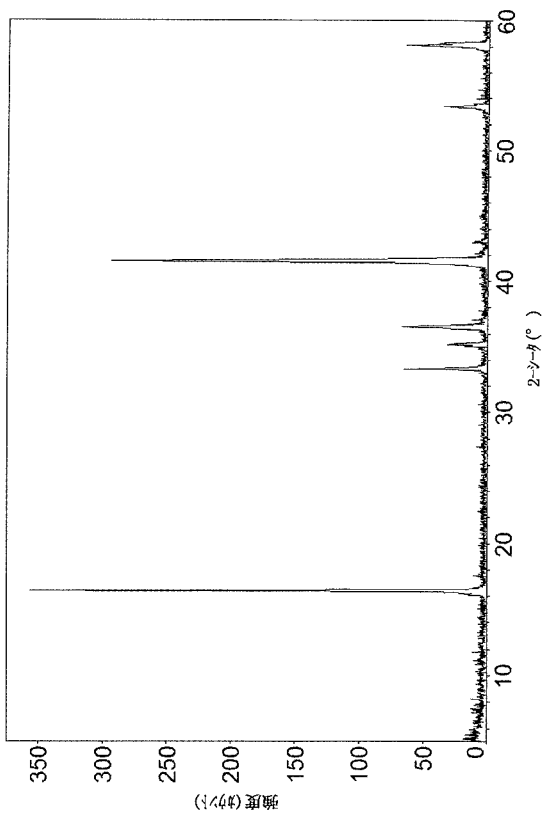
【図 5 B】



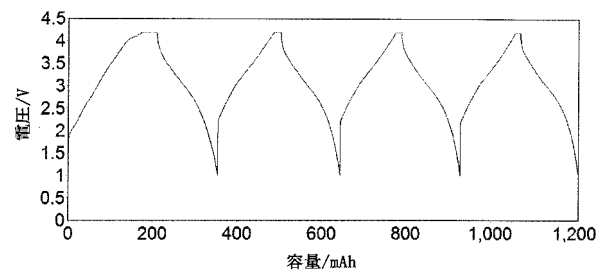
【図 5 C】



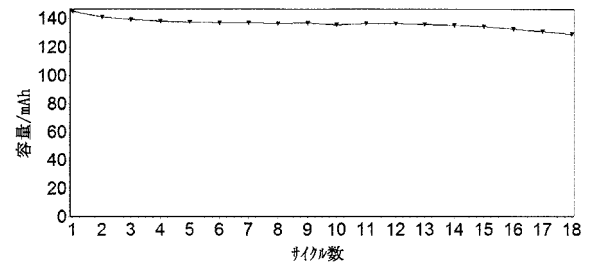
【図 6 A】



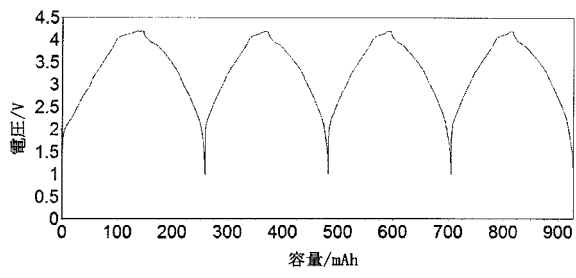
【図 6 B】



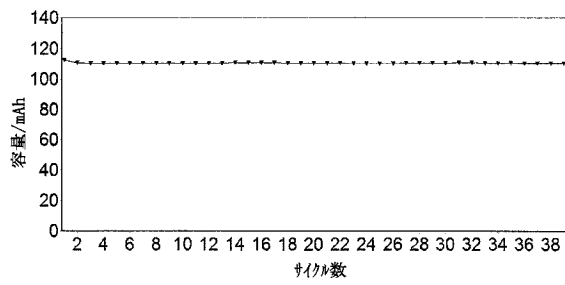
【図 6 C】



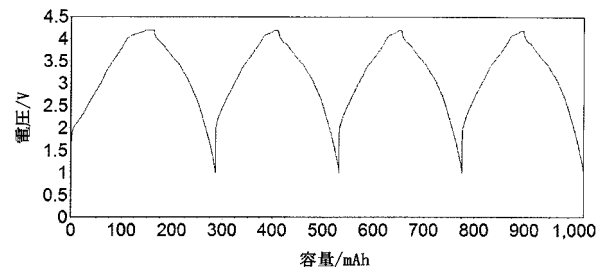
【図 7 A】



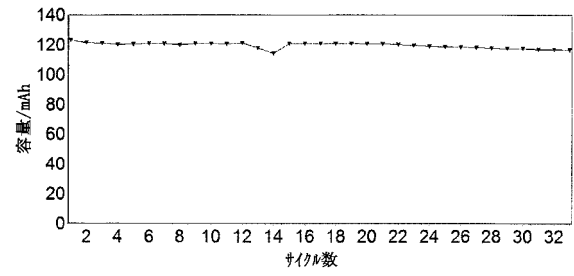
【図 7 B】



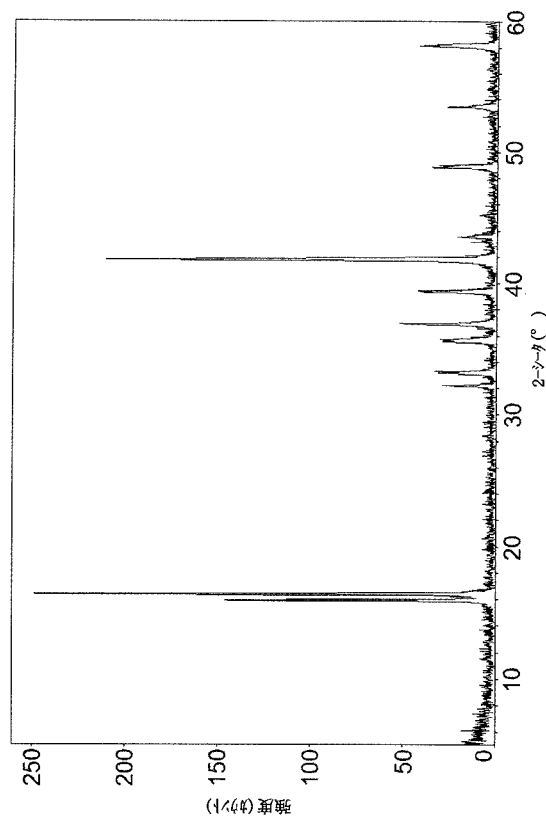
【図 8 A】



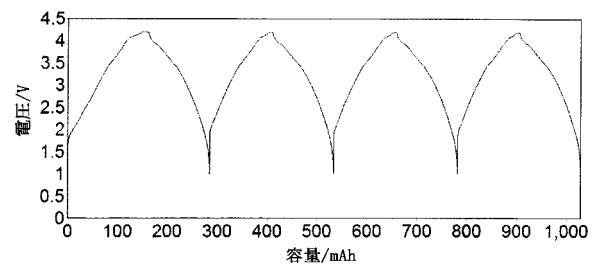
【図 8 B】



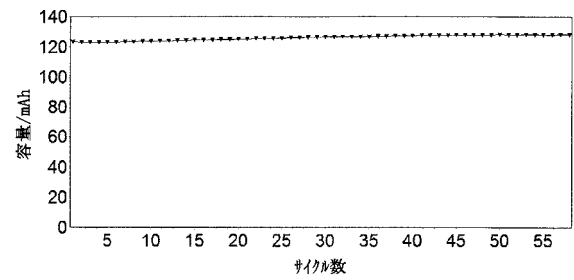
【図 9 A】



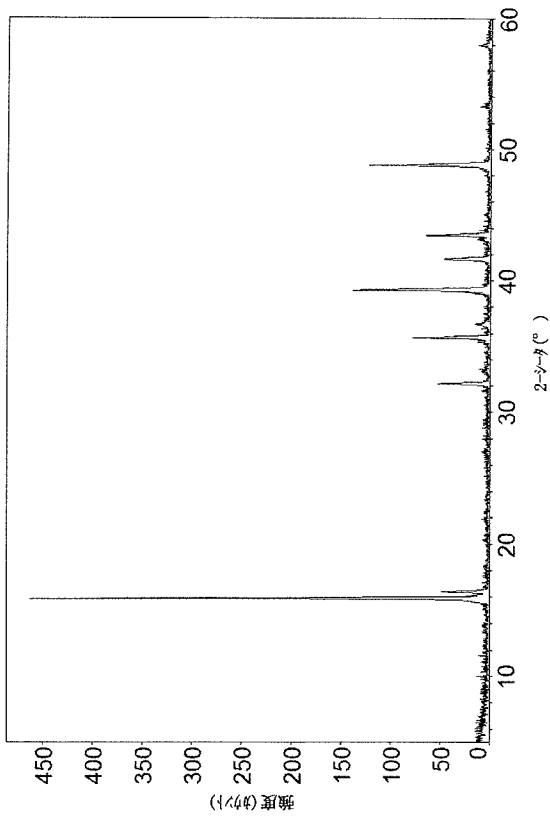
【図 9 B】



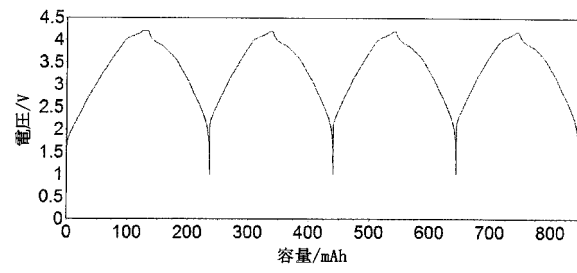
【図 9 C】



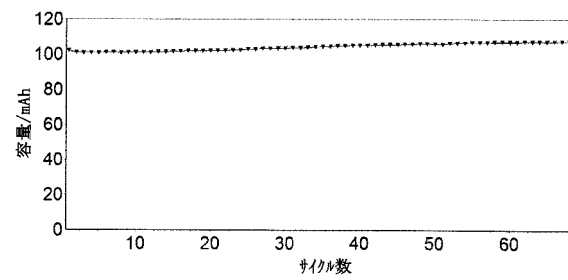
【図 10 A】



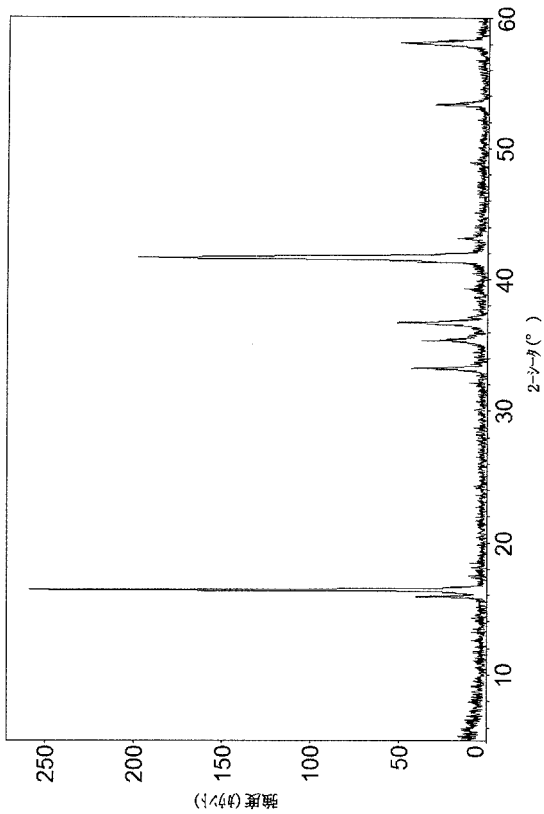
【図 10 B】



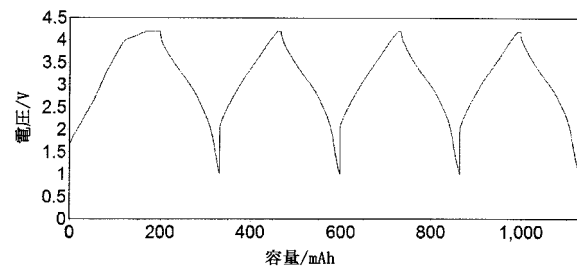
【図 10 C】



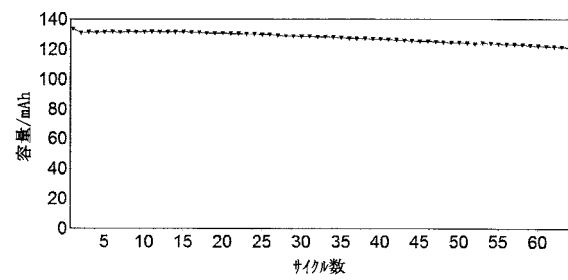
【図 11 A】



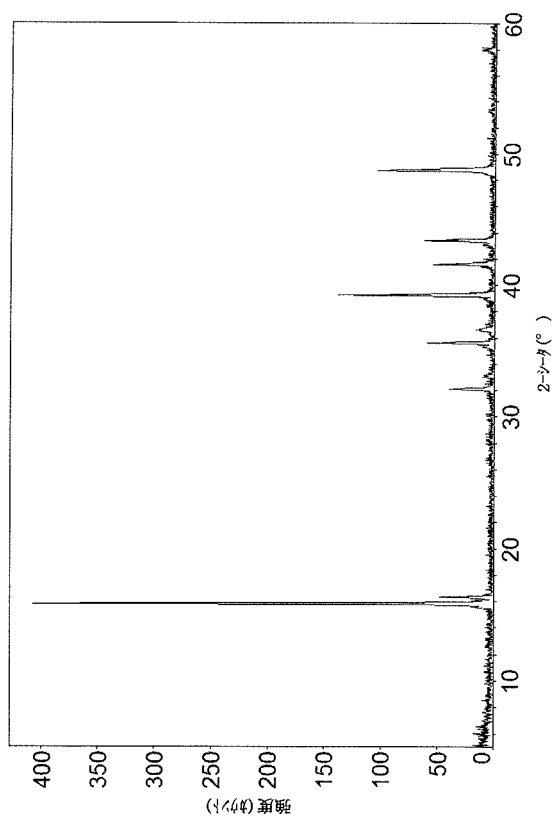
【図 11 B】



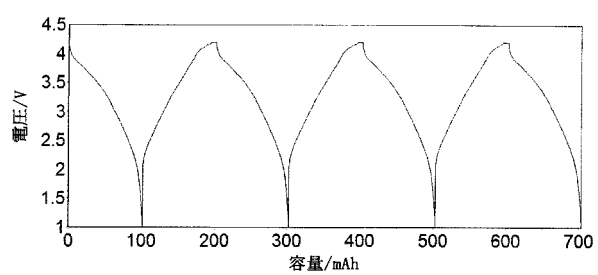
【図 11 C】



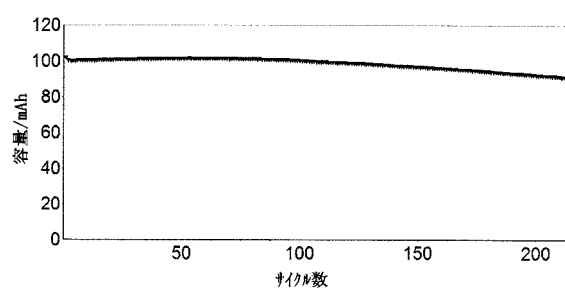
【図 1 2 A】



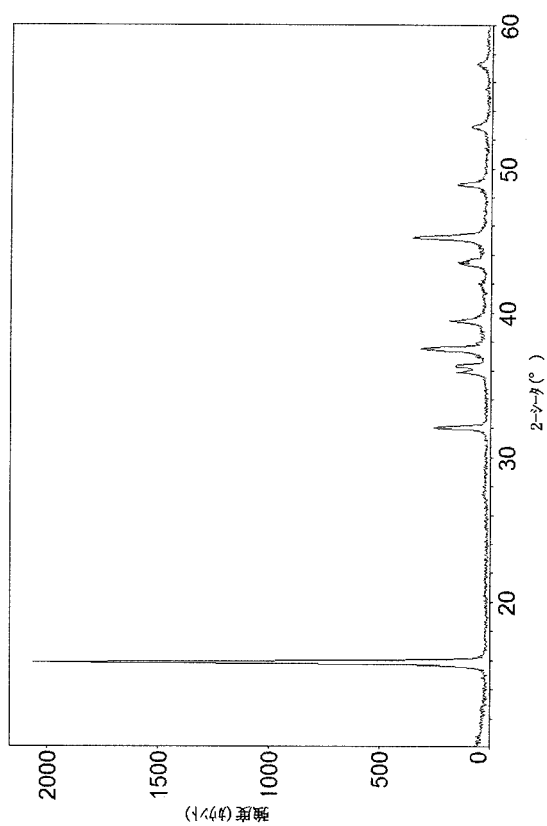
【図 1 2 B】



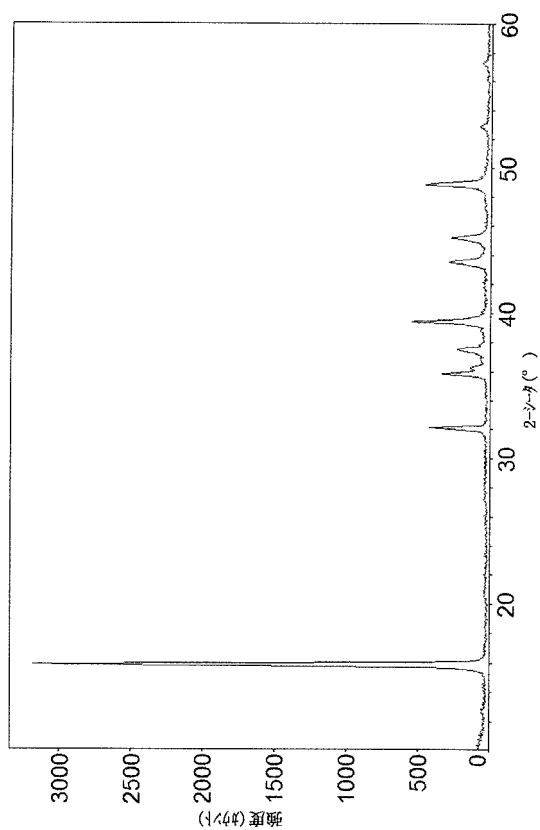
【図 1 2 C】



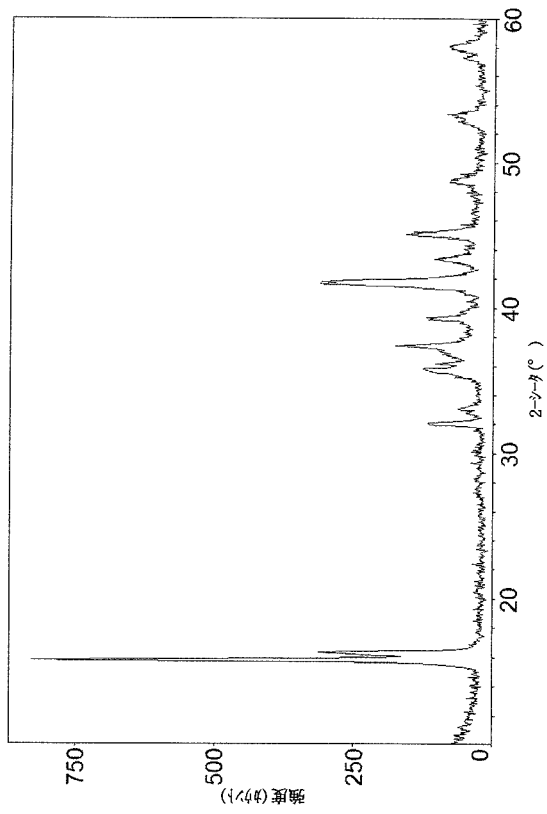
【図 1 3】



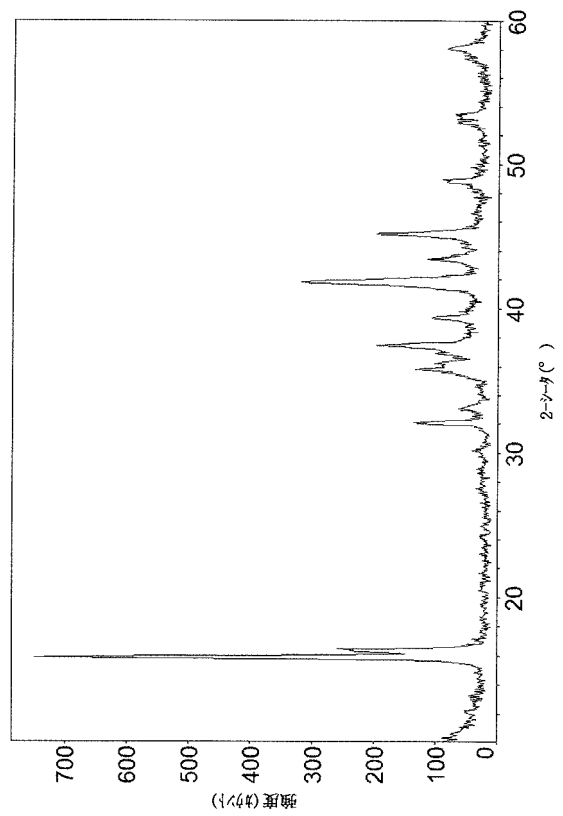
【図 1 4】



【図 15】



【図 16】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/051482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G53/00
ADD.

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)
C01G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/057258 A1 (FARADION LTD [GB]) 17 April 2014 (2014-04-17)	1-14
Y	claim 1 claim 6	1-14

X	WO 2014/009710 A1 (FARADION LTD [GB]) 16 January 2014 (2014-01-16)	1-14
Y	claims 1,3,9,13	1-14

X	WO 2014/009723 A1 (FARADION LTD [GB]) 16 January 2014 (2014-01-16)	1-14
Y	claims 1,5,6,10,15	1-14

X	WO 2014/009724 A1 (FARADION LTD [GB]) 16 January 2014 (2014-01-16)	1-14
Y	claims 1,5	1-14

	-/-	

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2015

Date of mailing of the international search report

24/07/2015

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Timmermans, Michel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/051482

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SMIRNOVA O A ET AL: "First observation of the reversible O3@P2 phase transition", MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB, vol. 41, no. 6, 15 June 2006 (2006-06-15), pages 1056-1062, XP028077812, ISSN: 0025-5408, DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2005.11.014 [retrieved on 2006-06-15] the whole document	1-14
A	NAOAKI YABUUCHI ET AL: "P2-type Na _x [Fe _{1/2} Mn _{1/2}]O ₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries", NATURE MATERIALS, vol. 11, no. 6, 29 April 2012 (2012-04-29), pages 512-517, XP055135214, ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/nmat3309 the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/051482

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014057258 A1	17-04-2014	CN 104704654 A GB 2506859 A WO 2014057258 A1	10-06-2015 16-04-2014 17-04-2014
WO 2014009710 A1	16-01-2014	CN 104428255 A EP 2872449 A1 GB 2503898 A KR 20150030759 A WO 2014009710 A1	18-03-2015 20-05-2015 15-01-2014 20-03-2015 16-01-2014
WO 2014009723 A1	16-01-2014	CN 104428254 A CN 104428256 A EP 2872450 A1 EP 2872451 A1 GB 2503896 A KR 20150028849 A KR 20150028850 A US 2015137031 A1 WO 2014009722 A1 WO 2014009723 A1	18-03-2015 18-03-2015 20-05-2015 20-05-2015 15-01-2014 16-03-2015 16-03-2015 21-05-2015 16-01-2014 16-01-2014
WO 2014009724 A1	16-01-2014	CN 104428253 A EP 2872452 A1 GB 2503897 A KR 20150030760 A WO 2014009724 A1	18-03-2015 20-05-2015 15-01-2014 20-03-2015 16-01-2014

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 1 G 53/00 (2006.01) C 0 1 G 53/00 A

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,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

(72)発明者 バーカー, ジェレミー
 イギリス国, オーエックス7 6イーエイチ, オックスフォードシャー, チッピング ノートン,
 シップトン—アンダー—ウィッチウッド, ホームファーム クローズ 10

(72)発明者 ヒープ, リチャード
 イギリス国, Oエックス14 3エヌエー, オックスフォードシャー, アビンドン, シェアウッド
 ・アベニュー65

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03
 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL06 AM03 AM07 CJ02 CJ08 HJ02
 HJ14
 5H050 AA07 AA08 BA15 CA08 CA09 CA29 CB07 GA02 GA10 HA02
 HA14

【要約の続き】

ウム、リチウム及びカリウムから選択される1つ又は複数のアルカリ金属を含み、 $M^{1'}$ は、酸化状態2+のニッケルであり、 $M^{2'}$ は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 $M^{3'}$ は、酸化状態2+の1つ又は複数の金属を含み、 $M^{4'}$ は、酸化状態4+の1つ又は複数の金属を含み、 $M^{5'}$ は、酸化状態3+の1つ又は複数の金属を含み、式中、 $0.4 \leq a' < 1$ であり、 $0 < v' < 0.5$ であり、 w' 及び y' の少なくとも一方は、 > 0 であり、 $x' \geq 0$ であり、 $z' \geq 0$ であり、式中、 a' 、 v' 、 w' 、 x' 、 y' 、及び z' は、電気的中性を維持するように選択される)のP3構造を有する1つ又は複数の成分を含む第3の成分タイプとから選択される1つ又は複数の成分タイプと共に、含む、電極に関する。