

(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
2014年10月30日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175255 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 25/455 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/46 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061268
- (22) 国際出願日: 2014年4月22日(22.04.2014)
- (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 2013-091370 2013年4月24日(24.04.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 内本 喜晴(UCHIMOTO, Yoshiharu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田二本松町 国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科内 Kyoto (JP). 折笠 有基(ORIKASA, Yuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田二本松町 国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究

科内 Kyoto (JP). 黄 鎮東(HUANG, Zhen-Dong); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田二本松町 国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科内 Kyoto (JP). マセセ タイタス(MASESE, Titus); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田二本松町 国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所(SUNCREST PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目1番11号 Hyogo (JP).

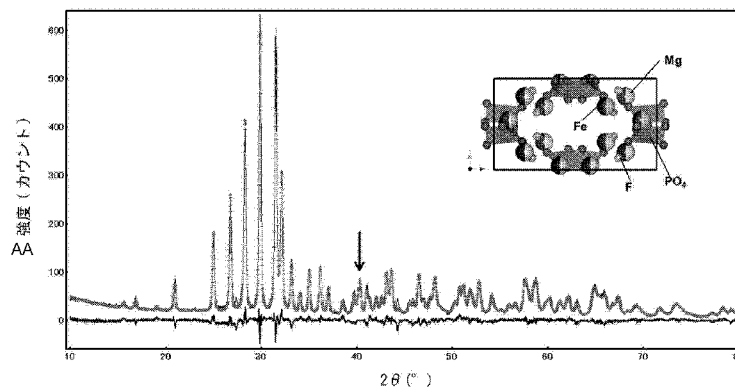
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: MAGNESIUM COMPOUND CONTAINING FLUORINE

(54) 発明の名称: フッ素含有マグネシウム化合物

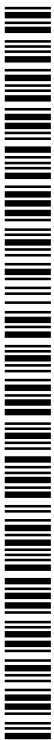
[図2]



AA Strength (count)

(57) Abstract: A magnesium compound containing fluorine, having a composition expressed by formula: Mg_mM_nAO_pF_q (in the formula, M represents a transition metal atom, tin atom, antimony atom, or indium atom; A represents a phosphorus atom, silicon atom, or sulfur atom; m represents a number larger than 0 and equal to or less than 2; n represents a number from 0.5 to 1.5; p represents 3 or 4; and q represents a number from 0.5 to 1.5); a positive electrode active material made from this compound; a positive electrode containing this active material; and a magnesium secondary battery provided with this positive electrode.

(57) 要約: 式: Mg_mM_nAO_pF_q (式中、Mは遷移金属原子、スズ原子、アンチモン原子またはインジウム原子、Aはリン原子、ケイ素原子または硫黄原子を示し、mは0を超え、2以下の数の数、nは0.5~1.5の数、pは3または4、qは0.5~1.5の数である)で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物、前記化合物からなる正極活物質、該活物質を含有する正極および該正極を備えるマグネシウム二次電池。



WO 2014/175255 A1



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

明 細 書

発明の名称： フッ素含有マグネシウム化合物

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素含有マグネシウム化合物に関する。さらに詳しくは、本発明は、マグネシウムイオン二次電池の正極活物質などに好適に用いることができるフッ素含有ポリアニオン化合物、当該化合物が用いられた正極活物質、正極およびマグネシウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話、電気自動車、定置用電源などに用いられている。しかし、前記リチウムイオン二次電池に用いられるリチウムは、採掘や抽出が困難である。また、前記リチウムイオン二次電池は、過充電などによって発熱することがある。さらに、デバイスの小型化および高性能化が求められていることから、二次電池のさらなる小型化および高容量化が望まれている。

[0003] 一方、マグネシウムは、単位体積あたり大きなエネルギー容量を有する。また、マグネシウムは、リチウムよりも多く豊富な資源であり、採掘や抽出が容易である。さらに、マグネシウムは、リチウムよりも安全性および実用性に優れ、取り扱いが容易である。そこで、リチウムイオン二次電池に代わる二次電池として、例えば、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極と、正極活物質としてマンガン酸化物を含む正極とを備えるマグネシウム二次電池などが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-64731号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、正極活物質としてマンガン酸化物を用いた場合、負極活物質として金属マグネシムまたはマグネシウム合金を用いたときに期待される電位や、エネルギー密度を十分に確保することができない。したがって、負極活物質として金属マグネシムまたはマグネシウム合金を含む負極を備える二次電池に用いられる正極活物質として、マグネシウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができ、酸化還元反応に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、より安全性および実用性に優れた正極活物質が望まれている。

[0006] 本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、マグネシウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができ、酸化還元反応（充放電反応）に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、より安全性および実用性に優れたフッ素含有マグネシウム化合物、正極活物質、正極およびマグネシウム二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、

(1) 式 (1) :



(式中、Mは遷移金属原子、スズ原子、アンチモン原子またはインジウム原子、Aはリン原子、ケイ素原子または硫黄原子を示し、mは0を超え、2以下の数、nは0.5～1.5の数、pは3または4、qは0.5～1.5の数である)

で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物、

(2) 粉末X線回折によるX線回折パターンにおいて、 2θ で表される回折角度が $16.5 \sim 17.5^\circ$ の範囲、 $20.5 \sim 21.5^\circ$ の範囲、 $24.5 \sim 25.5^\circ$ の範囲、 $26.2 \sim 27.2^\circ$ の範囲、 $29.3 \sim 30.3^\circ$ の範囲および $31 \sim 32^\circ$ の範囲にピークを有する前記(1)に記載のフッ素含有マグネシウム化合物、

(3) 空間群 $C2/c$ に属する単斜晶構造を有する前記(1)または(2)

に記載のフッ素含有マグネシウム化合物、

(4) 格子定数が $a = 11.85 \sim 12.0 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.5 \sim 10.0 \text{ \AA}$ および $c = 6.0 \sim 6.5 \text{ \AA}$ であり、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ および $\gamma = 102.0 \sim 112.0^\circ$ である前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のフッ素含有マグネシウム化合物、

(5) 負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えた二次電池用の正極活物質であって、

前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のフッ素含有マグネシウム化合物からなることを特徴とする正極活物質、

(6) 負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えた二次電池用の正極であって、

前記 (5) に記載の正極活物質を含有することを特徴とする正極、ならびに

(7) マグネシウムカチオンを可逆的に挿入および放出する正極と、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極と、電解液と、セパレータとを備え、前記正極および前記負極の間に電解液が介在していると同時に、当該正極と当該負極とがセパレータを介して隔離されているマグネシウム二次電池であって、

前記正極が前記 (6) に記載の正極であることを特徴とするマグネシウム二次電池に関する。

発明の効果

[0008] 本発明のフッ素含有マグネシウム化合物、正極活物質、正極およびマグネシウム二次電池によれば、マグネシウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができ、酸化還元反応（充放電反応）に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、しかも安全性および実用性に優れるという優れた効果が奏される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実験例1で得られた原料粉末混合物および実験例2～6で得られた焼成物のX線回折図である。

[図2]実施例1で得られた $MgFePO_4F$ のX線回折図である。

[図3]実施例1で得られた $MgFePO_4F$ の電子顕微鏡写真を示す図面代用写真である。

[図4]実施例2で得られた正極材料および実施例1で得られた $MgFePO_4F$ それぞれのX線回折図である。

[図5]試験例1および2で用いられた三電極式セルの構成を示す概略説明図である。

[図6]試験例1において、実施例2で得られた正極材料を用いたときの充放電特性を調べた結果を示す充放電曲線のグラフである。

[図7]試験例1において、実施例2で得られた正極材料を用いたときの各サイクルと放電容量との関係を調べた結果を示すグラフである。

[図8]実施例3で得られた $MgMnPO_4F$ のX線回折図である。

[図9]試験例2において、実施例4で得られた正極材料を用いたときの充放電特性を調べた結果を示す充放電曲線のグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のフッ素含有マグネシウム化合物は、式(1)：



(式中、Mは遷移金属原子、スズ原子、アンチモン原子またはインジウム原子、Aはリン原子、ケイ素原子または硫黄原子を示し、mは0を超え、2以下の数、nは0.5～1.5の数、pは3または4、qは0.5～1.5の数である)

で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物である。

[0011] 前記フッ素含有マグネシウム化合物は、前記式(1)で表わされる組成を有することから、マグネシウムカチオンの挿入および脱離を行なうことができる。しかも、前記フッ素含有マグネシウム化合物は、強い静電相互作用を有するマグネシウムカチオンが挿入および脱離しても、オキソアニオン(例

例えば、 AO_4^{3-} など）およびフッ素アニオンによって当該フッ素含有マグネシウム化合物の構造（すなわち、骨格構造）を安定して維持することができる。また、前記フッ素含有マグネシウム化合物は、前記式（1）で表わされる組成を有することから、強い共有結合性のA-O間相互作用およびフッ素原子の存在の双方によってイオン性が増加し、作動電圧を相乗的に向上させることができる。したがって、本発明のフッ素含有マグネシウム化合物によれば、マグネシウムイオンを可逆的に挿入（または保持）および脱離することができ、酸化還元反応（充放電反応）に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、しかも安全性および実用性に優れるという優れた効果が奏される。

[0012] 式（1）において、Mは、遷移金属原子、スズ原子、アンチモン原子またはインジウム原子を示す。遷移金属原子としては、例えば、バナジウム原子、クロム原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子、ニッケル原子、銅原子、亜鉛原子などの第1遷移金属原子などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。前記Mは、酸化還元反応の際におけるより高い電位およびエネルギー密度の確保、および高い重量エネルギー密度を獲得する観点から、第1遷移金属原子であることが好ましく、バナジウム原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子およびニッケル原子であることがより好ましく、マンガン原子および鉄原子であることがさらに好ましい。

[0013] 式（1）において、Aは、リン原子、ケイ素原子または硫黄原子を示す。これらのなかでは、酸化還元反応の際におけるより高い電位およびエネルギー密度の確保および安定性の観点から、リン原子が好ましい。

[0014] 式（1）において、mは、0を超え、2以下の数である。mは、充放電容量を確保する観点から、0.5以上、好ましくは1以上であり、重量エネルギー密度を確保する観点から、2以下、好ましくは1.5以下である。

[0015] 式（1）において、nは、0.5~1.5の数である。nは、充放電容量を確保する観点から、0.5以上、好ましくは0.8以上であり、重量エネ

ルギー密度を確保する観点から、1.5以下、好ましくは1.2以下である。

[0016] 式(1)において、pは、3または4である。

[0017] 式(1)において、qは、0.5~1.5の数である。qは、充放電容量を確保する観点から、0.5以上、好ましくは0.8以上であり、重量エネルギー密度を確保する観点から、1.5以下、好ましくは1.2以下である。

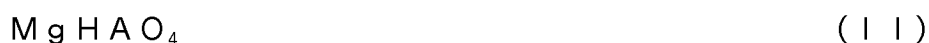
[0018] 式(1)において、m、n、o、pおよびqの比(m/n/o/p/q)は、酸化還元反応の際に、より高い電位およびエネルギー密度を確保する観点から、1/1/1/4/1、1/1/1/3/1および2/1/1/4/1のいずれかが好ましく、1/1/1/4/1がより好ましい。

[0019] 前記フッ素含有マグネシウム化合物は、酸化還元反応に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保する観点から、粉末X線回折によるX線回折パターンにおいて、2θで表される回折角度が16.5~17.5°の範囲、20.5~21.5°の範囲、24.5~25.5°の範囲、26.2~27.2°の範囲、29.3~30.3°の範囲および31~32°の範囲にピークを有することが好ましい。

[0020] 前記フッ素含有マグネシウム化合物は、空間群C2/cに属する単斜晶構造を有することが好ましい。この場合、フッ素含有マグネシウム化合物の結晶内において、マグネシウムイオンが3次元レベルで拡散しやすい。したがって、当該フッ素含有マグネシウム化合物によれば、充電反応を高速で行なうことができ、充電時間を短縮することができる。

[0021] 本発明のフッ素含有マグネシウム化合物は、化合物の安定性の観点から、格子定数がa=11.85~12.0Å、b=9.5~10.0Åおよびc=6.0~6.5Åであり、α=β=90°およびγ=102.0~112.0°であることが好ましい。

[0022] 前記フッ素含有マグネシウム化合物は、例えば、式(11)：



(式中、Aは前記と同じ)

で表わされるオキソ酸マグネシウム化合物と、フッ化アンモニウムと、式(111) :



(式中、Mは前記と同じ)

で表わされるシュウ酸遷移金属化合物とを、カーボンナノチューブを含む分散液に添加して得られた混合物をボールミリングなどによって混練し、得られた混練物を650℃以上の焼成温度で焼成することなどによって容易に製造することができる。このように、前記混合物をボールミリングによって混練した後に650℃以上の焼成温度で焼成するので、マグネシウムイオンが3次元レベルで拡散しやすく、しかもマグネシウムイオンの挿入および脱離に際して安定な構造を維持することができるフッ素含有マグネシウム化合物を得ることができる。前記焼成温度は、マグネシウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができ、酸化還元反応(充放電反応)に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができるフッ素含有マグネシウム化合物を得る観点から、好ましくは650℃以上、より好ましくは700℃以上、さらに好ましくは800℃以上である。なお、焼成温度の上限値は、フッ素含有マグネシウム化合物の製造時における操作を容易に行なうことができる範囲で適宜決定することができる。なお、前記フッ素含有マグネシウム化合物は、上記方法の他に、例えば、ゾルゲル法、水熱合成法などの方法によって製造することができるが、本発明は、かかる方法のみによって限定されるものではない。

[0023] 以上説明したように、式(1)で表わされる組成を有する前記フッ素含有マグネシウム化合物は、マグネシウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができる。また、かかるフッ素含有マグネシウム化合物は、酸化還元反応(充放電反応)に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができる。そのため、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えたマグネシウム二次電池の正極を構成する正極活

物質として用いることができる。しかも、前記フッ素含有マグネシウム化合物は、安全性および実用性に優れる。したがって、式(1)で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物は、マグネシウム二次電池用の正極活物質、マグネシウム二次電池用の正極および高容量で、安全性に優れるマグネシウム二次電池の開発に有用である。本発明には、かかる正極活物質、正極およびマグネシウム二次電池も包含される。

[0024] 本発明の正極活物質は、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えた二次電池用の正極活物質であって、前記フッ素含有マグネシウム化合物からなることを特徴とする。また、本発明の正極は、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えた二次電池用の正極であって、前記正極活物質を含有することを特徴とする。したがって、前記正極活物質および正極によれば、マグネシウム二次電池に用いた場合、酸化還元反応(充放電反応)に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができるという優れた効果が奏される。

[0025] また、本発明のマグネシウム二次電池は、マグネシウムカチオンを可逆的に挿入および放出する正極と、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極と、電解液と、セパレータとを備え、前記正極および前記負極の間に電解液が介在しているとともに、当該正極と当該負極とがセパレータを介して隔離されているマグネシウム二次電池であって、前記正極が本発明の正極であることを特徴とする。このように、本発明のマグネシウム二次電池は、正極として、前述した本発明のフッ素含有マグネシウム化合物からなる正極活物質を含む正極が用いられているため、充放電反応に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、しかも安全性および実用性に優れるという優れた効果が奏される。

[0026] 前記マグネシウム二次電池は、例えば、正極と負極とセパレータとを前記正極および負極がセパレータによって互いに隔離されるように配置し、電池容器内に收容し、電解液を当該電池容器内に充填した後、当該電池容器本体を密封することなどによって製造することができる。電池容器の材料、大き

さおよび形状は、マグネシウム二次電池の用途などによって異なることから、マグネシウム二次電池の用途などに応じて適宜決定することが好ましい。

[0027] 正極は、活物質として本発明の正極活物質を含有する正極材料を集電体に担持させた電極である。正極は、例えば、前記正極材料を集電体に塗布することなどによって製造することができる。

[0028] 前記正極材料は、本発明の正極活物質を含有する。また、前記正極材料は、必要により、導電助剤および結着剤をさらに含有していてもよい。前記導電助剤としては、例えば、アセチレンブラックなどの炭素材料の粉体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。前記正極材料中における導電助剤の含有率は、導電助剤の種類などによって異なることから、導電助剤の種類などに応じて適宜決定することが好ましい。

[0029] 前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。前記正極材料が結着剤を含有する場合、当該正極材料中における結着剤の含有率は、結着剤の種類などによって異なることから、結着剤の種類などに応じて適宜決定することが好ましい。

[0030] 前記集電体を構成する材料としては、例えば、アルミニウム、白金、モリブデン、ステンレスなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。前記集電体の形状としては、例えば、多孔質体、箔、板、繊維からなるメッシュなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0031] 前記集電体に対する正極材料の塗布量は、マグネシウム二次電池の用途などによって異なることから、マグネシウム二次電池の用途などに応じて適宜決定することが好ましい。

[0032] 負極は、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む電極である。本明細書において、「マグネシウム合金」とは、構成元素としてマグネシウムを含む合金をいう。前記マグネシウム合金としては、例えば、マグネシウムとアルミニウムとを構成元素として含む合金、マグネシウ

ムと亜鉛とを構成元素として含む合金、マグネシウムとマンガンとを構成元素として含む合金、マグネシウムとビスマスとを構成成分として含む合金、マグネシウムとニッケルとを構成元素として含む合金、マグネシウムとアンチモンとを構成元素として含む合金、マグネシウムとスズとを構成元素として含む合金、マグネシウムとインジウムとを構成元素として含む合金、マグネシウムと鉛とを構成元素として含む合金などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。かかる負極は、集電体に金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を担持させた電極であってもよく、金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を電極に適した形状（例えば、板状など）に成形して得られた電極であってもよい。

[0033] セパレータは、電池の中で正極と負極を隔離し、かつ電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保することができる材料からなるものであればよい。前記材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ガラス、セラミックスなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。前記セパレータの形状としては、例えば、多孔質体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0034] 電解液は、マグネシウムカチオンを含む電解液であればよい。前記電解液としては、例えば、マグネシウム塩を溶媒に溶解させた溶液、マグネシウムを含む無機材料で構成されるイオン液体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。マグネシウム塩としては、例えば、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、テトラフルオロホウ酸マグネシウム、ヘキサフルオロリン酸マグネシウム、ヘキサフルオロヒ酸マグネシウムなどのマグネシウム無機塩化合物；ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドマグネシウム、安息香酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、グ

リニヤール試薬などのマグネシウム有機塩化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。また、溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート化合物； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン化合物；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル化合物；アセトニトリルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0035] 以上説明したように、本発明の正極活物質、正極およびマグネシウム二次電池は、式(1)で表わされる組成を有する前記フッ素含有マグネシウム化合物が用いられているので、酸化還元反応(充放電反応)に際し、より高い電位およびエネルギー密度を確保することができ、しかも、安全性および実用性に優れる。したがって、本発明の正極活物質、正極およびマグネシウム二次電池は、例えば、小型化および高性能化が求められるデバイスなどに好適に用いることができる。

実施例

[0036] つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0037] 実験例1～6

出発原料として、リン酸水素マグネシウム($MgHPO_4$)とフッ化アンモニウム(NH_4F)とシュウ酸鉄(II)二水和物($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$)とを、 $MgHPO_4/NH_4F/FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (モル比)が1/1/1となるように混合した。つぎに、得られた混合物に、カーボンナノチューブのエタノール分散液(カーボンナノチューブの濃度:2.5g/L)をカーボンナノチューブの濃度が5質量パーセントとなるように添加した。得られた混合物をジルコニアボールとともにクロム銅製容器に入れ、遊星ボールミルを用いて400rpmで24時間混合し、原料粉末混合物(実験例1)を得た。その後、得られた原料粉末混合物をペレット成形し、アルゴンガス雰囲気

気中、500℃（実験例2）、650℃（実験例3）、700℃（実験例4）、750℃（実験例5）または800℃（実験例6）の焼成温度で5時間焼成した。

[0038] 原料粉末混合物（実験例1）および実験例2～6で得られた焼成物のX線回折を調べた。なお、X線回折は、X線源としてモノクロメータで単色化されたCuK α を用い、X線回折測定装置〔（株）リガク製、商品名：RINT2200〕を用いて測定した。X線回折の測定条件は、管電圧：40kV、管電流：40mAとし、実験例1～5については走査速度：0.02°/minおよび走査時間：2秒間、実験例6については走査速度：0.02°/minおよび走査時間：15秒間とした。実験例1で得られた原料粉末混合物および実験例2～6で得られた焼成物のX線回折図を図1に示す。

[0039] 図1に示された結果から、焼成温度が650℃以上である場合、少なくとも2 θ 値25～35°の範囲に複数の主要ピークが見られることがわかる。これらのピークは、単相のMgFePO₄Fに対応することから、図1に示された結果から、焼成物として単相のMgFePO₄Fが得られていることがわかる。また、前記2 θ 値25～35°の範囲に見られるピークは、焼成温度が高いほど、強いピークとなっていることから、焼成温度は、650℃以上であり、高いほど好ましいことがわかる。

[0040] 実施例1

以下の操作を行なうことにより、式（1）：



（式中、Mは遷移金属原子、スズ原子、アンチモン原子またはインジウム原子、Aはリン原子、ケイ素原子または硫黄原子を示し、mは0を超え、2以下の数、nは0.5～1.5の数、pは3または4、qは0.5～1.5の数である）

で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物の一例であるMgFePO₄Fを調製した。

[0041] 出発原料として、リン酸水素マグネシウム（MgHPO₄）とフッ化アンモ

ニウム (NH_4F) とシュウ酸鉄(II)二水和物 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とを、 $\text{MgHPO}_4/\text{NH}_4\text{F}/\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (モル比) が $1/1/1$ となるように混合した。つぎに、得られた混合物に、カーボンナノチューブのエタノール分散液 (カーボンナノチューブの濃度: 2.5g/L) をカーボンナノチューブの濃度が5質量パーセントとなるように添加した。得られた混合物をジルコニアボールとともにクロム銅製容器に入れ、遊星ボールミルを用いて 400rpm で24時間混合し、原料粉末混合物を得た。その後、得られた原料粉末混合物をペレット成形し、アルゴンガス雰囲気中、 800°C で5時間焼成し、 MgFePO_4F を得た。

[0042] 得られた MgFePO_4F の結晶相を粉末X線回折法によって調べた。なお、粉末X線回折は、X線源として波長 0.15418nm の $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、X線回折測定装置〔(株)リガク製、商品名: RINT2200〕を用いて測定した。粉末X線回折の測定条件は、管電圧: 40kV 、管電流: 40mA とした。実施例1で得られた MgFePO_4F のX線回折図を図2に示す。

[0043] 図2で示された結果から、得られた MgFePO_4F の結晶は、粉末X線回折によるX線回折パターンにおいて、 2θ で表される回折角度が $16.5 \sim 17.5^\circ$ の範囲、 $20.5 \sim 21.5^\circ$ の範囲、 $24.5 \sim 25.5^\circ$ の範囲、 $26.2 \sim 27.2^\circ$ の範囲、 $29.3 \sim 30.3^\circ$ の範囲および $31 \sim 32^\circ$ の範囲にピークを有していることがわかる。この結果から、得られた MgFePO_4F の結晶は、空間群が $\text{C}2/c$ である単斜晶構造を有し、格子定数が $a = 11.9321(5)\text{\AA}$ 、 $b = 9.7731(4)\text{\AA}$ 、 $c = 6.3857(2)\text{\AA}$ 、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ および $\gamma = 107.8^\circ$ であり、単位格子体積 (V) が $364.7(1)\text{\AA}^3$ である結晶であることがわかる。なお、信頼度因子は、 $R_{\text{wp}} = 8.86\%$ 、 $R_p = 6.52\%$ 、 $\chi^2 = 0.056$ であった。リートベルト解析によって前記結晶における元素組成を調べたところ、 $\text{MgFePO}_4\text{F}_{0.91}$ であることが確認された。

[0044] また、得られた MgFePO_4F を走査型電子顕微鏡で観察した。実施例1

で得られた $MgFePO_4F$ の電子顕微鏡写真を図3に示す。図中、スケールバーは $0.5\mu m$ を示す。

[0045] 図3に示された結果から、粒子径 $100nm$ 前後の $MgFePO_4F$ の粒子が得られていることがわかる。

[0046] 実施例2

正極活物質として実施例1で得られた $MgFePO_4F$ と、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、商品名：デンカブラック）と、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（三井・デュポンフロロケミカル（株）製、商品名：PTFE 6-J）とを、 $MgFePO_4F$ ／アセチレンブラック／PTFE（質量比）が $50/40/10$ となるように、ジルコニアボールとともにクロム銅製容器に入れ、得られた混合物を、遊星ボールミルを用いて $400rpm$ で6時間混合し、正極材料を得た。

[0047] 実施例2で得られた正極材料および実施例1で得られた $MgFePO_4F$ それぞれのX線回折を調べた。なお、X線回折は、X線源としてモノクロメータで単色化された $CuK\alpha$ を用い、X線回折測定装置〔（株）リガク製、商品名：RINT2200〕を用いて測定した。X線回折の測定条件は、管電圧： $40kV$ 、管電流： $40mA$ とした。

[0048] 実施例2で得られた正極材料および実施例1で得られた $MgFePO_4F$ それぞれのX線回折図を図4に示す。図中、（A）のX線回折パターンは実施例1で得られた $MgFePO_4F$ のX線回折パターン、（B）のX線回折パターンは実施例2で得られた正極材料のX線回折パターンである。

[0049] 図4に示された結果から、実施例1で得られた $MgFePO_4F$ のX線回折パターン（A）では、導電助剤であるPTFEに対応するピークが観察されず、導電助剤および結着剤との混合後の実施例2で得られた正極材料のX線回折パターン（B）では、導電助剤であるPTFEに対応するピークが観察されることがわかる。これらの結果から、正極材料の製造に際して、正極材料中に正極材料に用いられた原料以外の不純物が混入していないことがわか

る。

[0050] 製造例 1

マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド [Mg [N (SO₂CF₃)₂]₂] (キシダ化学 (株) 製)] をその濃度が 0.5 M となるようにアセトニトリルに溶解させ、電解液を得た。

[0051] 試験例 1

アルゴンガス雰囲気中に保たれたグローブボックス内で、実施例 2 で得られた正極材料を円板状 (直径 6 mm、厚さ約 0.1 mm) に打ち抜いた。得られた円板状の正極材料を白金メッシュ 11b (ニラコ社製、商品名: 白金網) で挟み、正極材料 11a を得た。集電体としての白金板 11b 上に正極材料 11a を配置し、作用電極 11 を得た。つぎに、得られた作用電極 11 と、マグネシウムロッドからなる対極 12 と、Ag⁺/Ag 電極からなる参照電極 13 と、製造例 1 で得られた電解液 14 とを用い、図 5 に示された三電極式セル 1 を構築した。

[0052] 得られた三電極式セル 1 および多チャンネル充放電装置 [北斗電工 (株) 製、商品名: HD1001-SM8] を用い、充放電試験を行なった。充放電試験は、セルを室温条件に保ち、1/30C の放電レートで行なった。また、電解液の安定性を考慮し、充放電における電位範囲の上限電位を 1.5 V vs Ag⁺/Ag、下限電位を -1.1 V vs Ag⁺/Ag とした。

[0053] 試験例 1 において、実施例 2 で得られた正極材料を用いたときの充放電特性を調べた結果を図 6 に示す。図中、(A) は 1 回目の充電を行なったときの充電曲線、(B) は 1 回目の放電を行なったときの放電曲線、(C) は 2 回目の充電を行なったときの充電曲線、(D) は 2 回目の放電を行なったときの放電曲線を示す。また、試験例 1 において、実施例 2 で得られた正極材料を用いたときの各サイクルと放電容量との関係を調べた結果を図 7 に示す。

[0054] 図 6 に示された結果から、1 回目の放電を行なったときの放電曲線と 2 回

目の充電を行なったときの充電曲線との交点と、2回目の充電を行なったときの充電曲線と2回目の放電を行なったときの放電曲線との交点とが重なっていることがわかる（矢印の位置）。したがって、この結果から、実施例2で得られた正極材料を用いることにより、2サイクル目以降の充放電では可逆的に充放電反応を行なうことができることがわかる。また、図6に示された結果から、作働電位は、+0.1Vであることがわかる。さらに、図7に示された結果から、引き出し可能な容量（放電容量）は、60mAh/gであり、充放電サイクルを繰り返しても、ほとんど劣化していないことがわかる。

[0055] 実施例3

以下の操作を行なうことにより、式(1)で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物の一例である MgMnPO_4F を調製した。

[0056] 出発原料として、リン酸水素マグネシウム(MgHPO_4)とフッ化アンモニウム(NH_4F)とシュウ酸マンガンの二水和物($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とを、 $\text{MgHPO}_4/\text{NH}_4\text{F}/\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (モル比)が1/1/1となるように混合した。つぎに、得られた混合物に、カーボンナノチューブのエタノール分散液(カーボンナノチューブの濃度: 2.5g/L)をカーボンナノチューブの濃度が5質量パーセントとなるように添加した。得られた混合物をジルコニアボールとともにクロム銅製容器に入れ、遊星ボールミルを用いて400rpmで24時間混合し、原料粉末混合物を得た。その後、得られた原料粉末混合物をペレット成形し、アルゴンガス雰囲気中、800°Cで5時間焼成し、 MgMnPO_4F を得た。

[0057] 得られた MgMnPO_4F の結晶相を粉末X線回折法によって調べた。なお、粉末X線回折は、X線源として波長0.15418nmのCuK α 線を用い、X線回折測定装置〔(株)リガク製、商品名: RINT2200〕を用いて測定した。粉末X線回折の測定条件は、管電圧: 40kV、管電流: 40mAとした。実施例3で得られた MgMnPO_4F のX線回折図を図8に示す。

[0058] 図8で示された結果から、得られた MgMnPO_4F の結晶は、粉末X線回折によるX線回折パターンにおいて、 2θ で表される回折角度が $16.5 \sim 17.5^\circ$ の範囲、 $20.5 \sim 21.5^\circ$ の範囲、 $24.5 \sim 25.5^\circ$ の範囲、 $26.2 \sim 27.2^\circ$ の範囲、 $29.3 \sim 30.3^\circ$ の範囲および $31 \sim 32^\circ$ の範囲にピークを有していることがわかる。前記結果から、得られた MgMnPO_4F の結晶は、空間群が $C2/c$ である単斜晶構造を有し、格子定数が $a = 11.8109(4) \text{ \AA}$ 、 $b = 9.8163(3) \text{ \AA}$ 、 $c = 6.22783(2) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ および $\gamma = 108.2^\circ$ である結晶であることがわかる。なお、信頼度因子は、 $R_{wp} = 10.57\%$ 、 $R_p = 7.70\%$ 、 $\chi^2 = 0.41$ であった。

[0059] 実施例4

正極活物質として実施例1で得られた MgFePO_4F を用いる代わりに実施例3で得られた MgMnPO_4F を用いたことを除き、実施例2と同様の操作を行ない、正極材料を得た。

[0060] 試験例2

試験例1において、実施例2で得られた正極材料を用いる代わりに実施例4で得られた正極材料を用いたことを除き、試験例1と同様の操作を行ない、三電極式セルを構築した。

[0061] 得られた三電極式セルおよび多チャンネル充放電装置〔北斗電工（株）製、商品名：HD1001-SM8〕を用い、充放電試験を行なった。充放電試験は、セルの温度を恒温槽で 55°C に維持しながら、 $1/50\text{C}$ の放電レートで行なった。また、電解液の安定性を考慮し、充放電における電位範囲の上限電位を $1.5\text{V vs Ag}^+/\text{Ag}$ 、下限電位を $-1.1\text{V vs Ag}^+/\text{Ag}$ とした。

[0062] 試験例2において、実施例4で得られた正極材料を用いたときの充放電特性を調べた結果を図9に示す。図中、(A1)は1回目の充電を行なったときの充電曲線、(B1)は1回目の放電を行なったときの放電曲線、(A2)は2回目の充電を行なったときの充電曲線、(B1)は2回目の放電を行

なったときの放電曲線、(A3)は3回目の充電を行なったときの充電曲線、(B3)は3回目の放電を行なったときの放電曲線、(A4)は4回目の充電を行なったときの充電曲線、(B4)は4回目の放電を行なったときの放電曲線を示す。

[0063] 図9に示された結果から、2回目の放電を行なったときの放電曲線と2回目の充電を行なったときの充電曲線との交点と、3回目の充電を行なったときの充電曲線と3回目の放電を行なったときの放電曲線との交点と、4回目の充電を行なったときの充電曲線と4回目の放電を行なったときの放電曲線との交点とが重なっていることがわかる(矢印の位置)。したがって、これらの結果から、実施例4で得られた正極材料を用いることにより、2サイクル目以降の充放電では可逆的に充放電反応を行なうことができることがわかる。また、図9に示された結果から、作働電位は、 $+0.2\text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ であることがわかる。

[0064] 実施例5

正極活物質として、実施例1で得られた MgFePO_4F および実施例3で得られた MgMnPO_4F 以外の式(1)で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物を用いることを除き、試験例2と同様の操作を行ない、三電極式セルを構築する。つぎに、得られた三電極式セルを用い、試験例2と同様の操作を行ない、充放電特性を調べる。その結果、正極活物質として、実施例1で得られた MgFePO_4F および実施例3で得られた MgMnPO_4F を有する三電極式セルと同様の充放電特性が見られる。

[0065] 以上の結果から、式(1)で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物によれば、マグネシウムイオンの可逆的な脱離および挿入が可能であり、高電位および高容量を確保することができることがわかる。したがって、前記フッ素含有マグネシウム化合物によれば、従来のリチウム二次電池などと比べて高電位で、高容量であり、高いエネルギー密度を有し、しかも安全性および実用性に優れるマグネシウムイオン二次電池を提供することが可能であることが示唆される。

[0066] 以上説明した実施形態および実施例は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであり、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、前記実施形態および実施例に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更および均等物をも含む趣旨である。また、当業者であれば、単なる日常的な実験手法によって、本明細書に記載された発明の具体的態様に対する多くの均等物を認識し、あるいは確認することができるであろう。そのような均等物は、本発明の範疇に含まれる。

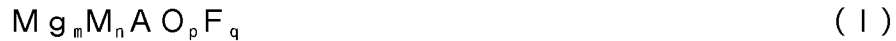
符号の説明

- [0067]
- 1 三電極式セル
 - 1 1 作用電極
 - 1 1 a 正極材料 1 1 a
 - 1 1 b 白金板
 - 1 2 対極
 - 1 3 参照電極
 - 1 4 電解液

請求の範囲

[請求項1]

式 (1) :



(式中、Mは遷移金属原子、スズ原子、アンチモン原子またはインジウム原子、Aはリン原子、ケイ素原子または硫黄原子を示し、mは0を超え、2以下の数、nは0.5～1.5の数、pは3または4、qは0.5～1.5の数である)

で表わされる組成を有するフッ素含有マグネシウム化合物。

[請求項2]

粉末X線回折によるX線回折パターンにおいて、 2θ で表される回折角度が $16.5 \sim 17.5^\circ$ の範囲、 $20.5 \sim 21.5^\circ$ の範囲、 $24.5 \sim 25.5^\circ$ の範囲、 $26.2 \sim 27.2^\circ$ の範囲、 $29.3 \sim 30.3^\circ$ の範囲および $31 \sim 32^\circ$ の範囲にピークを有する請求項1に記載のフッ素含有マグネシウム化合物。

[請求項3]

空間群 $C2/c$ に属する単斜晶構造を有する請求項1または2に記載のフッ素含有マグネシウム化合物。

[請求項4]

格子定数が $a = 11.85 \sim 12.0 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.5 \sim 10.0 \text{ \AA}$ および $c = 6.0 \sim 6.5 \text{ \AA}$ であり、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ および $\gamma = 102.0 \sim 112.0^\circ$ である請求項1～3のいずれかに記載のフッ素含有マグネシウム化合物。

[請求項5]

負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えた二次電池用の正極活物質であって、

請求項1～4のいずれかに記載のフッ素含有マグネシウム化合物からなることを特徴とする正極活物質。

[請求項6]

負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極を備えた二次電池用の正極であって、

請求項5に記載の正極活物質を含有することを特徴とする正極。

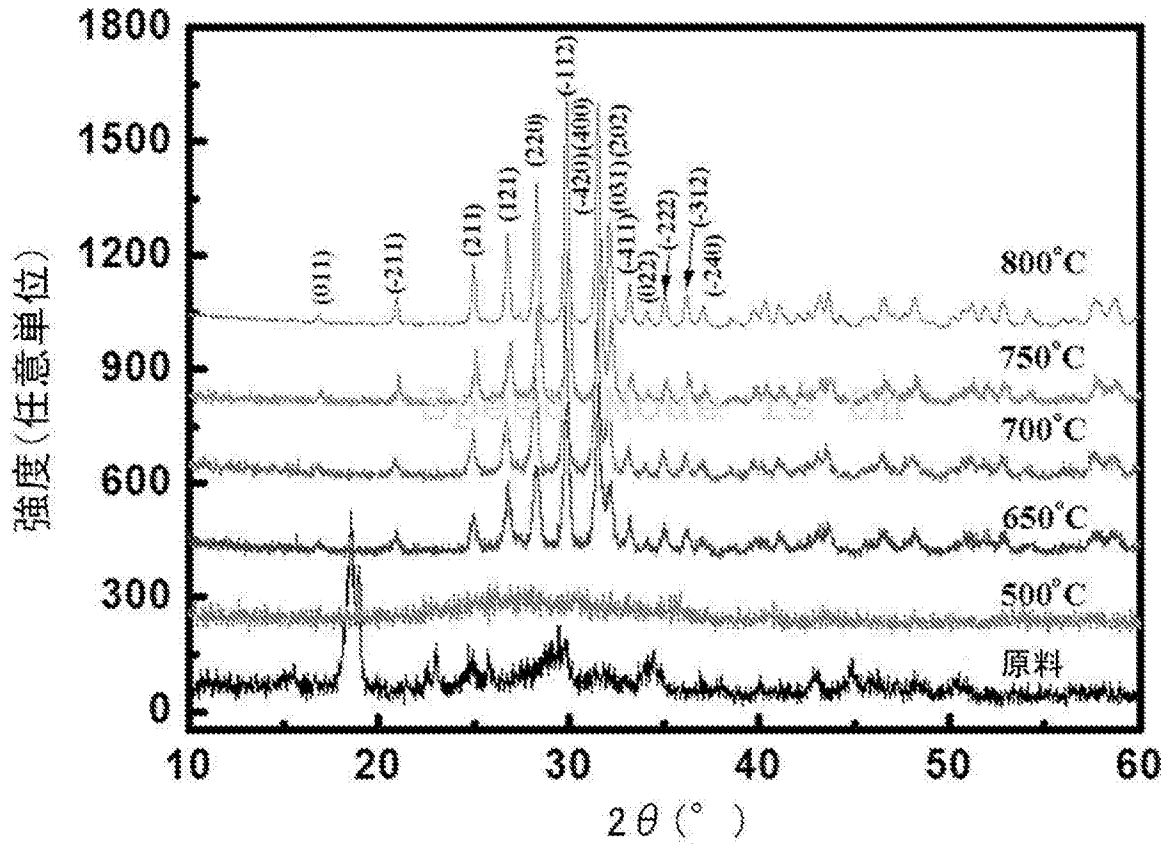
[請求項7]

マグネシウムカチオンを可逆的に挿入および放出する正極と、負極活物質として金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極と

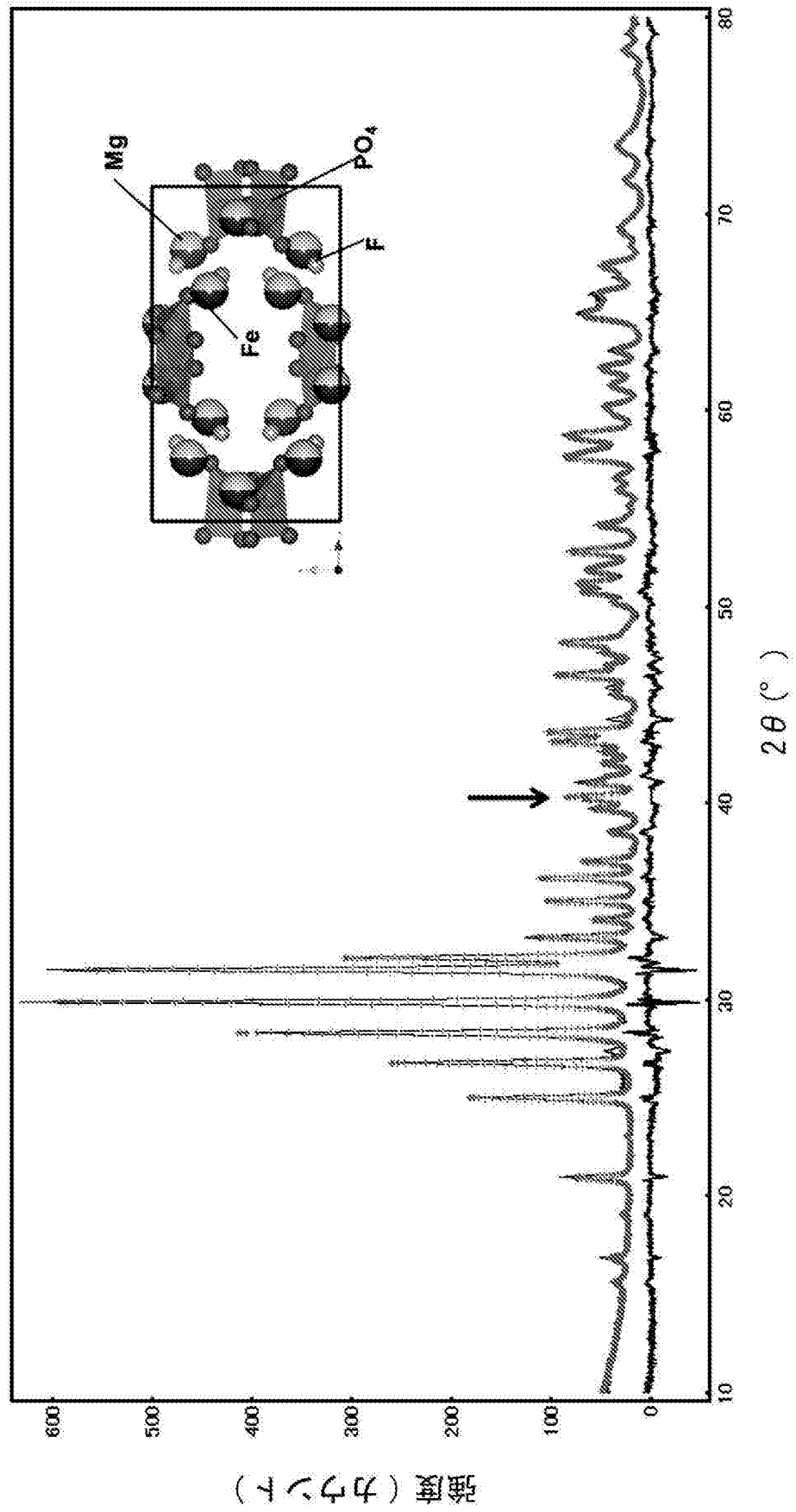
、電解液と、セパレータとを備え、前記正極および前記負極の間に電解液が介在しているとともに、当該正極と当該負極とがセパレータを介して隔離されているマグネシウム二次電池であって、

前記正極が請求項6に記載の正極であることを特徴とするマグネシウム二次電池。

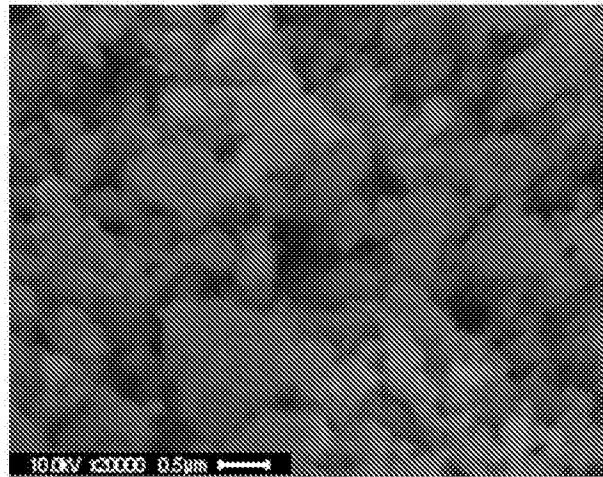
[図1]



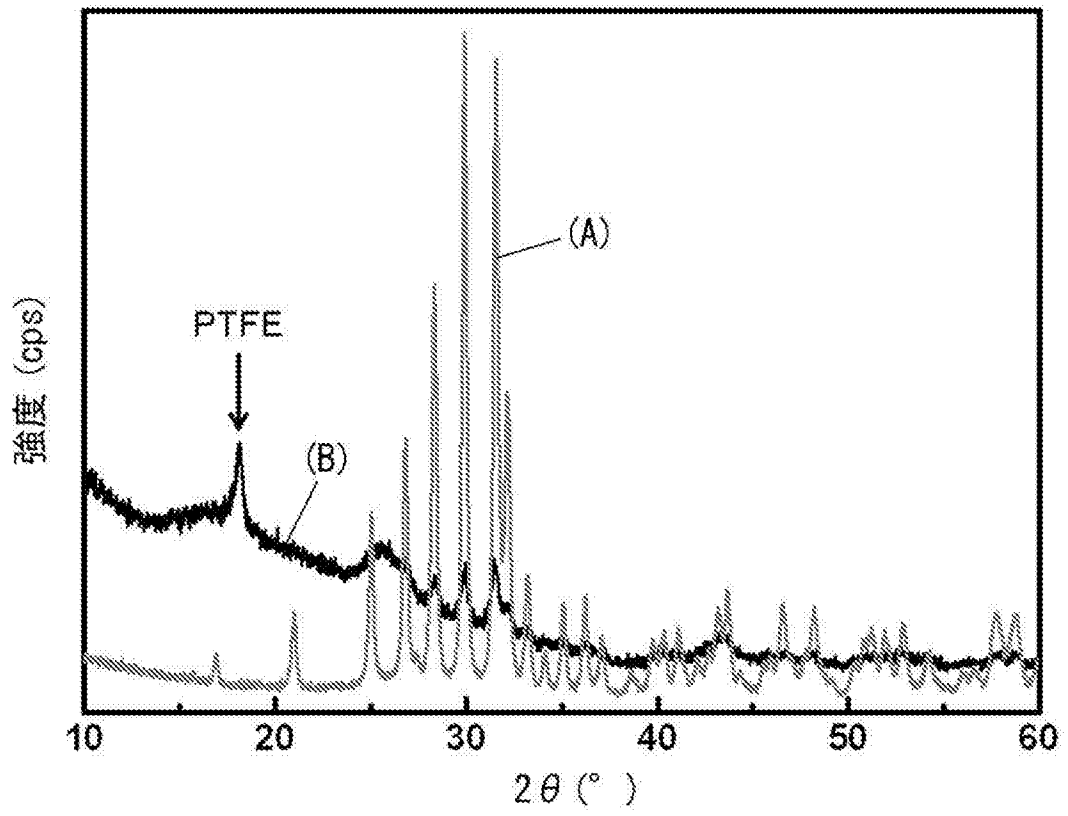
[図2]



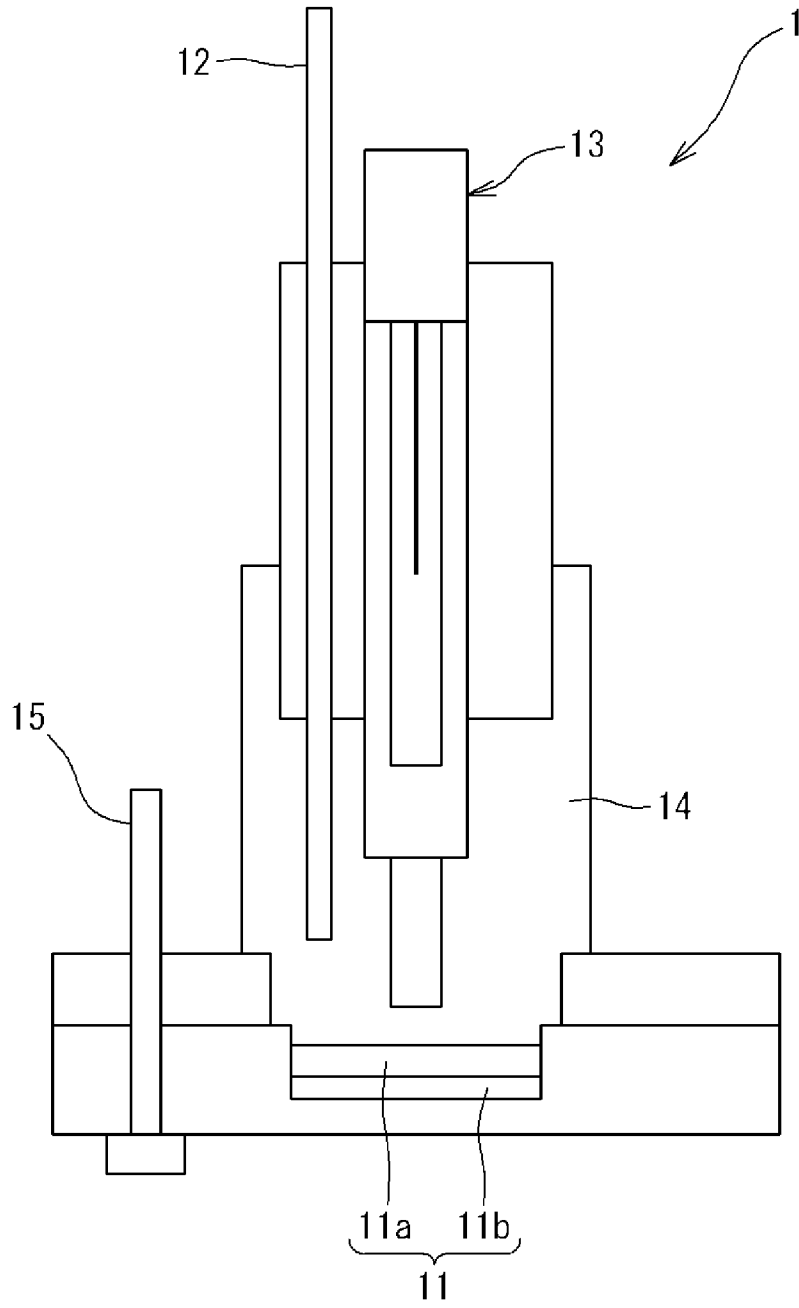
[]3



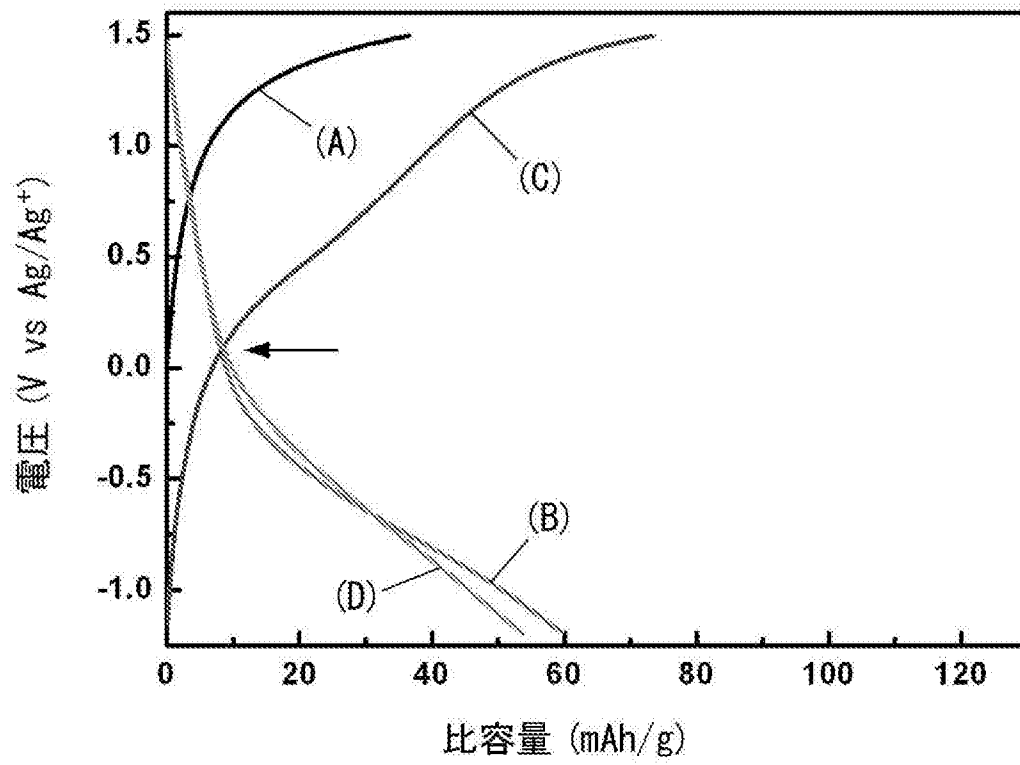
[図4]



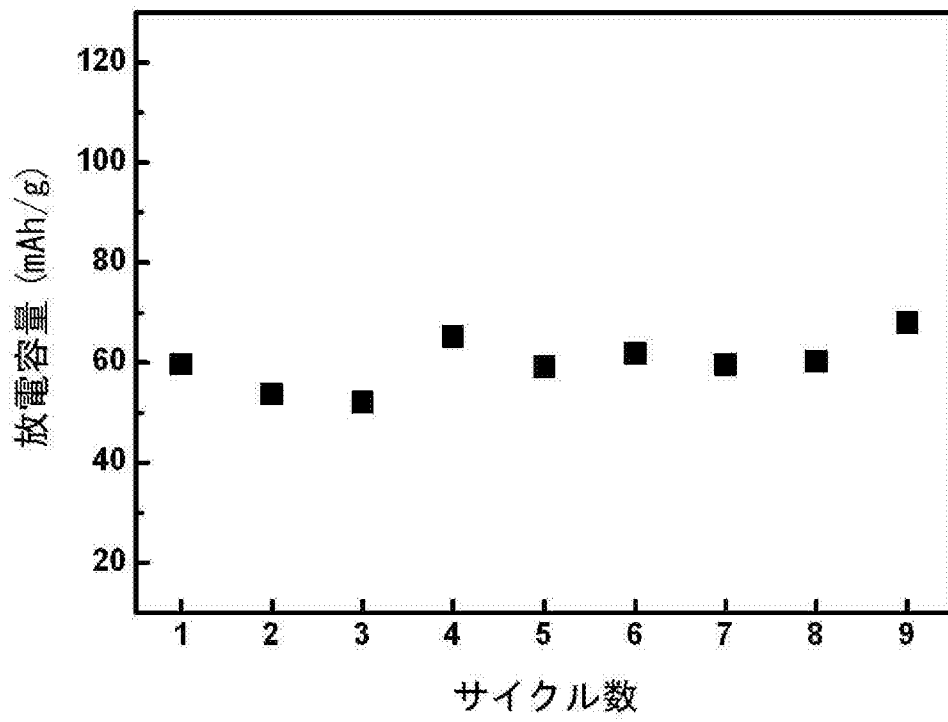
[図5]



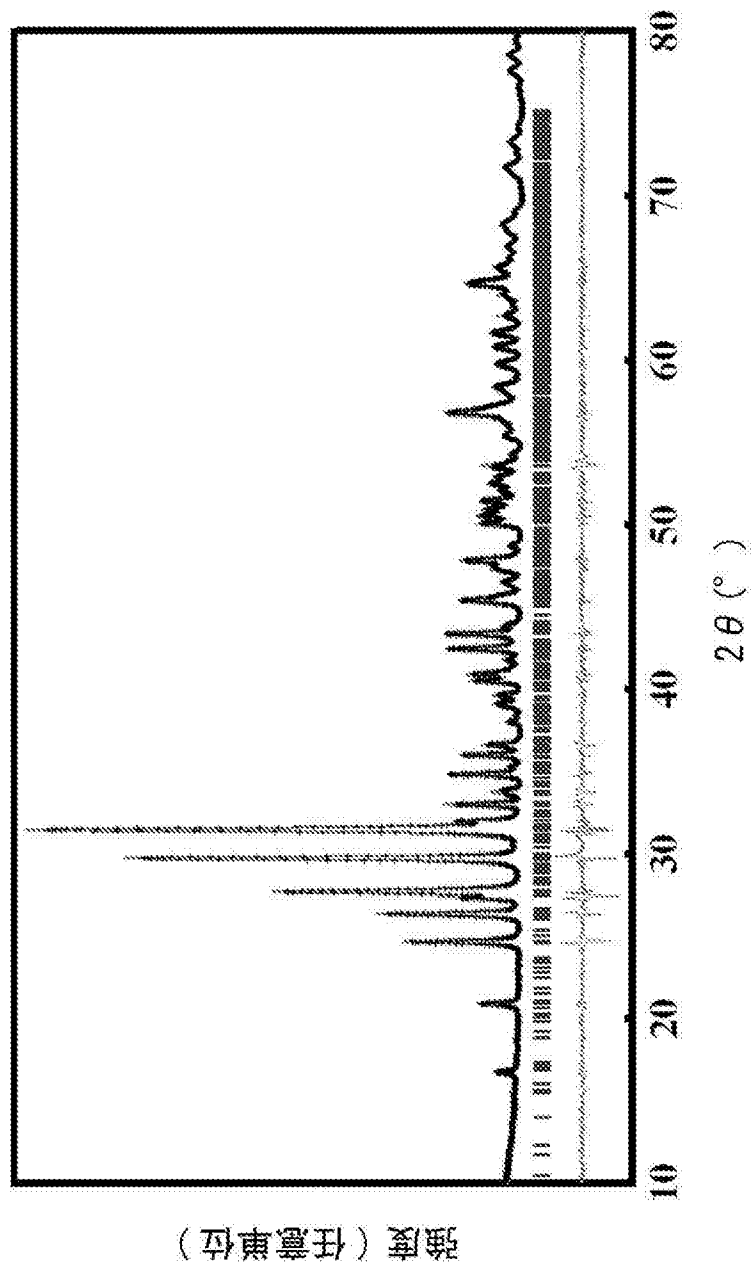
[図6]



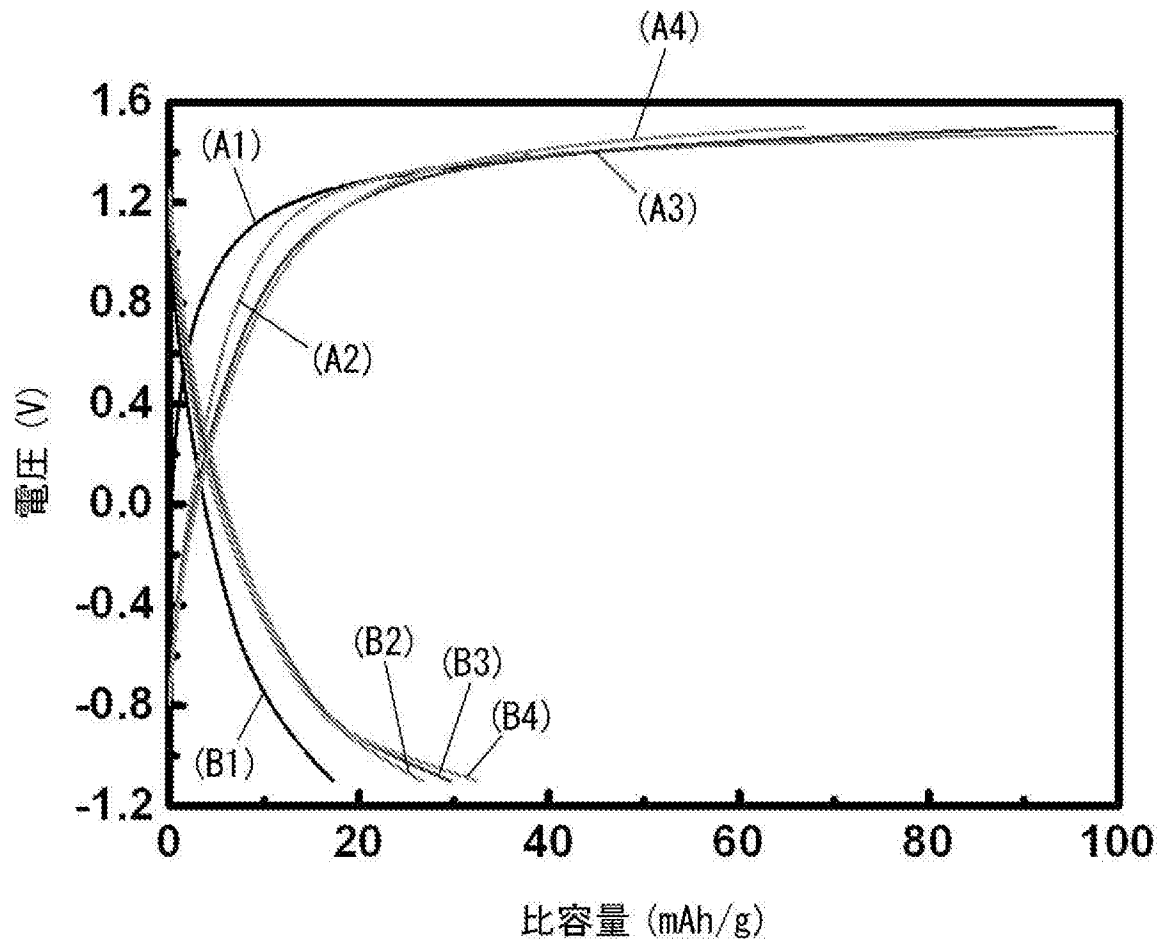
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B25/455(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i</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) <i>C01B25/455, H01M4/46, H01M4/58, H01M10/054, H01M10/0566</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2014</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2014</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2014</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus/REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)</i>														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X A	WO 2012/122080 A1 (PELLION TECHNOLOGIES INC.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1, 4, 12, 15 to 17; paragraphs [0051], [0053] to [0054]; fig. 5 & US 2011/0159381 A1 & US 2013/0115521 A1	1-2, 5-7 3-4												
X A	JP 2009-517490 A (Sicpa Holding S.A.), 30 April 2009 (30.04.2009), claim 7 & US 2008/0241492 A1 & US 2012/0065313 A1 & EP 1790701 A1 & WO 2007/060133 A1	1-2 3-7												
A	Wa, Kagaku Daijiten 9 Mimumemoyayuyorarirurerowa, ENCYCLOPAEDIA CHIMICA, 1st edition, Masao NANJO, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 31 July 1962 (31.07.1962), page 1015	1-7												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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 01 July, 2014 (01.07.14)		Date of mailing of the international search report 08 July, 2014 (08.07.14)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061268

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 2009-064731 A (Sony Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text & US 2010/0196762 A1 & EP 2214231 A1 & WO 2009/031511 A1	1-7
P,A	WO 2014/017461 A1 (Kyoto University), 30 January 2014 (30.01.2014), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C01B25/455(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0566(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. C01B25/455, H01M4/46, H01M4/58, H01M10/054, H01M10/0566

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 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 CAplus/REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/122080 A1 (PELLION TECHNOLOGIES INC.) 2012.09.13, Claims 1, 4, 12, 15-17, 【0051】、【0053】－【0054】、Fig. 5 & US 2011/0159381 A1 & US 2013/0115521 A1	1-2, 5-7 3-4
X A	JP 2009-517490 A (シクパ・ホールディング・ソシエテ・アノニム) 2009.04.30, 請求項7 & US 2008/0241492 A1 & US 2012/0065313 A1 & EP 1790701 A1 & WO 2007/060133 A1	1-2 3-7

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	の日の後に公表された文献
「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 01.07.2014	国際調査報告の発送日 08.07.2014
--------------------------	--------------------------

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） 磯部 香 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3637
--	--	----	------

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
A	ワ, 化学大辞典9 ミムメモヤユヨラリルレロワ ENCYCLOPAEDIA CHIMICA, 第1版, 南條 正男 共立出版株式会社, 1962.07.31, p.1015	1-7
A	JP 2009-064731 A (ソニー株式会社) 2009.03.26, 全文 & US 2010/0196762 A1 & EP 2214231 A1 & WO 2009/031511 A1	1-7
P, A	WO 2014/017461 A1 (国立大学法人京都大学) 2014.01.30, 全文 (フ ァミリーなし)	1-7