

(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1月30日(30.01.2014)



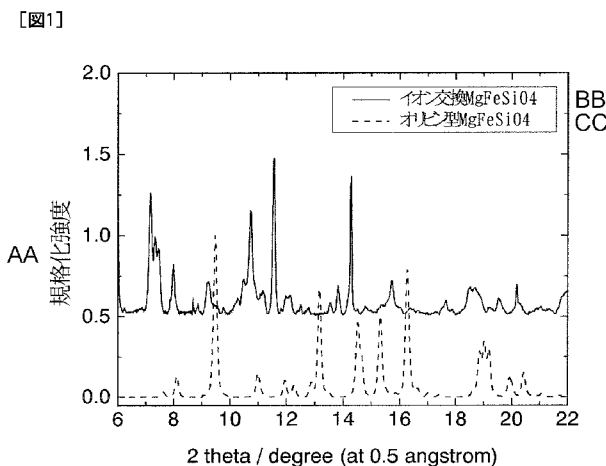
(10) 国際公開番号
WO 2014/017461 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) C01B 33/22 (2006.01)
C01B 33/20 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069854
- (22) 国際出願日: 2013年7月23日(23.07.2013)
- (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 2012-164391 2012年7月25日(25.07.2012) 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). 大門 徹也(OKADO, Tetsuya); 〒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
- (74) 代理人: 山田 威一郎, 外(YAMADA, Ichiro et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島6-2-40 中之島インテス21階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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).

[続葉有]

(54) Title: MAGNESIUM COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, AND MAGNESIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: マグネシウム化合物、その製造方法、正極活物質、正極、及びマグネシウムイオン二次電池



AA Normalized intensity
 BB Ion-exchanged MgFeSiO₄
 CC Olivine-type MgFeSiO₄

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel magnesium compound which is suitable as a positive electrode active material for magnesium ion secondary batteries. [Solution] This magnesium compound is represented by general formula (1) MgMSiO₄. In general formula (1), M represents at least one element that is selected from among Fe, Cr, Mn, Co and Ni. This magnesium compound is characterized in that the 2θ value has main diffraction peaks at least within a range from 7.00° to 7.75°, a range from 10.50° to 10.90°, a range from 11.00° to 11.80°, a range from 14.00° to 14.50° and a range from 15.50° to 15.90° in powder X-ray diffractometry using an X ray having a wavelength of 0.5 Å.

(57) 要約: 【課題】マグネシウムイオン二次電池の正極活物質として適した新規なマグネシウム化合物を提供する。【解決手段】マグネシウム化合物は、一般式: MgMSiO₄ (1) で表される。一般式(1)において、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。マグネシウム化合物は、波長0.5ÅのX線を用いた粉末X線回折による測定において、2θ値が、少なくとも7.00°~7.75°、10.50°~10.90°、11.00°~11.80°、14.00°~14.50°、及び15.50°~15.90°の範囲に主要な回折ピークを有する。

WO 2014/017461 A1

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：

マグネシウム化合物、その製造方法、正極活物質、正極、及びマグネシウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、マグネシウム化合物、その製造方法、正極活物質、正極、及びマグネシウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、携帯電話などの電源として、リチウムイオン二次電池などが用いられている。しかしながら、リチウムイオン二次電池は、資源・安全面に問題を抱えており、大型化に対する懸念を有する。また、リチウムイオン二次電池は、従来のガソリン車ほどの高いエネルギー密度を有していない。よって、リチウムイオン二次電池に代わる新たな二次電池の開発が求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池に代わる新たな二次電池としては、例えば、特許文献1に開示されているような、マグネシウムイオン二次電池が挙げられる。マグネシウムイオン二次電池は、金属マグネシウムなどを負極に用いると、高いエネルギー密度を有する。また、マグネシウムは安全性が高く、豊富な資源である。よって、マグネシウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池に代わる新たな二次電池として注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-25555号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところが、マグネシウムイオン二次電池において、高いエネルギー密度を

引き出すことができる正極活物質の開発が不十分であり、マグネシウムイオン二次電池の正極活物質として適した化合物の開発が要望されている。

[0006] 本発明の主な目的は、マグネシウムイオン二次電池の正極活物質として適した新規なマグネシウム化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るマグネシウム化合物は、一般式： $MgMSiO_4$ (1) で表される。一般式(1)において、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。マグネシウム化合物は、波長0.5 ÅのX線を用いた粉末X線回折による測定において、 2θ 値が、少なくとも $7.00^\circ \sim 7.75^\circ$ 、 $10.50^\circ \sim 10.90^\circ$ 、 $11.00^\circ \sim 11.80^\circ$ 、 $14.00^\circ \sim 14.50^\circ$ 、及び $15.50^\circ \sim 15.90^\circ$ の範囲に主要な回折ピークを有する。

[0008] 本発明に係るマグネシウム化合物は、一般式(1)において、MがFeを含むことが好ましい。

[0009] 本発明に係るマグネシウム化合物は、一般式(1)において、MがFeであることが好ましい。

[0010] 本発明に係るマグネシウムイオン二次電池の正極活物質は、上記のマグネシウム化合物を含む。

[0011] 本発明に係るマグネシウムイオン二次電池の正極は、上記の正極活物質を含む。

[0012] 本発明に係るマグネシウムイオン二次電池は、上記の正極と、負極と、電解質と、セパレータとを含む。

[0013] 本発明に係るマグネシウム化合物の第1の製造方法は、リチウム塩を含む電解質中において、一般式： Li_2MSiO_4 (2) [式中、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。] で表されるリチウム化合物から、リチウムを脱離させるリチウム脱離工程と、リチウム脱離工程の後、マグネシウム塩を含む電解質中において、リチウムが脱離されたリチウム化合物にマグネシウムを挿入するマグネシウム挿入工程とを備

える。

[0014] 本発明に係るマグネシウム化合物の第2の製造方法は、マグネシウム塩を含む電解質中において、一般式： Li_2MSiO_4 (2) [式中、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。] で表されるリチウム化合物から、リチウムを脱離させた後、リチウムが脱離されたリチウム化合物にマグネシウムを挿入する工程を備える。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、マグネシウムイオン二次電池の正極活物質として適した新規なマグネシウム化合物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]波長0.5 ÅのX線を用いた粉末X線回折法によって、実施例1で作製したマグネシウム化合物のX線回折を測定した結果と、従来知られているオリビン型の $MgFeSiO_4$ の粉末X線回折測定値の計算結果である。

[図2]実施例1で得られたセルの充放電曲線である。

[図3]実施例1で得られたセルについて、5回充放電を繰り返した時の充放電曲線である。

[図4]実施例2で得られたセルの充放電曲線である。

[図5]比較例1で得られたセルの充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明のマグネシウム化合物、その製造方法、正極活物質、正極、及びマグネシウムイオン二次電池の詳細について説明する。

[0018] (マグネシウム化合物及びその製造方法)

本発明に係るマグネシウム化合物は、一般式：



[式中、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。]

で表される。

[0019] さらに、本発明に係るマグネシウム化合物は、波長0.5 ÅのX線を用い

た粉末X線回折による測定において、 2θ 値が、少なくとも $7.00^\circ \sim 7.75^\circ$ 、 $10.50^\circ \sim 10.90^\circ$ 、 $11.00^\circ \sim 11.80^\circ$ 、 $14.00^\circ \sim 14.50^\circ$ 、及び $15.50^\circ \sim 15.90^\circ$ の範囲に主要な回折ピークを有する。より詳細には、 2θ 値が、 $11.00^\circ \sim 11.80^\circ$ の範囲には、複数の主要な回折ピークを有する。さらに詳細には、本発明に係るマグネシウム化合物は、波長 0.5 \AA のX線を用いた粉末X線回折による測定において、 2θ 値が、少なくとも $7.10^\circ \sim 7.40^\circ$ 、 $10.65^\circ \sim 10.80^\circ$ 、 $11.50^\circ \sim 11.60^\circ$ 、 $14.20^\circ \sim 14.35^\circ$ 、及び $15.65^\circ \sim 15.80^\circ$ の範囲に回折ピークを有する。

[0020] 従来、一般式(1)で表されるマグネシウム化合物の結晶構造としては、空間群 $Pnma$ に属する、オリビン型構造が知られている。本発明に係るマグネシウム化合物は、従来知られているオリビン型構造とは異なるX線回折ピークを有する。

[0021] なお、本発明に係るマグネシウム化合物の粉末X線回折の回折ピークの範囲は、主要な回折ピークの範囲を選択したものであり、本発明に係るマグネシウム化合物の結晶構造は必ずしもこれらのピークのみによって限定されるものではない。すなわち、本発明に係るマグネシウム化合物は、これらの範囲以外の範囲にも回折ピークを有していてもよい。

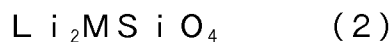
[0022] 本発明に係るマグネシウム化合物の格子定数は、斜方晶の $a = 10.2 \sim 10.3 \text{ \AA}$ 程度、 $b = 6.5 \sim 6.7 \text{ \AA}$ 程度、 $c = 4.8 \sim 5.0 \text{ \AA}$ 程度であることが好ましく、 $a = 10.22 \sim 10.26 \text{ \AA}$ 程度、 $b = 6.50 \sim 6.60 \text{ \AA}$ 程度、 $c = 4.91 \sim 4.97 \text{ \AA}$ 程度であることがより好ましい。

[0023] 一般式(1)において、 M は、 Fe を含むことが好ましく、 Fe であることがより好ましい。

[0024] 従来のオリビン型構造を有する一般式(1)で表されるマグネシウム化合物は、 Mg と M のサイト占有がランダムである。このため、マグネシウム化

化合物がマグネシウムイオン二次電池の正極活物質として使用された場合、カチオンミキシングにより、マグネシウムイオンの一次元の拡散が阻害されると考えられる。よって、従来のオリビン型構造を有する一般式（１）で表されるマグネシウム化合物をマグネシウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、マグネシウムの高いエネルギー密度を引き出すことは困難である。

[0025] これに対して、本発明に係るマグネシウム化合物は、後述の通り、一般式
：



[式中、Mは、一般式（１）のMと同じである。]

で表されるリチウム化合物を母体材料として、LiとMgとをイオン交換することにより得られる。一般式（２）で表されるリチウム化合物においては、LiとMのサイト占有が定まっている、このため、本発明に係るマグネシウム化合物は、従来のオリビン型構造のマグネシウム化合物とは異なるX線回折ピークを有し、MgとMのサイト占有が定まっていると考えられる。よって、本発明に係るマグネシウム化合物では、一次元のマグネシウムイオンの拡散が阻害され難く、マグネシウムの高いエネルギー密度を引き出すことができる。従って、本発明に係るマグネシウム化合物は、マグネシウムイオン二次電池の正極活物質として有用である。

[0026] 本発明に係るマグネシウム化合物は、例えば、次の第１の製造方法のようにして製造することができる。

[0027] まず、リチウム塩を含む電解質中において、一般式（２）で表されるリチウム化合物から、リチウムを脱離させるリチウム脱離工程を行う。リチウム脱離工程は、例えば、一般式（２）で表されるリチウム化合物を正極活物質とした正極と、炭素などを負極活物質とした負極と、リチウム塩を含む電解質と、セパレータとを含む電池を組み立て、充電することにより行うことができる。このような方法により、一般式（２）で表されるリチウム化合物から、電気化学的にリチウムを脱離させることができる。

[0028] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiClO_4 などを用いることができる。リチウム塩は、1種類により構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。

[0029] 電解質は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテルなどの溶媒を含んでいてもよい。溶媒は、1種類により構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。また、溶媒として、アセトニトリルなどを用いてもよい。

[0030] 充電温度は、 20°C ～ 60°C 程度の範囲であることが好ましい。充電レートは、 0.01C ～ 0.1C 程度の範囲であることが好ましい。

[0031] 次に、リチウム脱離工程の後、マグネシウム塩を含む電解質中において、リチウムが脱離されたリチウム化合物にマグネシウムを挿入するマグネシウム挿入工程を行う。マグネシウム挿入工程は、例えば、上記のリチウム脱離工程で得られた、リチウムが脱離された正極と、金属マグネシウムなどを負極活物質とした負極と、マグネシウム塩を含む電解質と、セパレータとを含む電池を組み立て、放電することにより行うことができる。このような方法により、リチウムが脱離されたリチウム化合物に電気化学的にマグネシウムを挿入することができる。

[0032] マグネシウム塩としては、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、M

g (PF₆)₂、Mg(ClO₄)₂、Mg(CF₃SO₃)₂、Mg(AsF₆)₂、Mg(TFSI)₂、MgCl₂、N-メチルアニリルマグネシウムブロミド (N-methylanilylmagnesium bromide)、ピリルマグネシウムブロミド (pyrrylmagnesium bromide)、グリニャール試薬 (一般式: RMgXで表され、Rは、エチル基、ブチル基などを示し、Xは、Cl、Brなどを示す。)、ホウ化マグネシウムなどを用いることができる。マグネシウム塩は、1種類により構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。また、マグネシウム挿入工程において、電解質は、リチウム脱離工程と同様の溶媒を含んでいてもよい。

[0033] 放電温度は、20℃～60℃程度の範囲であることが好ましい。放電レートは、0.01C～0.1C程度の範囲であることが好ましい。

[0034] 以上のように、本発明の第1の製造方法においては、正極活物質としての一般式(2)で表されるリチウム化合物から、リチウム脱離工程によってリチウムを脱離させ、さらに、リチウムが脱離した正極活物質にマグネシウムを挿入することによって、本発明のマグネシウム化合物を製造することができる。

[0035] また、本発明に係るマグネシウム化合物は、例えば、次の第2の製造方法のようにして製造することができる。すなわち、上記のマグネシウム塩を含む電解質中において、一般式(2)で表されるリチウム化合物から、リチウムを脱離させた後、リチウムが脱離されたリチウム化合物にマグネシウムを挿入することによっても、製造することができる。例えば、一般式(2)で表されるリチウム化合物を正極活物質とした正極と、金属マグネシウムなどを負極活物質とした負極と、マグネシウム塩を含む電解質と、セパレータとを含む電池を組み立て、充電放電を行うことにより、電気化学的にリチウム化合物からリチウムを脱離させ、さらに電気化学的にマグネシウムを挿入することができる。

[0036] マグネシウム塩及び電解質としては、それぞれ、第1の製造方法で使用し

たものと同様のものが使用できる。また、充電温度、放電温度、充電レート、及び放電レートは、それぞれ、第1の製造方法と同様とすることができる。

[0037] 以上のように、本発明の第2の製造方法においては、マグネシウム塩の存在下に、正極活物質である一般式(2)で表されるリチウム化合物から、リチウム脱離工程によってリチウムを脱離させ、さらに、リチウムが脱離した正極活物質にマグネシウムを挿入することによって、本発明のマグネシウム化合物を製造することができる。

[0038] (正極活物質)

本発明の正極活物質は、本発明のマグネシウム化合物を含む。本発明の正極活物質は、本発明のマグネシウム化合物以外の正極活物質を含んでいてもよい。本発明のマグネシウム化合物以外の正極活物質としては、例えば、従来公知のマグネシウムイオン二次電池に用いられる正極活物質などが挙げられる。マグネシウムイオン二次電池の充放電容量及び充放電サイクル特性を高めるためには、本発明の正極活物質は、実質的に本発明のマグネシウム化合物により構成されていることが好ましい。本発明の正極活物質は、本発明のマグネシウム化合物の表面の少なくとも一部が炭素被覆されたものであってもよい。これにより、マグネシウムイオン二次電池の過電圧を低減し、サイクル特性などをより向上し得る。なお、本発明のマグネシウム化合物の表面の少なくとも一部を炭素被覆する方法としては、例えば、上記の第1及び第2の製造方法において、リチウム化合物と炭素とを混合してから、リチウムを脱離する方法などが挙げられる。

[0039] 本発明の正極活物質の形状としては、特に制限されないが、好ましくは粒子状などが挙げられる。また、正極活物質の大きさとしては、特に制限されないが、本発明のマグネシウムイオン二次電池に高いエネルギー密度を付与する観点などからは、好ましくは200nm以下、より好ましくは50nm以下が挙げられる。

[0040] (正極)

本発明の正極は、正極活物質層と、正極集電体とを有する。

[0041] 正極活物質層は、本発明の正極活物質を含む。正極活物質層は、正極活物質に加えて、結着剤、導電剤などを含んでいてもよい。結着剤としては、ポリスチレンブタジエンゴムなどが挙げられる。導電剤としては、ケッチェンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料などが挙げられる。

[0042] 正極集電体は、例えば、アルミニウム、プラチナ、モリブデンなどにより構成することができる。正極集電体の形状は、特に限定されず、例えば、箔、板、メッシュなどすることができる。

[0043] (マグネシウムイオン二次電池)

本発明のマグネシウムイオン二次電池は、本発明の正極と、負極と、電解質と、セパレータとを含む。

[0044] 負極は、負極活物質層と、負極集電体とを有する。

[0045] 負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質は、マグネシウムを可逆的に吸蔵・脱離可能な物質であれば、特に限定されない。好ましい負極活物質としては、例えば、金属マグネシウム、マグネシウム合金などが挙げられる。マグネシウム合金としては、例えば、Mg-AI系合金、Mg-Zn系合金、Mg-Mn系合金、Mg-Bi系合金、Mg-Ni系合金、Mg-Sb系合金などが挙げられる。

[0046] 負極集電体は、例えば、金属マグネシウム、マグネシウム合金などにより構成することができる。負極は、負極活物質層と負極集電体とを同じ材料により構成してもよい。

[0047] 電解質は、マグネシウムイオン二次電池において、キャリアとなるマグネシウムをイオン状態で含む。電解質は、例えば、マグネシウム塩を溶媒に溶解させたものであることが好ましい。

[0048] 電解質を非水系とする場合、マグネシウム塩としては、例えば、Mg [N(SO₂CF₃)₂]₂、Mg(BF₄)₂、Mg(PF₆)₂、Mg(ClO₄)₂、Mg(CF₃SO₃)₂、Mg(AsF₆)₂、Mg(TFSI)₂、MgCl₂、N-メ

チルアニリルマグネシウムブロミド (N-methyl anilylmagnesium bromide)、ピリルマグネシウムブロミド (pyrrolidylmagnesium bromide)、グリニャール試薬 (一般式: $RMgX$ で表され、Rは、エチル基、ブチル基などを示しXはCl、Brなどを示す。)などが挙げられる。電解質を水系とする場合、マグネシウム塩としては、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ などが挙げられる。マグネシウム塩は、1種類により構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。

[0049] また、電解質を非水系とする場合、溶媒としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテルなどが挙げられる。非水系溶媒は、1種類により構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。なお、溶媒として、アセトニトリルなどを用いてもよい。

[0050] セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持できるものであれば、特に限定されない。セパレータとしては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微多孔膜などが挙げられる。

[0051] 本発明のマグネシウムイオン二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して対向させ、電解質と共に電池容器内に封入することにより製造することができる。マグネシウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、角形、円筒型、扁平型などであってもよい。

[0052] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0053] (実施例1)

[$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成]

モル等量の Li_2CO_3 (和光純薬社製)、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (純正化学社製)、沈降性非晶質 SiO_2 (関東化学社製) を秤量し、これをジルコニアボール ($\phi 15\text{mm} \times 10$ 個) と共にクロム銅製容器に入れ、アセトンを加えて遊星ボールミル (Fritsch、P-6) を用いて、 400rpm で24時間、粉碎、混合した。その後、減圧下においてアセトンを気化させ、回収した粉末を手押しでペレット成型した。このペレットを Ar 雰囲気下において $400^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温させ、 800°C で6時間焼成した。次に、焼成した粉末を 300°C まで $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で冷却し、その後、自然冷却により室温まで放冷した。その後、炭素を最終生成物中に質量比で10%残留するように添加し、ボールミルを用いて 400rpm で24時間、粉碎、混合し、 Ar 雰囲気下 800°C で再焼成した。得られた粉末をボールミル容器に入れ、 600rpm で1時間、アセトンによる湿式混合を行った。これを減圧下でアセトンを気化させて、表面が炭素で被覆された $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を得た。

[0054] [MgFeSiO_4 の合成と電池の作製]

以下のようにして、作用極及び対極を有するセルを作製し、セルの充放電を行った。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、導電助剤としてのケッチェンブラック (三菱化学社製)、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を質量比で35 : 55 : 10の割合で混合し、 $\phi 13\text{mm}$ で打ち抜いて作用極とした。対極としてリチウム金属、セパレータとしてセルガード#2500を用いた。電解質として、エチレンカーボレート (EC) 及びエチルメチルカーボレート (EMC) の混合溶液 (体積比3 : 7) に LiPF_6 を溶解させた、 $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (3 : 7 v/v) (キシダ化学社製) を用いて行った。セルの組み立てはすべてグローブボックス内、 Ar 雰囲気下で行

った。セルの充放電は、多チャンネル充放電装置HD1001-SM8（北斗電工社製）を用いて行った。セルは、55℃の恒温槽で温度を一定に保った。充電レートは、1/50Cで行った。以上により、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ からのリチウム脱離工程を行った。

[0055] 次に、以下のようにして、作用極及び対極を有するセルを作製し、放電を行った。まず、上記で充電したセルをAr雰囲気下のグローブボックス内で解体し、作用極をエチルメチルカーボネート（キシダ化学社製）で洗浄した後、一晚真空乾燥させた。乾燥させた作用極をφ6mmで打ち抜いて、集電のためのPtメッシュを両面から挟み、作用極とした。作用極の集電体にPt、対極にMg棒、参照極に Ag^+/Ag 電極を用いた。電解質として、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ （キシダ化学社製）をアセトニトリル（和光純薬社製）に溶解させた0.5Mの $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ （TFSI：（トリフルオロメタンスルフォニル）イミド、AN：アセトニトリル）を用いた。作用極およびセルの作製は、全てグローブボックス内Ar雰囲気下で行った。セルの充放電は、HD1001-SM8（北斗電工社製）を用いて行った。セルは、55℃の恒温槽で温度を一定に保った。放電レートは、1/50Cとした。以上のようにして、マグネシウム挿入工程を行い、マグネシウム化合物（ MgFeSiO_4 ）を合成した。

[0056] 得られた MgFeSiO_4 について、波長0.5ÅのCuKα線を用いた粉末X線回折測定（XRD）の結果を、オリビン型の MgFeSiO_4 の粉末X線回折測定値の計算結果と共に、図1に示す。図1から明らかな通り、実施例1で得られた MgFeSiO_4 （イオン交換 MgFeSiO_4 ）は、従来知られているオリビン型の MgFeSiO_4 とは異なるX線回折パターンを有することが分かる。具体的には、実施例1で得られた MgFeSiO_4 の粉末X線回折測定では、2θ値が、少なくとも7.00°～7.75°、10.50°～10.90°、11.00°～11.80°、14.00°～14.50°、及び15.50°～15.90°の範囲に主要な回折ピークを有することが分かる。また、2θ値が、11.00°～11.80°の範囲には、

複数の主要な回折ピークを有することが分かる。さらに、 2θ 値が、少なくとも $9.0^\circ \sim 9.35^\circ$ 、 $10.3^\circ \sim 10.55^\circ$ 、 $13.7^\circ \sim 14.0^\circ$ 、及び $17.5^\circ \sim 17.8^\circ$ の範囲に回折ピークを有することも分かる。また、実施例1で得られた MgFeSiO_4 の格子定数は、斜方晶の $a = 10.239 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.5834 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9081 \text{ \AA}$ であった。

[0057] なお、従来知られているオリビン型構造 MgFeSiO_4 のX線回折パターンは、以下の文献に記載の文献値を用いて算出した。S. A. T. Redlifen et al., Phys. Chem. Minerals., 27, 630-637 (2000)。算出したオリビン型構造の MgFeSiO_4 の粉末X線回折測定値の結果を図1に示す。

[0058] 次に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ からのリチウム脱離工程におけるセルの充電と、その後のマグネシウム挿入工程におけるセルの放電について、充放電曲線を図2に示す。図2から明らかな通り、実施例1で作製したセルでは、 MgFeSiO_4 を正極活物質として用いた場合の理論容量である 334 mAh/g の充電容量が得られ、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ から 2 Li 脱離させることができた。従来、炭素で被覆した $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を用いたセルが、 30°C 下、 $1/20\text{C}$ の条件において、約 200 mAh/g の充放電容量を示すという報告がなされている (D. Lv et al., J. Mater. Chem., 21, 9506-9512 (2011)) が、このような従来のセルに比して、実施例1で作製したセルは、ほぼ理論容量と同等の非常に大きな充電容量を有することが分かる。

[0059] 図2の充放電曲線より、マグネシウム塩を含む電解液による放電で $-0.5 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ 付近にプラトーがあり、 2 Li 脱離分と同等の放電容量が得られていることが分かる。すなわち、リチウム脱離工程において 2 Li^+ を脱離させた FeSiO_4 に、マグネシウム挿入工程において、電気化学的に 1 Mg^{2+} が挿入されており、リチウムとマグネシウムとがイオン交換されたことが分かる。

[0060] 次に、マグネシウム挿入工程を行った後のセルについて、 50°C の恒温槽

で温度を一定に保ち、充放電レートを $1/50\text{C}$ として、5回充放電を繰り返した時の充放電曲線を図3に示す。

[0061] 図3に示されるように、正極活物質として実施例1で得られた MgFeSiO_4 を用いたセルは、充放電を5回繰り返しても、良好な充放電サイクルを示した。また、このセルは、 330mAh/g と高い可逆的充放電容量を示した。このことから、実施例1で得られた MgFeSiO_4 では、Feの拡散によるMgの挿入、脱離の阻害が生じにくいことが分かる。

[0062] (実施例2)

以下のようにして、セルを作製し、充放電を行った。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、導電助剤としてのケッチェンブラック（三菱化学社製）、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を質量比で35：55：10の割合で混合した。これを、 $\phi 6\text{mm}$ で打ち抜き、集電をとるためのPtメッシュを両面から挟み、作用極とした。作用極の集電体にPt、対極にMg棒、参照極に Ag^+/Ag 電極を用いた。電解質として、 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ （キシダ化学社製）をアセトニトリル（和光純薬社製）に溶解させた0.5Mの $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ （TFSI：（トリフルオロメタンスルフォニル）イミド、AN：アセトニトリル）を用いた。作用極およびセルの作製は、全てグローブボックス内Ar雰囲気下で行った。充放電は、HD1001-SM8（北斗電工社製）を用いて行った。セルは、 55°C の恒温槽で温度を一定に保った。充放電レートは、 $1/50\text{C}$ で行った。電解質の安定性を考慮し、充放電における電位範囲は、上限電位 $1.0\text{V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ 、下限電位は $-0.9\text{V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ （もしくは 334mAh/g を最大値）とした。得られたセルの充放電曲線を図4に示す。

[0063] 図4に示されるように、実施例2で作製したセルは、2回の充放電により、ほぼ理論容量での充放電が可能であることが分かる。実施例2においても、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ が電気化学的に MgFeSiO_4 となり、実施例1と同様のセルが得られたと考えられる。実施例2で得られた MgFeSiO_4 の格子定数を測定したところ、斜方晶の $a = 10.24\text{\AA}$ 、 $b = 6.50\text{\AA}$ 、 $c = 4$

． 94 Åであった。

[0064] (比較例1)

従来知られているオリビン型構造を有する $MgMnSiO_4$ を以下の通り作製した。出発物質として、Mg源にMgO（和光純薬社製，>99.9%），Mn源に $MnCO_3$ （高純度化学社製，>99.9%），Si源に SiO_2 （関東化学社製，>99.9%）を用い、それらをエタノール中で12時間、回転速度300rpmの条件で ZrO_2 ボールを用いてボールミルし、出発物質の微粒子化を行った。この出発物質に対して、フラックスを、出発物質：フラックス=1：4（mol%）の比率で混合し（フラックスLiCl：KCl=58.2：41.8（mol%））、アルミナ管中でAr+3質量% H_2 ガスをフローしながら焼成した。焼成後、得られた生成物とフラックスとの混合物を超純水で数回洗浄し、フラックスを完全に除去した。その後、吸引ろ過により生成物を単離した。得られた生成物を120℃真空下で2時間以上乾燥させ、残存水分を除去して、 $MgMnSiO_4$ を得た。なお、従来知られているオリビン型構造の $MgMnSiO_4$ は、図1に示す $MgFeSiO_4$ と同様のX線回折パターンを有する。また、従来知られているオリビン型構造の $MgMnSiO_4$ の格子定数は、 $a=10.4510\text{Å}$ 、 $b=6.12446\text{Å}$ 、 $c=4.80757\text{Å}$ である（S. Yamazaki et al., Powder. Diffr., 16 (2001) 115）。

[0065] 次に、得られた $MgMnSiO_4$ を用い、実施例1と同様にして、セルを作製した。得られたセルについて、充電と、その後のマグネシウム挿入工程におけるセルの放電における充放電曲線を図5に示す。図5から明らかな通り、比較例1で作製したセルは、理論容量と比較して、0.3Mg分程度の充放電容量しか有していなかった。

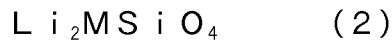
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $MgMSiO_4$ (1)
[式中、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。] で表され、
波長0.5 ÅのX線を用いた粉末X線回折による測定において、2θ値が、少なくとも7.00°～7.75°、10.50°～10.90°、11.00°～11.80°、14.00°～14.50°、及び15.50°～15.90°の範囲に主要な回折ピークを有する、マグネシウム化合物。
- [請求項2] 前記一般式(1)において、MがFeを含む、請求項1に記載のマグネシウム化合物。
- [請求項3] 前記一般式(1)において、MがFeである、請求項1または2に記載のマグネシウム化合物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のマグネシウム化合物を含む、マグネシウムイオン二次電池の正極活物質。
- [請求項5] 請求項4に記載の正極活物質を含む、マグネシウムイオン二次電池の正極。
- [請求項6] 請求項5に記載の正極と、負極と、電解質と、セパレータとを含む、マグネシウムイオン二次電池。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか一項に記載のマグネシウム化合物の製造方法であって、
リチウム塩を含む電解質中において、一般式：
 Li_2MSiO_4 (2)
[式中、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。]
で表されるリチウム化合物から、リチウムを脱離させるリチウム脱離工程と、
前記リチウム脱離工程の後、マグネシウム塩を含む電解質中におい

て、前記リチウムが脱離されたリチウム化合物にマグネシウムを挿入するマグネシウム挿入工程と、
を備える、マグネシウム化合物の製造方法。

[請求項8] 請求項1～3のいずれか一項に記載のマグネシウム化合物の製造方法であって、

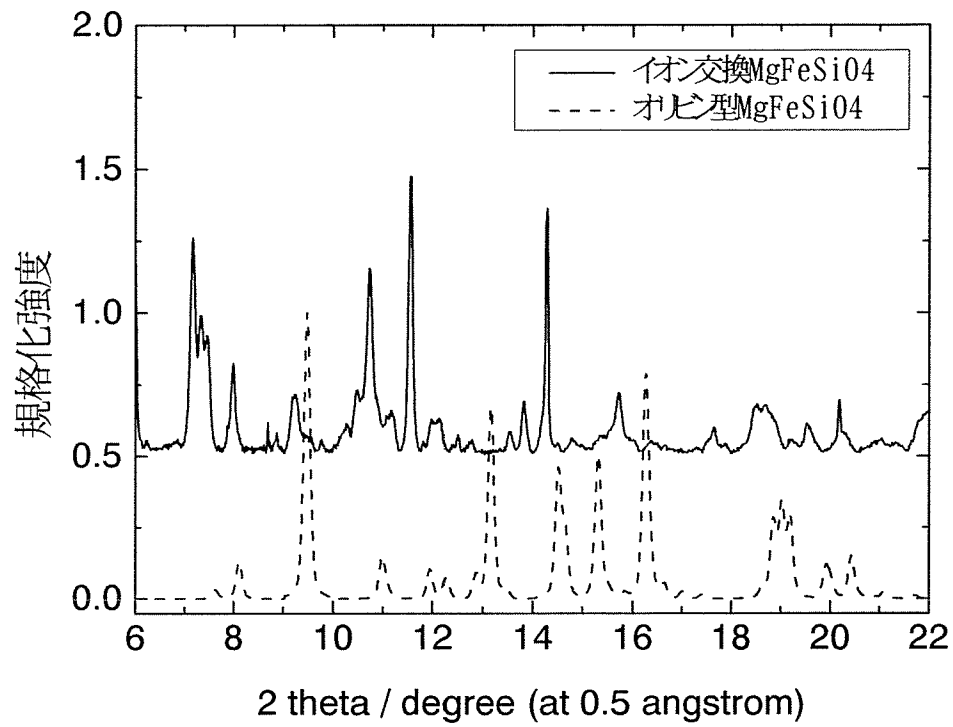
マグネシウム塩を含む電解質中において、一般式：



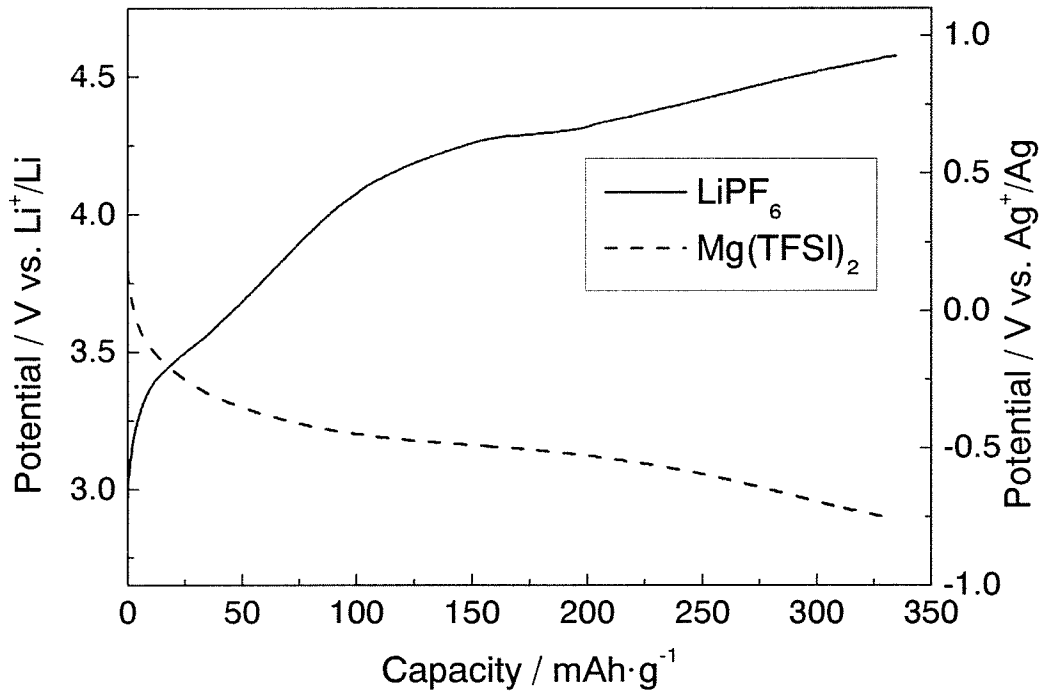
[式中、Mは、Fe、Cr、Mn、Co、及びNiのうち少なくとも1種である。]

で表されるリチウム化合物から、リチウムを脱離させた後、前記リチウムが脱離されたリチウム化合物にマグネシウムを挿入する工程を備える、マグネシウム化合物の製造方法。

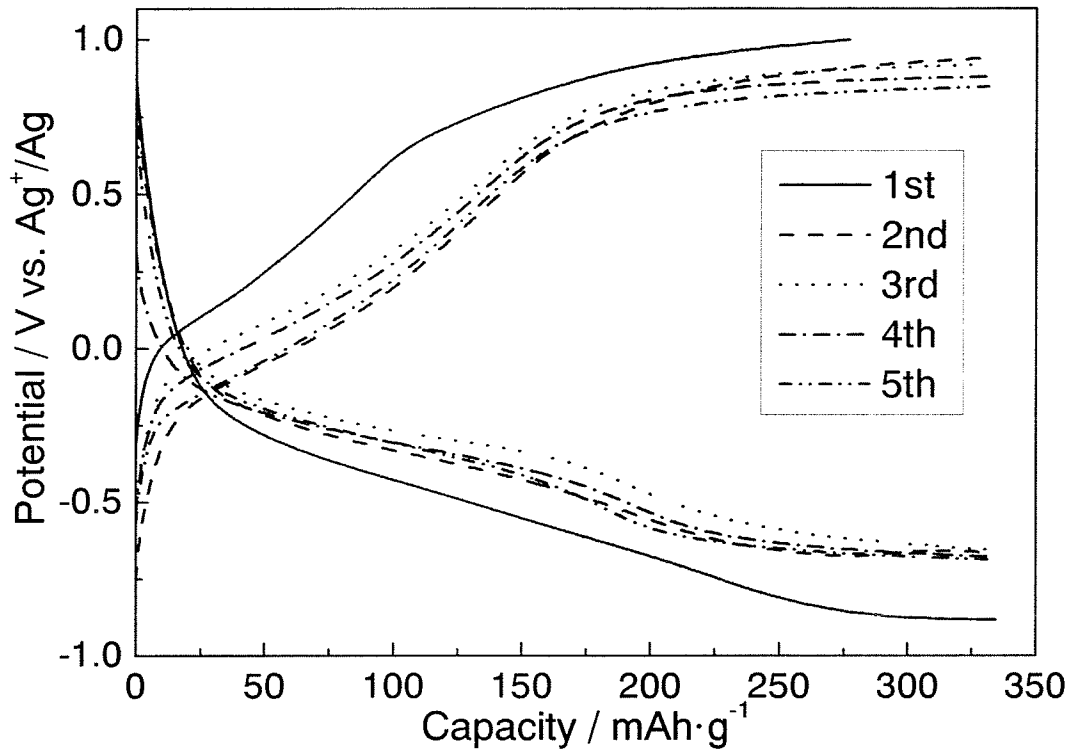
[図1]



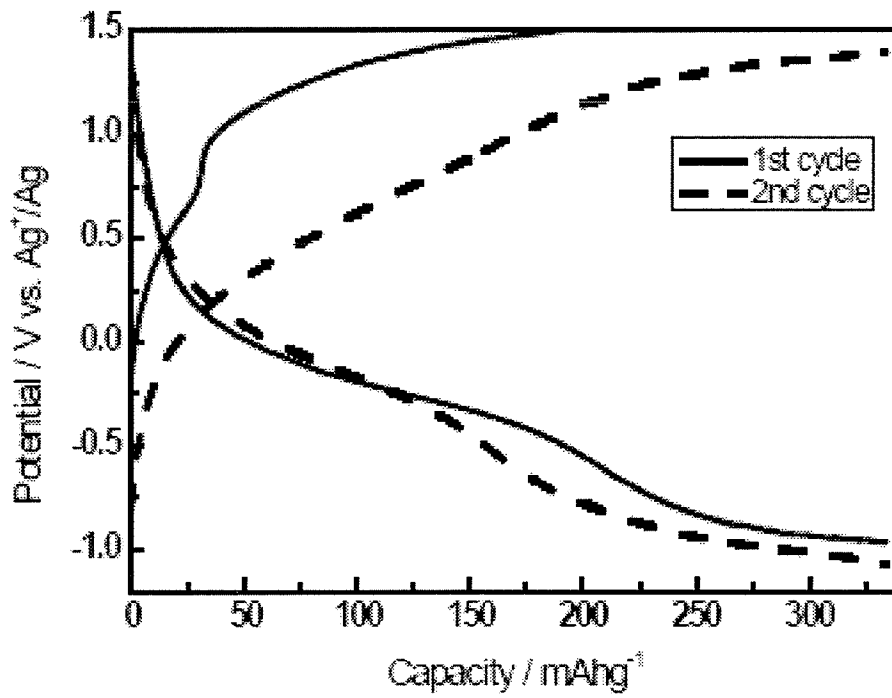
[図2]



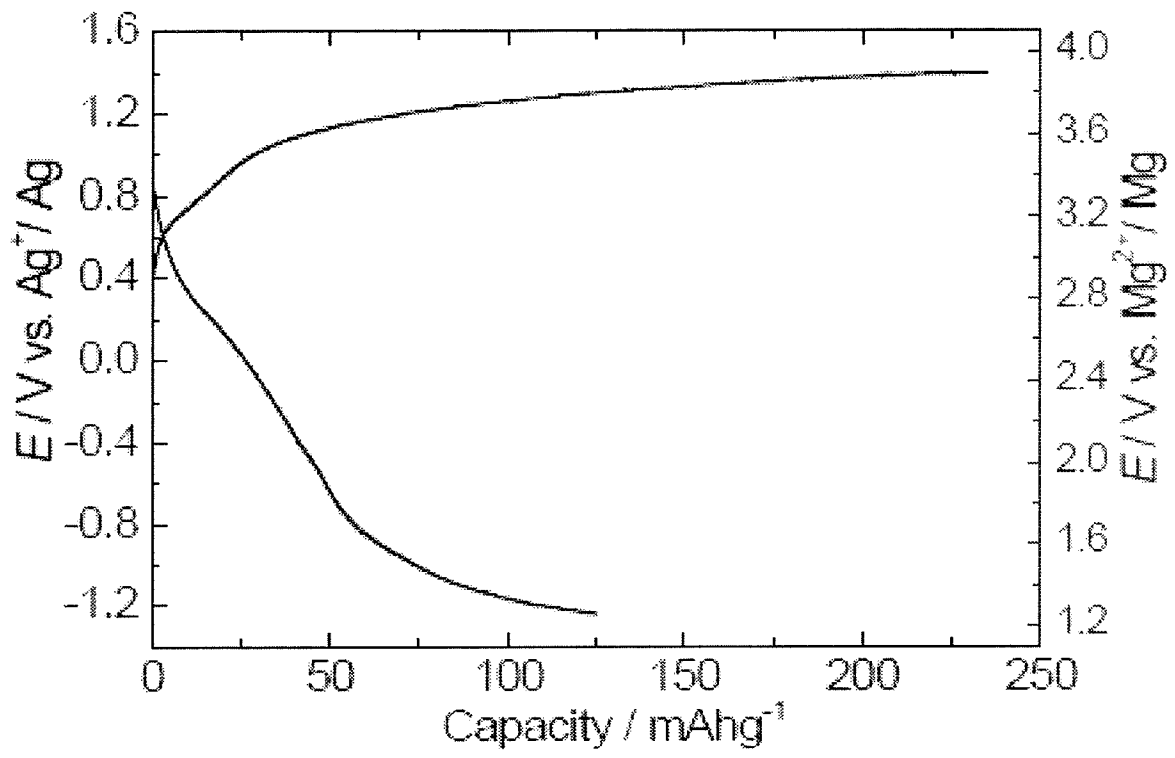
[圖3]



[圖4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58(2010.01)i, C01B33/20(2006.01)i, C01B33/22(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/58, C01B33/20, C01B33/22, H01M10/054

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

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 2011/150093 A1 (PELLION TECHNOLOGIES INC.), 01 December 2011 (01.12.2011), paragraphs [0016] to [0020], [0096] to [0098]; example 6 & US 2012/0219856 A1 & EP 2577780 A & CA 2799209 A & JP 2013-533577 A	1-7 8
A	NULI YanNa et al., MgFeSiO ₄ prepared via a molten salt method as a new cathode material for rechargeable magnesium batteries, Chinese Science Bulletin, 2011.02, Vol.56 No.4-5, pp.386-390	1-8

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

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

Date of the actual completion of the international search 30 September, 2013 (30.09.13)	Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069854

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 2002-025555 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 25 January 2002 (25.01.2002), entire text; all drawings (Family: none)	8
P,A	JP 2012-171825 A (Toyota Industries Corp.), 10 September 2012 (10.09.2012), paragraphs [0042] to [0047]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-8
P,A	WO 2012/133396 A1 (Shoei Chemical Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; all drawings & CN 102723479 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B33/20(2006.01)i, C01B33/22(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/58, C01B33/20, C01B33/22, H01M10/054		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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） SpringerLink		
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 A	WO 2011/150093 A1 (PELLION TECHNOLOGIES INC.) 2011.12.01, [0016]-[0020], [0096]-[0098], EXAMPLE 6 & US 2012/0219856 A1 & EP 2577780 A & CA 2799209 A & JP 2013-533577 A NULI YanNa et al., MgFeSiO ₄ prepared via a molten salt method as a new cathode material for rechargeable magnesium batteries, Chinese Science Bulletin, 2011.02, Vol.56 No.4-5, pp.386-390	1-7 8 1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.09.2013	国際調査報告の発送日 08.10.2013	
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） 吉田 安子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 4 4 9 4

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	JP 2002-025555 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.01.25, 全文, 全 図 (ファミリーなし)	8
P, A	JP 2012-171825 A (株式会社豊田自動織機) 2012.09.10, [0042]-[0047], 図 1-4 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2012/133396 A1 (昭栄化学工業株式会社) 2012.10.04, 全文, 全 図 & CN 102723479 A	1-8