

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2016年12月15日(15.12.2016)

(10) 国際公開番号
WO 2016/199732 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066795
 - (22) 国際出願日: 2016年6月6日(06.06.2016)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2015-117810 2015年6月10日(10.06.2015) JP
 - (71) 出願人: 学校法人東京理科大学(TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 井手本 康 (IDEMOTO, Yasushi); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 北村 尚斗 (KITAMURA, Naoto); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 石田 直哉 (ISHIDA, Naoya); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号
- H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR MAGNESIUM SECONDARY CELL, POSITIVE ELECTRODE FOR MAGNESIUM SECONDARY CELL, AND MAGNESIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: マグネシウム二次電池用正極活物質、マグネシウム二次電池用正極、及びマグネシウム二次電池

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a positive electrode active material for a magnesium secondary cell with which it is possible to obtain a magnesium secondary cell exhibiting excellent charge/discharge characteristics; and a positive electrode for a magnesium secondary cell and a magnesium secondary cell in which the positive electrode active material is used. The present invention pertains to: a positive electrode active material for a magnesium secondary cell comprising a magnesium composite oxide, which is represented by the composition formula (1): $Mg_xM1_yM2_zO_2$ and which has a layered rock-salt type crystal structure of space group Fm-3m; and a positive electrode for a magnesium secondary cell and a magnesium secondary cell in which the positive electrode active material is used. In formula (1): M1 is Ni, Co, or Mn; M2 is at least one element, different from M1, selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Nb, W, Mo, and Ru; $0 < x \leq 1$; $0 < y < 2$; $0 < z < 1$; and $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$.

(57) 要約: 本発明は、良好な充放電特性を示すマグネシウム二次電池を得ることが可能なマグネシウム二次電池用正極活物質、並びにその正極活物質を用いたマグネシウム二次電池用正極及びマグネシウム二次電池を提供することを課題とする。本発明は、式(1): $Mg_xM1_yM2_zO_2$ の組成式で表され、空間群Fm-3mの岩塩型結晶構造を有するマグネシウム複合酸化物からなるマグネシウム二次電池用正極活物質、並びにその正極活物質を用いたマグネシウム二次電池用正極及びマグネシウム二次電池に関する。式(1)中、M1は、Ni、Co、又はMnであり、M2は、M1とは異なり、且つ、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Nb、W、Mo、及びRuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y < 2$ であり、 $0 < z < 1$ であり、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ である。

WO 2016/199732 A1

明 細 書

発明の名称：

マグネシウム二次電池用正極活物質、マグネシウム二次電池用正極、及び
マグネシウム二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、マグネシウム二次電池用正極活物質、マグネシウム二次電池用正極、及びマグネシウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、蓄電池の用途がモバイル機器から自動車、定置用電源等へと多様化しており、従来のリチウムイオン二次電池に代わる安価で高エネルギー密度を有する次世代二次電池の開発が期待されている。次世代二次電池の中でも特にマグネシウム二次電池は、(i) 充放電で二電子反応を利用できるため高容量が期待できる、(ii) 負極に使用可能なマグネシウムは安全性に優れていることに加えて電位が比較的低位のため、電池の高電圧作動が可能になる、(iii) マグネシウムは産地偏在のリスクが少なく安価である、等の多くの利点があり、研究開発が進みつつある。

[0003] 開発当初、マグネシウム二次電池の正極活物質としては、 TiS_2 、 ZrS_2 、 RuO_2 、 Co_3O_4 、 V_2O_5 等が用いられていたが、近年になり様々な結晶構造のマグネシウム複合酸化物が提案されている。

[0004] 例えば、Ichitsuboらの論文 (Tetsu Ichitsubo, et al., Journal of Materials Chemistry, 21, 11764 (2011)) には、マグネシウム二次電池の正極活物質として、岩塩型構造を有する $Mg_{0.67}Ni_{1.33}O_2$ が開示されている。

また、Yagiらの論文 (Shunsuke Yagi, et al., Japanese Journal of Applied Physics, 52, 025501 (2013)) には、岩塩型構造を有する $MgNiO_2$ の合成方法が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

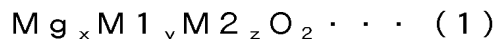
[0005] しかし、本発明者らが検討したところ、Ichitsuboらの論文及びYagiらの論文に記載されているようなマグネシウム複合酸化物をマグネシウム二次電池の正極活物質とした場合、放電容量が小さくなり、良好な充放電特性を示すマグネシウム二次電池を得ることは困難であった。

[0006] そこで、本開示は、良好な充放電特性を示すマグネシウム二次電池を得ることが可能なマグネシウム二次電池用正極活物質、並びにその正極活物質を用いたマグネシウム二次電池用正極及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] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

<1> 下記式(1)の組成式で表され、空間群Fm-3mの岩塩型結晶構造を有するマグネシウム複合酸化物からなるマグネシウム二次電池用正極活物質。



(式(1)中、M1は、Ni、Co、又はMnであり、M2は、M1とは異なり、且つ、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Nb、W、Mo、及びRuからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y < 2$ であり、 $0 < z < 1$ であり、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ である。)

[0008] <2> 前記式(1)中のM1が、Niである<1>に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質。

[0009] <3> 前記式(1)中のM2が、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、及びCuからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である<1>又は<2>に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質。

[0010] <4> 前記式(1)中、 $0 < x \leq 0.8$ であり、 $0.5 \leq y < 2$ であり、 $0 < z \leq 0.6$ であり、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ である<1>~<3>のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質。

[0011] <5> <1>~<4>のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質を含むマグネシウム二次電池用正極。

[0012] <6> <5>に記載のマグネシウム二次電池用正極と、負極と、非水電解液とを有するマグネシウム二次電池。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、良好な充放電特性を示すマグネシウム二次電池を得ることが可能なマグネシウム二次電池用正極活物質、並びにその正極活物質を用いたマグネシウム二次電池用正極及びマグネシウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]合成例1で得たマグネシウム複合酸化物の粉末X線回折パターンを示す図である。

[図2]実施例1で作製したマグネシウム二次電池の初回放充電曲線を示す図である。

[図3]実施例2で作製したマグネシウム二次電池の初回放充電曲線を示す図である。

[図4]比較例1で作製したマグネシウム二次電池の初回充放電曲線を示す図である。

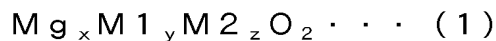
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を適用したマグネシウム二次電池用正極活物質、マグネシウム二次電池用正極、及びマグネシウム二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。また、本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0016] <マグネシウム二次電池用正極活物質>

本実施形態のマグネシウム二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」という。）は、下記式（１）の組成式で表され、空間群 $Fm\bar{3}m$ の岩塩型結晶構造を有するマグネシウム複合酸化物からなるものである。この正極活物質を用いてマグネシウム二次電池を構成することにより、良好な充放電特性を示すマグネシウム二次電池を得ることができる。



[0017] 上記式（１）中、元素M1は、Ni、Co、又はMnである。エネルギー密度の観点から、元素M1は、Niであることが好ましい。

[0018] 上記式（１）中、元素M2は、元素M1とは異なり、且つ、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Nb、W、Mo、及びRuからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。正極活物質の単位質量あたりの充放電容量の観点から、元素M2は、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、及びCuからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であることが好ましく、Ni、Co、Mn、V、Fe、及びCuからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であることがより好ましい。

元素M2の種類数は特に制限されない。合成プロセスの観点から、元素M2の種類数は、１種～３種であることが好ましく、１種又は２種であることがより好ましい。

ある実施態様では、上記式（１）中の元素M1は、Niであり、元素M2は、Coである。

[0019] 上記式（１）中、 x は、マグネシウム複合酸化物中におけるMgの存在割合を示し、 $0 < x \leq 1$ である。マグネシウム複合酸化物がマグネシウム二次電池の正極活物質として機能する場合、充放電状態によって x の値は変化する。負極に金属マグネシウム、マグネシウム合金等を用いるため、 $0 < x \leq 0.8$ であることが好ましく、 $0 < x \leq 0.5$ であることがより好ましい。

[0020] 上記式（１）中、 y は、マグネシウム複合酸化物中における元素M1の存在割合を示し、 $0 < y < 2$ である。充放電容量の観点から、 $0.5 \leq y < 2$

であることが好ましく、 $1 \leq y < 2$ であることがより好ましい。

[0021] 上記式(1)中、 z は、マグネシウム複合酸化物中における元素M2の存在割合を示し、 $0 < z < 1$ である。元素M2が2種以上の元素を含む場合、各元素の比率は特に制限されない。充放電容量の観点から、 $0 < z \leq 0.6$ であることが好ましい。

[0022] 上記式(1)中、 $x + y + z$ は、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ である。

[0023] 上記式(1)中、 x 、 y 、及び z としては、 $0 < x \leq 0.8$ であり、 $0.5 \leq y < 2$ であり、 $0 < z \leq 0.6$ であり、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ であることが好ましい。

[0024] 上記式(1)で表されるマグネシウム複合酸化物を合成する方法としては、特に制限されず、逆共沈法、固相法、水熱法等の公知の合成方法を適宜採用することができる。これらの合成方法の中でも、均一相を得やすいことから、逆共沈法が好ましい。

[0025] 上記式(1)で表されるマグネシウム複合酸化物を逆共沈法により合成する方法は、例えば以下のとおりである。

[0026] まず、マグネシウム化合物と、元素M1を含む化合物と、元素M2を含む化合物と、沈殿剤とを含有する水溶液を準備する。

[0027] マグネシウム化合物、元素M1を含む化合物、又は元素M2を含む化合物としては、マグネシウム、元素M1、又は元素M2を含む水溶性化合物が挙げられる。水溶性化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、水酸化物、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等)などが挙げられる。これらの水溶性化合物は、水和物であってもよい。また、これらの水溶性化合物は、それぞれ1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

沈殿剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。沈殿剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] 水溶液中におけるマグネシウム化合物、元素M1を含む化合物、及び元素M2を含む化合物の混合比は、上記式(1)中の x 、 y 、及び z の値に応じ

た混合比とすることができる。

[0029] 次に、この水溶液を50℃～90℃で30分間～120分間攪拌することにより、沈殿物を生成させる。

次に、沈殿物を洗浄して乾燥することにより、前駆体を得る。

その後、前駆体を550℃～950℃で12時間～48時間焼成することにより、上記式(1)で表されるマグネシウム複合酸化物を得ることができる。

[0030] <マグネシウム二次電池用正極>

本実施形態のマグネシウム二次電池用正極(以下、単に「正極」という。)は、前述した正極活物質を含むものである。正極は、正極活物質を含有する正極合剤をフィルム化し、正極集電体上に圧着することにより製造することができる。或いは、正極合剤に有機溶媒を添加したペーストを正極集電体上に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、更に必要に応じて圧延することにより製造することができる。

[0031] 正極集電体としては、特に制限されず、公知の正極集電体を使用することができる。正極集電体としては、アルミニウム、ステンレス、銅等からなる箔、メッシュ等が挙げられる。

[0032] 正極合剤は、正極活物質と、必要に応じて結着剤、導電助剤等とを混合することにより調製することができる。結着剤及び導電助剤としては、特に制限されず、それぞれ公知の材料を使用することができる。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルゴム等が挙げられる。結着剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

導電助剤としては、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属繊維等が挙げられる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等が挙げられる。導電助剤は、1種を単独で使用してもよく、

2種以上を併用してもよい。

[0033] 正極合剤に有機溶媒を添加してペースト化する場合、有機溶媒としては特に制限されず、公知の材料を使用することができる。有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。有機溶媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。正極集電体に対するペーストの塗布量は、マグネシウム二次電池の用途等に応じて適宜決定することが好ましい。

[0034] <マグネシウム二次電池>

本実施形態のマグネシウム二次電池は、前述した正極と、負極と、非水電解液とを有するものである。正極と負極との間にはセパレータが介在している。正極については前述したとおりであるため、以下では、正極以外の構成について詳細に説明する。

[0035] (負極)

負極は、マグネシウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質を含む。

負極活物質としては、金属マグネシウム及びマグネシウム合金が挙げられる。マグネシウム合金としては、Mg-Al合金、Mg-Zn合金、Mg-Mn合金、Mg-Ni合金、Mg-Sb合金、Mg-Sn合金、Mg-In合金等が挙げられる。

また、負極活物質としては、マグネシウムと合金化するアルミニウム、亜鉛、リチウム、シリコン、スズ等の材料を用いることもできる。また、負極活物質としては、マグネシウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出可能な黒鉛、非晶質炭素等の炭素材料を用いることもできる。

[0036] 負極は、金属マグネシウム、マグネシウム合金等の負極活物質を電極に適した形状(板状等)に成形して作成することができる。

[0037] また、負極は、上記の負極活物質を含有する負極合剤ペーストを負極集電体上に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、更に必要に応じて圧延することにより作製することもできる。負極集電体としては、特に制限されず、公知の負極集電体を使用することができる。負極集電体としては、アルミニウ

ム、ステンレス、銅等からなる箔、メッシュ等が挙げられる。

[0038] 負極合剤ペーストは、負極活物質と、必要に応じて結着剤、導電助剤等を有機溶媒に添加して混合することにより調製することができる。結着剤、導電助剤、及び有機溶媒としては、正極と同様の材料を用いることができる。

[0039] (セパレータ)

セパレータは、正極と負極との間に介在するように設けられ、正極と負極とを絶縁する。セパレータとしては、特に制限されず、公知のセパレータを使用することができる。セパレータの材料としては、ガラス、セラミックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。セパレータの形状としては多孔質体等が挙げられる。

[0040] (非水電解液)

非水電解液は、非水溶媒と、溶質である支持塩とを含む。非水溶媒及び支持塩としては、特に制限されず、それぞれ公知の材料を使用することができる。

非水溶媒としては、アセトニトリル、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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、イオン液体等が挙げられる。

支持塩としては、 $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ 、 $Mg(SO_3CF_3)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $Mg(BF_4)_2$ 、 $Mg(PF_6)_2$ 等が挙げられる。

[0041] (マグネシウム二次電池の形状等)

マグネシウム二次電池の形状は特に制限されず、コイン型、円筒型、積層

型等のいずれであってもよい。また、マグネシウム二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）は、非双極型（内部並列接続型）であっても双極型（内部直列接続型）であってもよい。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0043] [合成例 1]

炭酸ナトリウム 1.48 g を二次蒸留水 200 mL に溶解し、水溶液を 80°C に加熱した。1.0 mol/L 硝酸マグネシウム水溶液 8.00 mL と、1.0 mol/L 硝酸ニッケル水溶液 6.40 mL と、1.0 mol/L 硝酸コバルト水溶液 1.60 mL とに蒸留水を加えて 100 mL にメスアップした溶液を上記の水溶液に添加し、80°C で 30 分間攪拌した。攪拌後、沈殿物を吸引濾過し、80°C の水で洗浄した後、大気中、100°C で 24 時間乾燥させることにより、前駆体を得た。得られた前駆体を自動乳鉢で 24 時間混合した後、大気中、750°C で 24 時間焼成することにより、マグネシウム複合酸化物を得た。焼成時の昇温速度は 5°C/分とした。

[0044] 得られたマグネシウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置（PANalytical 製、X'Pert Pro）により結晶構造を分析したところ、回折ピークは全て空間群 $Fm-3m$ の岩塩型結晶構造に帰属され、単一相が得られたことが確認された。合成例 1 で得られたマグネシウム複合酸化物の粉末 X 線回折パターンを図 1 に示す。

[0045] また、得られたマグネシウム複合酸化物について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（（株）島津製作所製、ICPE-9000）により化学組成を分析した。更に、放射光 X 線回折装置（BL02B2、Spring-8）により結晶構造を分析し、得られた回折パターンに基づいてリートベルト解析を行い、結晶学的特性を調べた。リートベルト解析には、リートベルト解析用ソフト R I E T A N - F P を用いた。結晶構造パラメータを下記表 1 に示す。

[0046] [表1]

Space group: $Fm-3m$, $R_{wp} = 1.62\%$, $R_p = 1.20\%$, $R_g = 1.98\%$
 $S = 0.820$, $a = 0.419578(2)$ nm

Atom	Site	g	x	y	z	B (\AA^2)
Mg	$4a$	0.2235 (2)	0	0	0	0.183 (5)
Ni	$4a$	0.6148	= Mg (x)	= Mg (y)	= Mg (z)	= Mg (B)
Co	$4a$	0.1229	= Mg (x)	= Mg (y)	= Mg (z)	= Mg (B)
O	$4b$	1	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0.374 (6)

[0047] リートベルト解析の結果、金属サイトに空孔を有する $Mg_{0.447}Ni_{1.229}Co_{0.246}O_2$ の組成式であることが確認された。

[0048] [合成例2]

炭酸ナトリウム 1.48 g を二次蒸留水 200 mL に溶解し、水溶液を 80°C に加熱した。1.0 mol/L 硝酸マグネシウム水溶液 16.00 mL と、1.0 mol/L 硝酸ニッケル水溶液 6.40 mL と、1.0 mol/L 硝酸コバルト水溶液 1.60 mL とに蒸留水を加えて 100 mL にメスアップした溶液を上記の水溶液に添加し、80°C で 30 分間攪拌した。攪拌後、沈殿物を吸引濾過し、80°C の水で洗浄した後、大気中、100°C で 24 時間乾燥させることにより、前駆体を得た。得られた前駆体を自動乳鉢で 24 時間混合した後、大気中、750°C で 24 時間焼成することにより、マグネシウム複合酸化物を得た。焼成時の昇温速度は 5°C/分とした。

[0049] 得られたマグネシウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置 (PANalytical 製、X'Pert Pro) により結晶構造を分析したところ、回折ピークは全て空間群 $Fm-3m$ の岩塩型結晶構造に帰属され、単一相が得られたことが確認された。

[0050] また、得られたマグネシウム複合酸化物について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ((株)島津製作所製、ICPE-9000) により化学組成を分析した。更に、放射光 X 線回折装置 (BL02B2、Spring-8) により結晶構造を分析し、得られた回折パターンに基づいて合成例 1 と同様にリートベルト解析を行い、結晶学的特性を調べた。結晶構造パラメータ

を下記表 2 に示す。

[0051] [表2]

Space group: $Fm\bar{3}m$, $R_{wp} = 2.72\%$, $R_p = 2.06\%$, $R_e = 2.99\%$

$S = 0.91$, $a = 0.419719(1)$ nm

Atom	Site	g	x	y	z	B (\AA^2)
Mg	$4a$	0.3194 (5)	0	0	0	0.170 (2)
Ni	$4a$	0.5093	= Mg (x)	= Mg (y)	= Mg (z)	= Mg (B)
Co	$4a$	0.1281	= Mg (x)	= Mg (y)	= Mg (z)	= Mg (B)
O	$4b$	1	1/2	1/2	1/2	0.375 (8)

[0052] リートベルト解析の結果、金属サイトに空孔を有する $Mg_{0.639}Ni_{1.018}Co_{0.256}O_2$ の組成式であることが確認された。

[0053] [合成例 3]

炭酸ナトリウム 1.48 g を二次蒸留水 200 mL に溶解し、水溶液を 80°C に加熱した。1.0 mol/L 硝酸マグネシウム水溶液と 1.0 mol/L 硝酸ニッケル水溶液と 1.0 mol/L 硝酸コバルト水溶液とを所定比で混合した後に蒸留水を加えて 100 mL にメスアップした溶液を上記の水溶液に添加し、80°C で 30 分間攪拌した。攪拌後、沈殿物を吸引濾過し、80°C の水で洗浄した後、大気中、100°C で 24 時間乾燥させることにより、前駆体を得た。得られた前駆体を自動乳鉢で 24 時間混合した後、大気中、750°C で 24 時間焼成することにより、マグネシウム複合酸化物を得た。焼成時の昇温速度は 5°C/分とした。

[0054] 得られたマグネシウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置 (PANalytical 製、X'Pert Pro) により結晶構造を分析したところ、回折ピークは全て空間群 $Fm\bar{3}m$ の岩塩型結晶構造に帰属され、単一相が得られたことが確認された。

[0055] また、得られたマグネシウム複合酸化物について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ((株) 島津製作所製、ICPE-9000) により化学組成を分析した。更に、放射光 X 線回折装置 (BL02B2、Spring-8) により結晶構造を分析し、得られた回折パターンに基づいて合成例 1 と同

様にリートベルト解析を行い、結晶学的特性を調べた。結晶構造パラメータを下記表3に示す。

[0056] [表3]

Space group: $Fm\bar{3}m$, $R_{wp} = 2.86\%$, $R_p = 2.09\%$, $R_g = 2.14\%$
 $S = 1.33$, $a = 0.419572(1)$ nm

Atom	Site	g	x	y	z	B (\AA^2)
Mg	4a	0.02298 (3)	0	0	0	0.204
Ni	4a	0.7586	= Mg (x)	= Mg (y)	= Mg (z)	= Mg (B)
Co	4a	0.1828	= Mg (x)	= Mg (y)	= Mg (z)	= Mg (B)
O	4b	1	1/2	1/2	1/2	0.392 (8)

[0057] リートベルト解析の結果、金属サイトに空孔を有する $Mg_{0.046}Ni_{1.517}Co_{0.366}O_2$ の組成式であることが確認された。

[0058] [比較合成例1]

炭酸ナトリウム1.48gを二次蒸留水200mLに溶解し、水溶液を70℃に加熱した。1.0mol/L硝酸マグネシウム水溶液8.00mLと、1.0mol/L硝酸ニッケル水溶液8.00mLとに蒸留水を加えて100mLにメスアップした溶液を上記の水溶液に添加し、70℃で30分間攪拌した。攪拌後、沈殿物を吸引濾過し、大気中、100℃で24時間乾燥させることにより、前駆体を得た。得られた前駆体を自動乳鉢で24時間混合した後、大気中、950℃で24時間焼成することにより、マグネシウム複合酸化物を得た。焼成時の昇温速度は5℃/分とした。

[0059] 得られたマグネシウム複合酸化物について、粉末X線回折装置 (PANalytical製、X'Pert Pro) により結晶構造を分析したところ、回折ピークは全て空間群 $Fm\bar{3}m$ の岩塩型結晶構造に帰属され、単一相が得られたことが確認された。

[0060] また、得られたマグネシウム複合酸化物について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 ((株)島津製作所製、ICPE-9000) により化学組成を分析した。更に、放射光X線回折装置 (BL02B2、Spring-8) により結晶構造を分析し、得られた回折パターンに基づいて合成例1と同

様にリートベルト解析を行い、結晶学的特性を調べた。リートベルト解析の結果、 $Mg_{0.468}Ni_{1.532}O_2$ の組成式であることが確認された。

[0061] [実施例 1]

(マグネシウム二次電池の作製)

合成例 2 で得たマグネシウム複合酸化物 (正極活物質) 50 質量部と、ポリテトラフルオロエチレン (結着剤) 10 質量部と、カーボンブラック (導電助剤; Timcal 製、SuperC65) 50 質量部とを混合し、乾式で正極合剤フィルムを作製した。この正極合剤フィルムを 15 mm φ のアルミニウムメッシュ (集電体、100メッシュ) に圧着し、110°C で乾燥させて正極を作製した。

また、金属マグネシウム板 ((株) ニラコ製、純度 99.9 質量%、厚さ 0.10 mm) を 15 mm φ に打ち抜いて負極を作製した。

[0062] セパレータとしては、ガラスペーパー (日本板硝子 (株) 製、TGP-008F) を準備した。

非水電解液は、支持塩である $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ を、濃度が 0.5 mol/L となるようにアセトニトリル中に溶解して調製した。そして、非水電解液を正極及びセパレータに含浸させた。

[0063] その後、正極、セパレータ、負極の順にステンレスセル (宝泉 (株) 製、HSフラットセル) 内に積層し、マグネシウム二次電池を作製した。

[0064] (評価)

作製したマグネシウム二次電池について、60°C の恒温槽内で充放電試験を行った。詳細には、電流密度 5 mA/g で放電を行い、電位が 0 V (vs. Mg/Mg^{2+}) に達した時点で充電に切り替え、電流密度 5 mA/g で充電を続けた。

実施例 1 のマグネシウム二次電池の初回放充電曲線を図 2 に示す。図 2 から分かるように、実施例 1 のマグネシウム二次電池は、200 mAh/g を超える初回放電容量を示した。

[0065] [実施例 2]

(マグネシウム二次電池の作製)

合成例2で得たマグネシウム複合酸化物の代わりに合成例3で得たマグネシウム複合酸化物を使用したほかは、実施例1と同様にしてマグネシウム二次電池を作製した。

[0066] (評価)

作製したマグネシウム二次電池について、60℃の恒温槽内で充放電試験を行った。詳細には、電流密度5 mA/gで放電を行い、電位が0 V (vs. Mg/Mg²⁺) に達した時点で充電に切り替え、電位が3 V (vs. Mg/Mg²⁺) に達するまで、電流密度5 mA/gで充電を続けた。

実施例2のマグネシウム二次電池の初回放充電曲線を図3に示す。図3から分かるように、実施例2のマグネシウム二次電池は、160 mAh/gを超える初回放電容量を示した。

[0067] また、充放電前の正極と、充放電を50サイクル繰り返した後の正極とについて、誘導結合プラズマ発光分光分析装置((株)島津製作所製、ICPE-9000)により、正極合剤層中のマグネシウムの組成を分析した。その結果、充放電前のマグネシウム組成が0.0294 pfuであったのに対し、充放電を50サイクル繰り返した後のマグネシウム組成は0.279 pfuであり、マグネシウム複合酸化物の構造中にマグネシウムが挿入されたことが示唆された。

[0068] [比較例1]

(マグネシウム二次電池の作製)

合成例2で得たマグネシウム複合酸化物の代わりに比較合成例1で得たマグネシウム複合酸化物を使用したほかは、実施例1と同様にしてマグネシウム二次電池を作製した。

[0069] (評価)

作製したマグネシウム二次電池について、60℃の恒温槽内で充放電試験を行った。詳細には、電流密度5 mA/gで充電を行い、電位が3 V (vs. Mg/Mg²⁺) に達した時点で放電に切り替え、電位が0 V (vs. Mg

／Mg²⁺) に達するまで、電流密度 5 mA／g で放電を続けた。

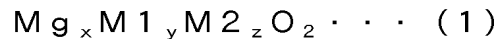
比較例 1 のマグネシウム二次電池の初回充放電曲線を図 4 に示す。図 4 から分かるように、比較例 1 のマグネシウム二次電池は、初回放電容量が 70 mA h／g に満たなかった。

[0070] 2015年6月10日に出願された日本出願2015-117810の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)の組成式で表され、空間群Fm-3mの岩塩型結晶構造を有するマグネシウム複合酸化物からなるマグネシウム二次電池用正極活物質。



(式(1)中、M1は、Ni、Co、又はMnであり、M2は、M1とは異なり、且つ、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Nb、W、Mo、及びRuからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y < 2$ であり、 $0 < z < 1$ であり、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ である。)

[請求項2] 前記式(1)中のM1が、Niである請求項1に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質。

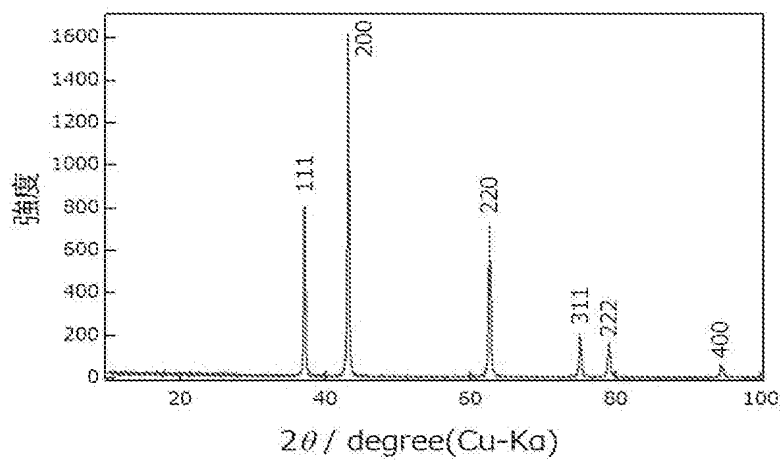
[請求項3] 前記式(1)中のM2が、Ni、Co、Mn、Ti、V、Cr、Fe、及びCuからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1又は請求項2に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質。

[請求項4] 前記式(1)中、 $0 < x \leq 0.8$ であり、 $0.5 \leq y < 2$ であり、 $0 < z \leq 0.6$ であり、 $1.5 \leq x + y + z \leq 2.0$ である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質。

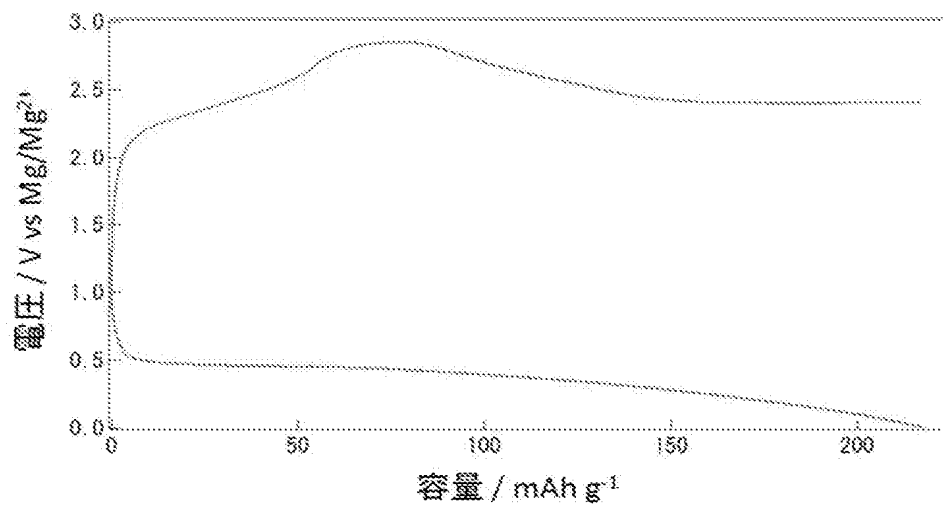
[請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池用正極活物質を含むマグネシウム二次電池用正極。

[請求項6] 請求項5に記載のマグネシウム二次電池用正極と、負極と、非水電解液とを有するマグネシウム二次電池。

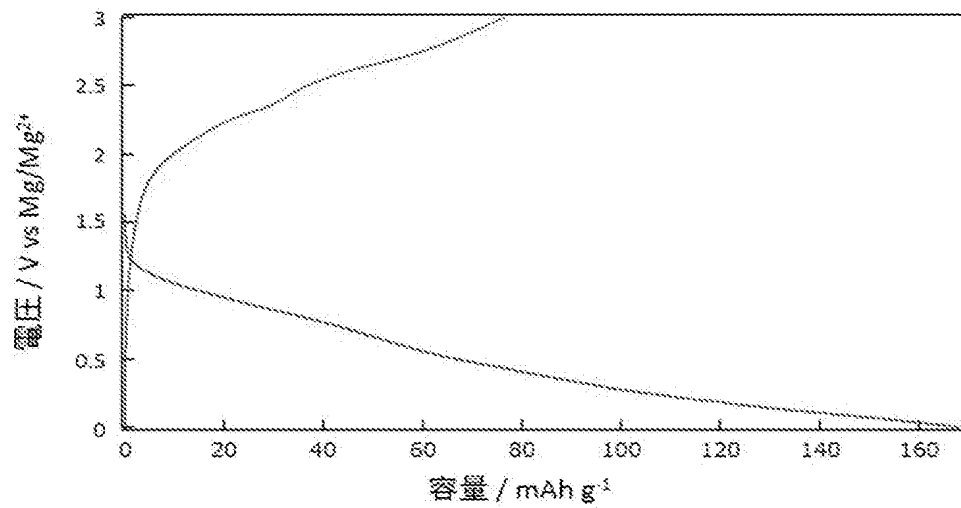
[図1]



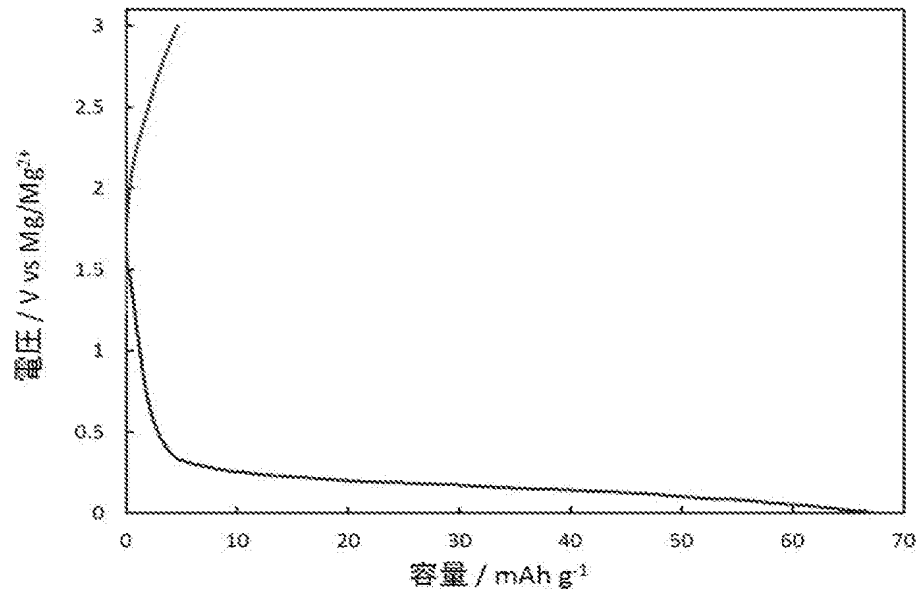
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01) i, H01M4/505(2010.01) i, H01M10/054(2010.01) i, H01M10/0566(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)
 H01M4/525, H01M4/505, H01M10/054, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-92473 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha, National University Corporation Hokkaido University), 14 May 2015 (14.05.2015), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2014-7155 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha, National University Corporation Hokkaido University), 16 January 2014 (16.01.2014), entire text (Family: none)	1-6

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 26 August 2016 (26.08.16)	Date of mailing of the international search report 06 September 2016 (06.09.16)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066795

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 2002-25555 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 25 January 2002 (25.01.2002), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2001-76720 A (Sony Corp.), 23 March 2001 (23.03.2001), entire text (Family: none)	1-6
A	LIU, Yuping et al., Development of Mg-Transition Metal Complex as Cathode Materials, Progress in Chemistry, 2014, volume 26/issue 9, pp.1596-1608	1-6
A	MATTHEU M, Huie et al., Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries, Coordination Chemistry Reviews, 2015.03.15, volume 287, pp.15-27	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/505(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. H01M4/525, H01M4/505, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 Scopus

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
A	JP 2015-92473 A（昭和電工株式会社、国立大学法人北海道大学） 2015.05.14, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2014-7155 A（昭和電工株式会社、国立大学法人北海道大学） 2014.01.16, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2002-25555 A（株式会社豊田中央研究所）2002.01.25, 全文 （ファミリーなし）	1-6

☑ 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 26.08.2016	国際調査報告の発送日 06.09.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	9 3 5 1
--	--	-----	---------

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 2001-76720 A (ソニー株式会社) 2001.03.23, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	LIU, Yuping et al., Development of Mg-Transition Metal Complex as Cathode Materials, Progress in Chemistry, 2014, volume 26/issue 9, pp.1596-1608	1 - 6
A	MATTHEU M, Huie et al., Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries, Coordination Chemistry Reviews, 2015.03.15, volume 287, pp.15-27	1 - 6