(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-4770
(P2017-4770A)
(43)公開日　平成29年1月5日(2017.1.5)

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
H01M	4/525	(2010.01)	H01M	4/525	5H029
H01M	4/505	(2010.01)	H01M	4/505	5H050
H01M	10/0566	(2010.01)	H01M	10/0566	
H01M	10/054	(2010.01)	H01M	10/054	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2015-117810 (P2015-117810)
(22)出願日　平成27年6月10日 (2015.6.10)

（出願人による申告）平成２６年度、独立行政法人科学技術振興機構、「戦略的創造研究推進事業　先端的低炭素化技術開発（ＡＬＣＡ）（特別重点技術領域「次世代蓄電池」、研究開発題目「新規正極活物質の探索」）」委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　000125370
学校法人東京理科大学
東京都新宿区神楽坂一丁目３番地
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　井手本　康
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
(72)発明者　北村　尚斗
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

最終頁に続く

(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)【要約】
【課題】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。
【解決手段】マグネシウム二次電池用正極活物質は、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。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、$0<x\leqq 1$であり、$0<y<2$であり、$0<z<1$であり、$1.5\leqq x+y+z\leqq 2.0$である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【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。
$Mg_xM1_yM2_zO_2$・・・（１）
（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、$0<x\leqq1$であり、$0<y<2$であり、$0<z<1$であり、$1.5\leqq x+y+z\leqq2.0$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、$0<x\leqq0.8$であり、$0.5\leqq y<2$であり、$0<z\leqq0.6$であり、$1.5\leqq x+y+z\leqq2.0$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。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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いため、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、非特許文献１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、非特許文献２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。
【先行技術文献】

【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】Tetsu Ichitsubo, et al., Journal of Materials Chemistry, 21, 11764 (2011)
【非特許文献２】Shunsuke Yagi, et al., Japanese Journal of Applied Physics, 52, 025501 (2013)
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかし、本発明者らが検討したところ、非特許文献１及び２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。
【０００７】
そこで、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。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
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。
$Mg_xM1_yM2_zO_2$・・・（１）
（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≦１であり、０＜ｙ＜２であり、０＜ｚ＜１であり、１．５≦ｘ＋ｙ＋ｚ≦２．０である。）
【０００９】
＜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。
【００１０】
＜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。
【００１１】
＜４＞　前記式（１）中、０＜ｘ≦０．８であり、０．５≦ｙ＜２であり、０＜ｚ≦０．６であり、１．５≦ｘ＋ｙ＋ｚ≦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。
【００１２】
＜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。
【００１３】
＜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】
【００１４】
本発明によれば、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】
【００１５】

【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】
【００１６】
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。
【００１７】
＜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－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。
$Mg_xM1_yM2_zO_2$・・・（１）
【００１８】
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。
【００１９】
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。
【００２０】
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≦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≦０．８であることが好ましく、０＜ｘ≦０．５であることがより好ましい。
【００２１】
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≦ｙ＜２であることが好ましく、１≦ｙ＜２であることがより好ましい。
【００２２】
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≦０．６であることが好ましい。

【００２３】
上記式（１）中、ｘ＋ｙ＋ｚは、１．５≦ｘ＋ｙ＋ｚ≦２．０である。
【００２４】
上記式（１）中、ｘ、ｙ、及びｚとしては、０＜ｘ≦０．８であり、０．５≦ｙ＜２であり、０＜ｚ≦０．６であり、１．５≦ｘ＋ｙ＋ｚ≦２．０であることが好ましい。
【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。
【００２６】
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。
【００２７】
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。
【００２８】
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。
【００２９】
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。
【００３０】
次に、この水溶液を５０℃～９０℃で３０分間～１２０分間撹拌することにより、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。
【００３１】
＜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。
【００３２】
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。
【００３３】
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。

【００３４】

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。

【００３５】

＜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。

【００３６】

（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。

【００３７】

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。

【００３８】

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。

【００３９】

負極合剤ペーストは、負極活物質と、必要に応じて結着剤、導電助剤等と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。

【００４０】

（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。

【００４１】

（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－ジオキソラン、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。

【００４２】

（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気的な接続形態（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】

【００４３】

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。

【００４４】

［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８０℃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６．４０ｍＬと、１．０ｍｏｌ／Ｌ硝酸コバルト水溶液１．６０ｍＬ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、８０℃で３０分間撹拌した。撹拌後、沈殿物を吸引濾過し、８０℃の水で洗浄した後、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、７５０℃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。

【００４５】

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。

【００４６】

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ＲＩＥＴＡＮ－ＦＰを用いた。結晶構造パラメータを下記表１に示す。

【００４７】

【表１】

Space group: *Fm-3m*, R_{wp} = 1.62%, R_p = 1.20%, R_e = 1.98%

S = 0.820, a = 0.419578(2) nm

Atom	Site	g	x	y	z	B (Å^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)

【００４８】

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。

【００４９】

［合成例２］

炭酸ナトリウム１．４８ｇを二次蒸留水２００ｍＬに溶解し、水溶液を８０℃に加熱した。１．０ｍｏｌ／Ｌ硝酸マグネシウム水溶液１６．００ｍＬと、１．０ｍｏｌ／Ｌ硝酸ニッケル水溶液６．４０ｍＬと、１．０ｍｏｌ／Ｌ硝酸コバルト水溶液１．６０ｍＬ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、８０℃で３０分間撹拌した。撹拌後、沈殿物を吸引濾過し、８０℃の水で洗浄した後、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、７５０℃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。

【００５０】

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。

【００５１】

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。

【００５２】

【表２】

Space group: *Fm-3m*, 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 (Å^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)

【００５３】

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。

【００５４】

［合成例３］

炭酸ナトリウム１．４８ｇを二次蒸留水２００ｍＬに溶解し、水溶液を８０℃に加熱した。１．０ｍｏｌ／Ｌ硝酸マグネシウム水溶液と１．０ｍｏｌ／Ｌ硝酸ニッケル水溶液と１．０ｍｏｌ／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１００ｍＬにメスアップした溶液を上記の水溶液に添加し、８０℃で３０分間撹拌した。撹拌後、沈殿物を吸引濾過し、８０℃の水で洗浄した後、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、７５０℃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。

【００５５】

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。

【００５６】

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。

【００５７】

【表３】

Space group: *Fm-3m*, R_{wp} = 2.86%, R_p = 2.09%, R_e = 2.14%

S = 1.33, a = 0.419572(1) nm

Atom	Site	g	x	y	z	B (Å^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)

【００５８】

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。

【００５９】

［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分間撹拌した。撹拌後、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。

【００６０】

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。

【００６１】

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。

【００６２】

［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１５ｍｍφのアルミニウムメッシュ（集電体、１００メッシュ）に圧着し、１１０℃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０．１０ｍｍ）を１５ｍｍφに打ち抜いて負極を作製した。

【００６３】

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０．５ｍｏｌ／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。

【００６４】

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。

【００６５】

（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５ｍＡ／ｇで放電を行い、電位が０Ｖ（ｖｓ．Mg/Mg^{2+}）に達した時点で充電に切り替え、電流密度５ｍＡ／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、２００ｍＡｈ／ｇを超える初回放電容量を示した。

【００６６】

［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。

【００６７】

（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５ｍＡ／ｇで放電を行い、電位が０Ｖ（ｖｓ．Mg/Mg^{2+}）に達した時点で充電に切り替え、電位が３Ｖ（ｖｓ．Mg/Mg^{2+}）に達するまで、電流密度５ｍＡ／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、１６０ｍＡｈ／ｇを超える初回放電容量を示した。

【００６８】

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０．０２９４ｐｆｕ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０．２７９ｐｆｕ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。

【００６９】

［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。

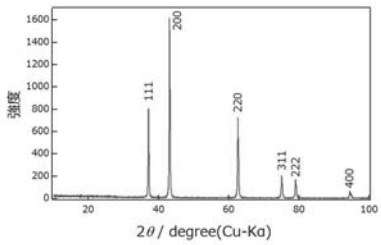
【００７０】

（評価）

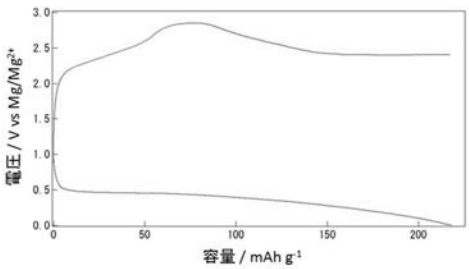
作製したマグネシウム二次電池について、６０℃の恒温槽内で充放電試験を行った。詳細には、電流密度５ｍＡ／ｇで充電を行い、電位が３Ｖ（ｖｓ．Ｍｇ／Ｍｇ$^{2+}$）に達した時点で放電に切り替え、電位が０Ｖ（ｖｓ．Ｍｇ／Ｍｇ$^{2+}$）に達するまで、電流密度５ｍＡ／ｇで放電を続けた。

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７０ｍＡｈ／ｇに満たなかった。

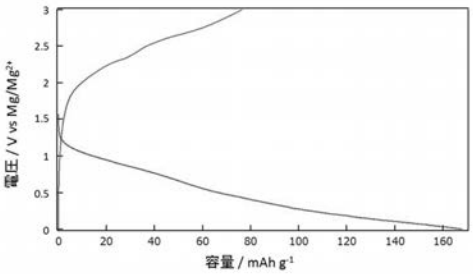
【図１】



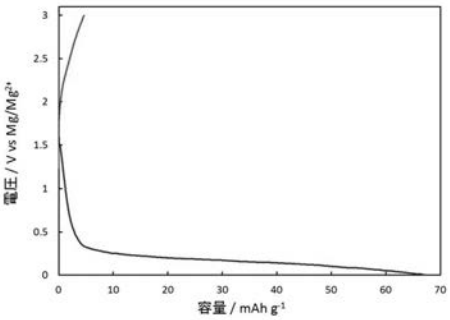
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　石田　直哉
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

Ｆターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL06 AL07 AL08 AL11 HJ02
5H050 AA02 BA15 CA08 CA09 CB07 CB08 CB09 CB11 HA02