

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5320710号
(P5320710)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013.7.26)

(51) Int. Cl.

F 1

HO 1 M	4/50	(2010.01)	HO 1 M	4/50
HO 1 M	4/46	(2006.01)	HO 1 M	4/46
HO 1 M	4/40	(2006.01)	HO 1 M	4/40
HO 1 M	10/054	(2010.01)	HO 1 M	10/054
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052

請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-233135 (P2007-233135)
 (22) 出願日 平成19年9月7日 (2007.9.7)
 (65) 公開番号 特開2009-64731 (P2009-64731A)
 (43) 公開日 平成21年3月26日 (2009.3.26)
 審査請求日 平成22年2月12日 (2010.2.12)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100118290
 弁理士 吉井 正明
 (74) 代理人 100094363
 弁理士 山本 孝久
 (72) 発明者 山本 賢太
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 (72) 発明者 中山 有理
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内

審査官 森井 隆信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びその製造方法、並びに電気化学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

過マンガン酸塩と濃度 $3 \sim 4 \text{ mol/l}$ の塩酸との反応によって生じた沈澱物が濾別された後、この沈澱物が $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度で2時間以上加熱処理されて得られるマンガン酸化物からなり、

前記マンガン酸化物は、粉末X線回折図形において回折角 2θ が約 38° である位置に現れる幅広の回折ピークを唯一の明確な回折ピークとして有する、非結晶系のアモルファス状態にある、

正極活物質。

【請求項 2】

前記過マンガン酸塩は、過マンガン酸ナトリウム (NaMnO_4)、過マンガン酸カリウム (KMnO_4)、及び過マンガン酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$) からなる群から選ばれた少なくとも1種の過マンガン酸塩である、請求項1に記載した正極活物質。

【請求項 3】

過マンガン酸塩と濃度 $3 \sim 4 \text{ mol/l}$ の塩酸とを反応させて沈澱物を生成させ、この沈澱物を濾別した後、この沈澱物を $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度で2時間以上加熱処理して、粉末X線回折図形において回折角 2θ が約 38° である位置に現れる幅広の回折ピークを唯一の明確な回折ピークとして有する、非結晶系のアモルファス状態のマンガン酸化物を正極活物質として得る、正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記過マンガン酸塩として、過マンガン酸ナトリウム (NaMnO_4)、過マンガン酸カリウム (KMnO_4)、及び過マンガン酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の過マンガン酸塩を用いる、請求項 3 に記載した正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

第 1 極と第 2 極と電解液とを有し、

前記第 2 極の活物質は、酸化されてマグネシウムイオン、アルミニウムイオン、又はリチウムイオンのいずれかの金属イオンを生成し、

前記第 1 極の活物質は、請求項 1 または請求項 2 に記載した正極活物質であり、

前記金属イオンを前記第 1 極に吸蔵する、
ように構成されている、電気化学デバイス。

10

【請求項 6】

前記第 2 極の前記活物質が、マグネシウム、アルミニウム、又はリチウムの金属単体、或いはこれらの金属を含有する合金である、請求項 5 に記載した電気化学デバイス。

【請求項 7】

前記金属イオンがマグネシウムイオンである、請求項 5 に記載した電気化学デバイス。

【請求項 8】

前記正極活物質は、導電材料および高分子結着剤（バインダー）との混合物として前記第 1 極に保持されている、請求項 5 に記載した電気化学デバイス。

【請求項 9】

電池として構成されている、請求項 5 に記載した電気化学デバイス。

20

【請求項 10】

充電可能な二次電池として構成されている、請求項 9 に記載した電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム電池等に好適な正極活物質及びその製造方法、並びにこの正極活物質を用いた電気化学デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

電池の基本的な構成材料の一つである負極活物質に適切な材料として、電子を放出して陽イオンになりやすい金属、すなわち、イオン化傾向の大きい金属が挙げられる。例えば、金属リチウムがその例である。金属リチウムを負極活物質とする電池は、酸化物や硫化物などの様々な正極活物質と組み合わせ、非水電解液を用いた電池として構成され、製品化され、主に小型携帯用電子機器の電源として用いられている。

30

【0003】

近年、小型携帯用電子機器は、利便性を高めるために、小型化、軽量化、薄型化、および高機能化が年々着実に進んでおり、これに伴い、これらの機器の電源として用いられる電池には、小さく、軽く、薄型で、特に高容量であることが求められている。従って、電池を構成する負極活物質および正極活物質の、単位質量当たりの容量 (mAh/g) あるいは単位体積当たりの容量 (mAh/cm^3) が大きければ大きいほどよい、とすることができる。

40

【0004】

単位質量あたりのエネルギー容量の大きさを比較すると、金属リチウム (Li) のエネルギー容量は他の金属のエネルギー容量に比べて大きく、優れている。このため、従来、リチウム二次電池に関する研究が数多く報告されている。しかしながら、リチウム二次電池は安全性に問題があり、また、リチウムは資源的に限られており、高価である。

【0005】

これに対し、マグネシウムは資源的に豊富であり、リチウムに比べてはるかに安価である。また、金属マグネシウムは単位体積あたりのエネルギー容量が大きく、金属リチウムよ

50

りも高いエネルギー密度を有する。しかも電池に用いた場合に高い安全性が期待できる。このように、マグネシウム電池は、リチウム二次電池の欠点を補うことができる電池である。これらの点を踏まえて、現在、次世代高容量電池として負極活物質に金属マグネシウムを用いる非水電解液電池の開発が重要視されている。

【0006】

例えば、後述の非特許文献1および特許文献1には、2000回以上の充放電サイクルを可能としたマグネシウム二次電池が報告されている。この電池では、負極活物質として金属マグネシウムを用い、正極活物質としてシェブレル化合物 $\text{Cu}_x\text{Mg}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ （ここで、 x は0～1、 y は0～2である。）を用いる。また、電解液として、一般式 $\text{Mg}(\text{Z}\text{X}_1\text{R}^1\text{R}^2)_2$ （ここで、 Z はホウ素(B)またはアルミニウム(Al)、 X は塩素(Cl)または臭素(Br)、 R^1 および R^2 は炭化水素基で、 $1+m+n=4$ である。）で表される電解質を、非プロトン性溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）などに溶解させて用いる。

10

【0007】

上記のシェブレル化合物は、 Mo_6S_8 をホスト、 Cu^{2+} および Mg^{2+} をゲストとするホスト・ゲスト化合物である。図7に示すように、 Mo_6S_8 は、正八面体形状の6個のMo原子が、立方体形状の8個のS原子によって取り囲まれたクラスターとして存在しており、このクラスターが多数、規則的に積み重なって、結晶の基本構造を形成している。 Cu^{2+} および Mg^{2+} は、2個のクラスター間のチャンネル領域の位置を占め、 Mo_6S_8 と弱く結びついている。

【0008】

20

このため、 Mg^{2+} はシェブレル化合物中を比較的容易に移動することができ、放電時にはシェブレル化合物中にすみやかに吸蔵され、充電時には吸蔵されていた Mg^{2+} がすみやかに放出される。シェブレル化合物に吸蔵される金属イオンの量は、MoおよびS上の電荷の再配置によって幅広く変化することができる。なお、X線解析の結果では、2個の Mo_6S_8 クラスターの間には Mg^{2+} を吸蔵できるサイトAが6箇所、同じくサイトBが6箇所存在することが明らかにされている。但し、 Mg^{2+} が同時に12箇所のサイトのすべてを占め得るわけではない。

【0009】

一方、二酸化マンガン類と一般に称される化合物は、マンガンの見かけ上の価数が3価から4価までの酸化物を広く含み、また、マンガンと酸素以外に種々の陽イオンや水などの中性分子を構造中に含有するものを含んでおり、非常に広範囲の組成や構造をもつ多種の化合物が知られている。これらの二酸化マンガン類は、マンガンの酸化還元対が比較的高い電位をもち、起電力の大きな電池を形成することができる。また、マンガンは資源量が豊富で、安価であり、安全性も高い。これらから、二酸化マンガン類は、乾電池などの水溶液系の電池、およびリチウム二次電池をはじめとする非水溶媒系の電池の正極材料として、研究・開発されてきた。

30

【0010】

二酸化マンガン類には、マンガンの周りに6つの酸素が配位した八面体を構成単位として、この八面体が面や稜や頂点を共有して連なった八面体鎖構造を有する多種の化合物が知られている。その中には、八面体1個分の長さを1辺とする四辺形の断面を有する（1×1）トンネル構造をもつ化合物や、八面体2個が連なった長さを1辺とする四辺形の断面を有する（2×2）トンネル構造をもつ化合物などがある。これらのトンネルはイオンが拡散するチャンネル（経路）として利用できるため、トンネル構造をもつ化合物は正極活物質として有望であり、リチウム二次電池などの電極材料としての利用が提案されている。

40

【0011】

この場合、β-二酸化マンガン（正方晶系）のトンネル寸法は（1×1）であり、γ/β-二酸化マンガン（斜方晶／正方晶系）のトンネル寸法は（1×1）と（1×1）の混成であって、ともに比較的小さいのに対し、α-二酸化マンガン（単斜晶系）のトンネル寸法は（2×2）であって、比較的大きい。トンネル寸法が小さいと、イオンの吸蔵・放

50

出の繰り返しによって結晶構造が崩壊することが懸念される。従って、正極活物質としては、トンネル寸法が大きい α -二酸化マンガンなどが有望であると期待されている（後述の特許文献2及び3参照。）。

【0012】

そこで、特許文献2には、硫酸などの無機酸を加えて酸性にした溶液中で、硝酸マンガン(II)などのマンガン(II)の無機塩と、過マンガン酸リチウムなどの過マンガン酸塩とを反応させ、水素イオンとマンガンイオンを主成分陽イオンとする α -二酸化マンガン $H_xMn_8O_{16}$ を製造する、二酸化マンガンの製造方法が提案されている。

【0013】

また、特許文献3には、炭酸ナトリウムなどのナトリウム化合物と、 β -二酸化マンガン（鉱物名：軟マンガン鉱（パイロルサイト））などのマンガン化合物とを、例えばNa:Mn=1:5のモル比で混合し、酸素分圧が4気圧の雰囲気中で10時間、600℃に加熱処理することにより、水を用いない乾式工程で組成式 $Na_{0.20}MnO_2$ で表される α -二酸化マンガン製造する、二酸化マンガンの製造方法が提案されている。

【0014】

【特許文献1】特表2003-512704号公報（第12-19頁、図3）

【特許文献2】特開平7-144918号公報（請求項1、第2及び3頁、図1）

【特許文献3】特開2003-86179号公報（請求項2、第2-5頁、図1及び3）

【非特許文献1】D.Aurbach, Z.Lu, A.Schechter, Y.Gofer, H.Gizbar, R.Turgeman, Y.Cohen, M.Moshkovich, E.Levi, "Prototype systems for rechargeable magnesium batteries", Nature, 407, p.724-727 (2000)（第724-726頁、図3）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

非特許文献1および特許文献1に報告されているマグネシウム二次電池のエネルギー容量は、現状では、リチウムイオン電池に比べて2分の1以下であり、既存の電池に比して高容量化が難しい。これは、モリブデン硫化物からなる正極活物質の単位質量あたりのエネルギー容量が小さいからである。

【0016】

例えば、放電時、上記シェブレル化合物が最大限に機能して、化学式 Mo_6S_8 で表される状態から出発して、 Mg^{2+} （式量24.3）2個を受け取り、化学式 $Mg_2Mo_6S_8$ で表される状態に変化するものとしても、合計式量48.6の Mg^{2+} 2個を受け取るのに1化学式分の Mo_6S_8 （式量832.2）を要する。すなわち、上記シェブレル化合物の単位質量あたりのエネルギー容量は、マグネシウムの単位質量あたりのエネルギー容量の約34分の1にすぎず、マグネシウム1gのエネルギーを取り出すのに、上記シェブレル化合物約34gが必要になる。

【0017】

上記の例でわかるように、単位質量あたりのエネルギー容量が大きい負極活物質としての金属マグネシウムの特徴を活かすには、単位質量あたりのエネルギー容量が大きい正極活物質の開発が必須である。

【0018】

一方、二酸化マンガンは、リチウム二次電池の正極活物質などとして期待されているが、容量が小さいという問題点がある。また、特許文献3に報告されている二酸化マンガンの製造方法のように、高温・高圧の合成条件を用いる製造方法は、特殊な製造設備を必要とし、コスト高になることが懸念される。

【0019】

本発明は、上記したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、大きなエネルギー容量など、金属マグネシウム等が有する負極活物質としての優れた特徴を、十分に引き出すことができる高容量の正極活物質、及びその製造方法、並びにこの正極活物質を用いた電気化学デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者は、上記課題を解決するため、様々な正極活物質の電気化学特性、及びその製造方法について詳細に検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0021】

即ち、本発明は、過マンガン酸塩と塩酸との反応によって生じた沈殿物が濾別された後、加熱処理されて得られるマンガン酸化物からなる、正極活物質に係り、また、過マンガン酸塩と塩酸とを反応させて沈殿物を生成させる工程と、前記沈殿物を濾別した後、加熱処理して、正極活物質としてマンガン酸化物を得る工程とからなる、正極活物質の製造方法に係るものである。

10

【0022】

また、第1極と第2極と電解液とを有する電気化学デバイスにおいて、

前記第2極の活物質は、酸化されてマグネシウムイオン、アルミニウムイオン、又はリチウムイオンのいずれかの金属イオンを生成し、

前記第1極の活物質は、前記した本発明の正極活物質であり、

前記金属イオンを前記第1極に吸蔵する

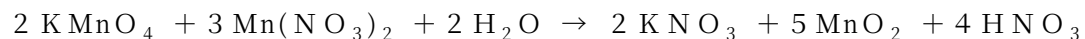
ように構成されていることを特徴とする、電気化学デバイスに係るものである。

【発明の効果】

【0023】

過マンガン酸塩を酸化剤として二酸化マンガンを合成する場合、特許文献2に示されているように、硫酸を加えて酸性にした溶液中で硝酸マンガン(II)などのマンガン(II)塩と過マンガン酸塩とを反応させるのが一般的である。この場合、反応は、例えば下記の反応式

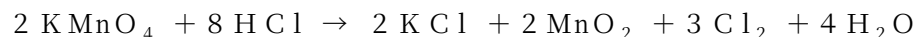
20



によって表される。

【0024】

一方、本発明の正極活物質及びその製造方法のように、過マンガン酸塩に塩酸を加えて反応させる場合の反応は、例えば下記の反応式



によって表される。2つの反応式を比べればわかるように、これら2つの反応では二酸化マンガンのでき方が全く異なる。過マンガン酸塩に塩酸を加える反応では、塩化物イオンが酸化されてしまい、有毒な塩素が発生するので、通常、この反応が二酸化マンガンの合成方法として用いられることはない。しかしながら、本発明者は、通常では行われないこの方法で合成されたマンガン酸化物が、正極活物質として大きな放電容量を発現することを発見した。

30

【0025】

前記マンガン酸化物は、通常、二酸化マンガン類と同様、マグネシウム等の負極活物質と起電力の大きな電池を形成することができる。また、マンガンは資源量が豊富で、安価であり、安全性も高い。このように、前記マンガン酸化物は、非水溶媒系の電池の正極活物質として優れた特徴を有している。

40

【0026】

本発明の電気化学デバイスは、第1極と第2極と電解液とを有する電気化学デバイスであって、

前記第2極の活物質は、酸化されてマグネシウムイオン、アルミニウムイオン、又はリチウムイオンのいずれかの金属イオンを生成し、

前記第1極の活物質は、前記した本発明の正極活物質であり、

前記金属イオンを前記第1極に吸蔵する

ように構成されている。

【0027】

前記第2極では、酸化されて前記金属イオンを生成する反応が起こるが、マグネシウム

50

、アルミニウム、及びリチウムは、イオン化傾向の大きな金属であるから、この反応は大きなエンタルピー変化を伴う反応であり、大きな起電力を発生させることができる。また、前記マグネシウムイオン、前記アルミニウムイオン、及び前記リチウムイオンの単位電荷あたりの式量は、それぞれ、12.2、9.0、及び6.9と小さいので、前記第2極の前記活物質の単位質量からは、多くの電気量が発生する。以上の結果、前記第2極の前記活物質の単位質量から取り出せるエネルギー容量は大きい。

【0028】

この際、前記第1極の活物質は、前記した本発明の放電容量の大きい正極活物質であるので、前記第2極の前記活物質が有する大きなエネルギー容量を十分に引き出すことができる。この結果、例えば、単位質量及び単位体積当たりのエネルギー容量が大きく、安価で、安全性の高い電池を構成することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明の正極活物質において、前記マンガン酸化物は、粉末X線回折図形において、回折角 2θ が約38度である位置に現れる幅広の回折ピークを、唯一の明瞭な回折ピークとして有するものであるのがよい。このような粉末X線回折図形は、従来知られているどの結晶系の二酸化マンガン類の粉末X線回折図形とも一致しない。回折角 2θ が38度近傍である位置に現れる回折ピークは、二酸化マンガン類に共通のピークである。それ以外に明瞭な回折ピークが存在しないことが前記マンガン酸化物の粉末X線回折図形の特徴である。これは、このマンガン酸化物が結晶性の乏しい構造を有することを示している。以上のことから、前記マンガン酸化物は、特定の結晶系に属さない、アモルファスなマンガン酸化物であることが推定される。なお、この前記マンガン酸化物は、通常の二酸化マンガン類と同様、不定比性を有し、酸化数+3及び+4のマンガンを含み、また、マンガんと酸素以外に別種の陽イオンや水をアモルファスな構造内に含有するものと推測される。

20

【0030】

本発明の正極活物質及びその製造方法において、濾別された前記沈殿物が、水洗された後に前記加熱処理を施されて、マンガン酸化物が得られるのがよい。この水洗処理は、沈殿生成の際に用いられ、前記沈殿物に付着しているイオン類を洗い流すために行う。

【0031】

また、前記過マンガン酸塩は、過マンガン酸ナトリウム(NaMnO_4)、過マンガン酸カリウム(KMnO_4)、及び過マンガン酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$)からなる群から選ばれた少なくとも1種の過マンガン酸塩であるのがよい。

30

【0032】

また、前記塩酸の濃度が3~4mol/lであるのがよい。

【0033】

また、前記加熱処理の温度が300~400℃であるのがよい。また、前記加熱処理の時間が2時間以上であるのがよい。前述したように、マンガんと酸素からなる八面体形の構成単位などによって、前記マンガン酸化物内には、トンネル構造や層状構造などの隙間が形成されている。上記の加熱処理は、これらの隙間に入り込んでいる水分子などを追い出し、イオン拡散チャネル(経路)として利用できるようにするための処理である。加熱処理温度が低すぎたり、加熱処理時間が短すぎたりすると、水分子などの追い出しが不十分になり、十分なイオン拡散チャネル(経路)が形成されず、前記マンガン酸化物の正極活物質としての高い性能が十分に発揮されない。また、加熱処理温度が高すぎると、酸素が脱離したり、前記マンガン酸化物の構造が変化したりすることなどのために、正極活物質としての容量が低下すると考えられる。

40

【0034】

本発明の電気化学デバイスにおいて、前記第2極の前記活物質が、マグネシウム、アルミニウム、又はリチウムの金属単体、或いはこれらの金属を含有する合金であるのがよい。エネルギー容量だけを考えると、純粋な金属を負極に用いるのが望ましいが、例えば充放電の繰り返しに対し前記第2極を安定化させるなど、エネルギー容量以外の電池性能を

50

向上させるために合金を用いるのもよい。

【0035】

また、前記金属イオンがマグネシウムイオンであるのが特によい。既述したように、負極活物質を金属マグネシウムとする利点は、単位体積あたりのエネルギー容量が大きく、しかも安全で扱い易く、また、マグネシウムが資源的に豊富であり、リチウムに比べてはるかに安価であることである。

【0036】

また、前記正極活物質は、導電材料および高分子結着剤（バインダー）との混合物として前記第1極に保持されているのがよい。前記マンガ酸化物は導電性が低いので、電気化学反応をスムーズに進行させるためには、前記正極活物質に前記導電材料を加え、前記高分子結着剤（バインダー）と混合して、正極合剤として一体化するのがよい。前記導電材料は、特に限定されるものではないが、例えば、グラファイト粉末及び／又はカーボン微粒子などがよい。前記高分子結着剤バインダーは、前記正極活物質と前記導電材料とを結着させ得るものであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）などがよい。

【0037】

また、電池として構成されているのがよい。前記電池としては、一度の使用で廃棄される一次電池であってもよいが、充電可能な二次電池として構成されているのが好ましい。前記二次電池は、放電の場合の逆向きに電流を流すことによって充電し、使用後の電池を放電前の状態に戻すことができるので、繰り返し用いることができ、資源を有効に利用することができる。

【0038】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本実施の形態では、本発明に基づく正極活物質およびその製造方法の例について説明し、且つ、その正極活物質を用いた、本発明に基づく電気化学デバイスの例として、マグネシウム電池について説明する。ちなみに、ここでの説明はあくまでも一例であり、本発明はこれに限定されるものではないことを予めことわっておく。

【0039】

図1は、本実施の形態に基づくマグネシウム電池10の構造を示す断面図である。図1に示すように、マグネシウム電池10は、薄形円盤状の外形形状をもつコイン型電池として形成されている。前記第1極である正極11は、正極缶1と正極ペレット2と金属網支持体3とで構成され、前記第2極である負極12は、負極カップ4と負極活物質5とで構成されている。正極ペレット2と負極活物質5とは、それぞれセパレータ6に接し、セパレータ6によって互いの短絡が防止されるように配置され、セパレータ6内には電解液7が注入されている。

【0040】

正極缶1は、集電体および電池の外部正極端子として機能する。正極ペレット2は、正極活物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤が、金属網支持体3とともに円盤状に加圧成型されたもので、正極缶1の内部に配置されている。金属網支持体3は、正極ペレットの支持体および集電体として機能する。

【0041】

正極活物質は、本発明に基づく正極活物質であり、例えば、過マンガ酸化カリウムなどの過マンガ酸化塩と濃度3～4mol/l程度の塩酸とを混合し、室温で攪拌しながら反応させ、静置後、生成した沈殿物を濾別し、十分水洗した後、300～400℃で2時間以上加熱処理して合成したマンガ酸化物からなる。

【0042】

負極カップ4は、集電体および電池の外部負極端子として機能する。負極活物質5は、例えば、円盤状に成型された金属マグネシウム板であって、負極カップ4に接するように配置されている。負極12のエネルギー容量をできるだけ大きくするためには、負極活物質5に純粋な金属単体を用いるのが望ましいが、例えば充放電の繰り返しに対し負極活

質5を安定化させるなど、エネルギー容量以外の電池性能を向上させるために、負極活物質5の材料としてマグネシウムにアルミニウムなどを添加したマグネシウム合金などを用いることもできる。また、マグネシウムの代わりに、アルミニウムやリチウムを用いてもよい。

【0043】

セパレータ6には、例えば、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン系の微多孔性フィルム等を用いることができる。電解液7は、前記金属イオンを含む適当な塩を非プロトン性溶媒に溶解させたもので、例えば、非特許文献1にマグネシウム電池用電解液として記載されている、ジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウム $\text{Mg}[\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ のテトラヒドロフラン (THF) 溶液である。正極缶1と負極カップ4とは封止ガasket 8を介して嵌合されている。封止ガasket 8は、正極1と負極2とを電氣的に絶縁しつつ、マグネシウム電池10内部を密封する働きをする。

10

【0044】

放電時には、マグネシウム電池10の負極12では、下記の反応式



に従って、負極活物質5である金属マグネシウム或いはその合金が酸化され、負極カップ4を通じて外部回路（負荷）に電子を放出する。この反応で生じたマグネシウムイオンは、電解液7中に溶け出し、電解液7中を拡散して、正極11側へ移動する。

【0045】

正極11へ移動したマグネシウムイオンは、正極活物質であるマンガン酸化物の表面や空孔内の内壁面に捕捉され、正極活物質と反応する。これとともに正極活物質を構成するマンガンが還元され、正極缶1などを通じて外部回路（負荷）から電子を取り込む。

20

【0046】

また、マグネシウム電池10は、放電時に外部回路として直流電源を接続し、外部回路からマグネシウム電池10に放電時の逆向きに電流を流すことによって、上記の逆向きに電極反応を起こさせ、使用後のマグネシウム電池10を放電前の状態に戻すことができる。すなわち、マグネシウム電池10は、充電可能な二次電池として構成されており、繰り返し用いることができるので、資源を有効に利用することができる。

【実施例】

【0047】

以下、本発明に基づく実施例について説明する。

30

【0048】

実施例1

実施例1では、金属マグネシウムを負極活物質として用い、本発明に基づくマンガン酸化物を正極活物質として用いて、実施の形態で図1を用いて説明したコイン型マグネシウム電池10を作製し、本発明に基づくマンガン酸化物の正極活物質としての性能について検討した。

【0049】

<正極ペレット2および負極活物質5の形成>

まず、過マンガン酸カリウム2gを濃度4mol/lの塩酸50mlに加え、室温で15分間攪拌した。静置後、生成した沈殿物を濾別し、十分水洗した後、300℃で2時間加熱処理して、マンガン酸化物を合成した。

40

【0050】

次に、上記マンガン酸化物と、導電材料であるグラファイトと、結着剤（バインダー）であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを、78:20:2の質量比で混合した。この混合物に、溶媒としてN-メチルピロリドン (NMP) を加え、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶解させ、生じた溶液中にマンガン酸化物とグラファイトを分散させて、正極合剤スラリーとした。得られたスラリーを温度120℃で2時間加熱処理し、スラリーからNMPを蒸発させ、固化させた。この固化物を乳鉢で粉末状に破碎し、正極合剤を得た。

50

【0051】

この正極合剤0.1gをはかり取り、ニッケル製の金属網支持体3に所定の圧力で圧着して、円盤状に加圧成型し、直径15.5mm、厚さ250μmの正極ペレット2を形成した。

【0052】

一方、マグネシウム板を加工して直径15.5mm、厚さ800μmの円盤状に成型し、負極活物質5を形成した。

【0053】

<マグネシウム電池10の作製>

アルゴングローブボックス内でマグネシウム電池10を組み立てた。まず、正極缶1の内部に正極ペレット2を配置し、その上に厚さ25μmのポリエチレン製の微多孔性の膜からなるセパレータ6を配置した後、セパレータ6に電解液7を一定量注入した。この際、電解液7として、非特許文献1にマグネシウム電池用電解液として記載されている、ジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウム $\text{Mg}[\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ のTHF溶液（濃度0.25mol/l）を用いた。次に、セパレータ6の上に負極活物質5であるマグネシウム板を重ね、更に封止ガスケット8と負極カップ4を所定の位置に配置した。最後に、正極缶1と負極カップ4とを封止ガスケット8を介して嵌合し、外径20mm、高さ1.6mmのコイン型マグネシウム電池10を作製した。

10

【0054】

<放電試験>

20

上記のようにして作製した実施例1のマグネシウム電池10について、0.5mAの定電流で、電池電圧が0.2Vになるまで放電試験を行った。得られた放電容量を表1に示す。なお、負極活物質5である金属マグネシウムは過剰量が配置されているため、ここで求められる放電容量は正極活物質の放電容量によって決まるものとみなすことができる。

【0055】

比較例1～5

比較例1では、正極活物質として、本発明のマンガン酸化物の代わりに、非特許文献1にマグネシウム電池用正極活物質として記載されている四硫化三モリブデン（ Mo_6S_8 ）を用いて、これ以外は実施例1と同様にして、図1に示したマグネシウム電池10と同様の構造をもつマグネシウム電池を作製した。

30

【0056】

比較例2～5では、正極活物質として、本発明のマンガン酸化物の代わりに、マンガン酸化物として容易に入手可能な電解 γ/ϵ -二酸化マンガン（斜方晶／六方晶系）、熱処理 β -二酸化マンガン（正方晶系）、三酸化二マンガン（ Mn_2O_3 ）、四酸化三マンガン（ Mn_3O_4 ）を用いて、これ以外は実施例1と同様にして、図1に示したマグネシウム電池10と同様の構造をもつマグネシウム電池を作製した。

【0057】

比較例1～5のマグネシウム電池についても実施例1と同様の放電試験を行った。得られた放電容量を表1に示す。

【0058】

40

【表 1】

【表 1】

電池	正極活物質	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	本発明に基づくマンガン酸化物	314.0
比較例 1	Mo_6S_8	75.2
比較例 2	$\gamma/\epsilon\text{-MnO}_2$	23.3
比較例 3	$\beta\text{-MnO}_2$	48.8
比較例 4	Mn_2O_3	5.5
比較例 5	Mn_3O_4	6.7

10

【0059】

図 2 は、上記放電試験における、実施例 1 のマグネシウム電池 10 および比較例 1～5 のマグネシウム電池の放電特性を示す放電曲線である。表 1 および図 2 から、実施例 1 で合成したマンガン酸化物は、マグネシウム電池の正極活物質として用いた場合の放電容量が、比較例 1～5 で用いた四硫化三モリブデンおよび他のマンガン酸化物に比べて非常に大きいことがわかる。

【0060】

図 3 は、実施例 1 で合成したマンガン酸化物と、比較例 2～5 で用いた各種マンガン酸化物の粉末 X 線回折図形である。X 線は $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた。図 3 に示すように、実施例 1 で合成したマンガン酸化物の粉末 X 線回折図形は、回折角 2θ が約 38 度である位置に現れる幅広の回折ピークを、唯一の明瞭な回折ピークとして有する。このような粉末 X 線回折図形は、比較例 2～5 で用いたマンガン酸化物のいずれの粉末 X 線回折図形とも異なり、また、 α -二酸化マンガンなど（特許文献 2 または 3 参照。）、従来知られているどの結晶系の二酸化マンガン類の粉末 X 線回折図形とも一致しない。

20

【0061】

実施例 1 で合成したマンガン酸化物の粉末 X 線回折図形において、回折角 2θ が 38 度近傍である位置に現れる回折ピークは、二酸化マンガン類に共通のピークである。それ以外に明瞭な回折ピークが存在しないことが実施例 1 で合成したマンガン酸化物の粉末 X 線回折図形の特徴である。これは、このマンガン酸化物が結晶性の乏しい構造を有することを示している。以上のことから、実施例 1 で合成したマンガン酸化物は、特定の結晶系に属さない、アモルファスなマンガン酸化物であることが推定される。なお、このマンガン酸化物は、通常二酸化マンガン類と同様、不定比性を有し、酸化数 +3 及び +4 のマンガンを含み、また、マンガンと酸素以外に別種の陽イオンや水をアモルファスな構造内に含有するものと推測される。

30

【0062】

次に、実施例 2～4 では、本発明に基づくマンガン酸化物がマグネシウム電池の正極活物質として大きな放電容量を発現することができる合成条件について、検討した。

【0063】

実施例 2

40

実施例 2 では、過マンガン酸カリウムと反応させる塩酸の濃度を 1.0～5.0 mol/l の範囲で変化させた。それ以外は実施例 1 と同様にして、本発明に基づくマンガン酸化物を合成し、これらのマンガン酸化物を正極活物質として用いたマグネシウム電池 10 を作製し、それらの放電試験を行った。得られた放電容量を表 2 に示す。

【0064】

【表 2】

【表 2】

電池	HCl濃度 (mol/l)	加熱処理 温度(℃)	加熱処理 時間(h)	放電容量 (mAh/g)
実施例 2-1	1.0	300	2.0	0.5
実施例 2-2	1.5			22.1
実施例 2-3	2.0			84.7
実施例 2-4	2.5			228.3
実施例 2-5	3.0			308.3
実施例 2-6	3.5			312.5
実施例 1	4.0			314.0
実施例 2-7	4.5			合成できず
実施例 2-8	5.0			合成できず

10

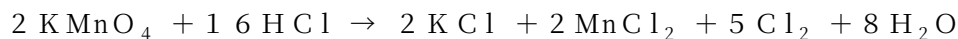
【0065】

図 4 は、実施例 2 で沈殿物の合成の際に用いた塩酸の濃度と、得られたマンガン酸化物を用いて作製したマグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。表 2 および図 4 からわかるように、実施例 2 で合成したマンガン酸化物は、塩酸の濃度が 3.0 ~ 4.0 mol/l である場合に大きな放電容量を発現する。

20

【0066】

なお、塩酸の濃度が 4.0 mol/l よりも大きい実施例 8 及び 9 では、過マンガン酸カリウムと塩酸との反応後に沈殿物が得られなかった。この場合には、塩化水素が過剰であるため、過マンガン酸カリウムは、例えば、下記の反応式



のように反応して、沈殿物が得られなかったものと考えられる。

【0067】

実施例 3

実施例 3 では、過マンガン酸カリウムと塩酸を反応させて得られた沈殿物を加熱処理する温度を 100 ~ 550℃ の範囲で変化させた。それ以外は実施例 1 と同様にして、本発明に基づくマンガン酸化物を合成し、これらのマンガン酸化物を正極活物質として用いたマグネシウム電池 10 を作製し、それらの放電試験を行った。得られた放電容量を表 3 に示す。

30

【0068】

【表 3】

【表 3】

電池	HCl濃度 (mol/l)	加熱処理 温度(℃)	加熱処理 時間(h)	放電容量 (mAh/g)
実施例 3-1	4.0	100	2.0	154.2
実施例 3-2		150		201.6
実施例 3-3		200		242.7
実施例 3-4		250		283.5
実施例 1		300		314.0
実施例 3-5		350		310.0
実施例 3-6		400		308.9
実施例 3-7		450		50.2
実施例 3-8		500		15.0
実施例 3-9		550		8.1

40

50

【0069】

図5は、実施例3で沈殿物を加熱処理したときの加熱処理温度と、得られたマンガン酸化物を用いて作製したマグネシウム電池10の放電容量との関係を示すグラフである。表3および図5からわかるように、実施例3で合成したマンガン酸化物は、加熱処理温度が300～400℃である場合に大きな放電容量を発現する。

【0070】

この加熱処理は、マンガン酸化物内に存在する、トンネル構造や層状構造などの隙間に入り込んでいる水分子などを追い出し、イオン拡散チャネル（経路）として利用できるようにするための処理である。加熱処理温度が300℃未満で低すぎると、水分子などの追い出しが不十分になり、十分なイオン拡散チャネル（経路）が形成されず、マンガン酸化物の正極活物質としての高い性能が十分に発揮されない。また、加熱処理温度が400℃をこえて高すぎると、酸素が脱離したり、マンガン酸化物の構造が変化したりすることなどのために、正極活物質としての容量が低下するものと考えられる。

【0071】

実施例4

実施例4では、過マンガン酸カリウムと塩酸を反応させて得られた沈殿物を加熱処理する時間を0.5～10.0時間の範囲で変化させた。それ以外は実施例1と同様にして、本発明に基づくマンガン酸化物を合成し、これらのマンガン酸化物を正極活物質として用いたマグネシウム電池10を作製し、それらの放電試験を行った。得られた放電容量を表4に示す。

【0072】

【表4】

【表4】

電池	HCl濃度 (mol/l)	加熱処理 温度(℃)	加熱処理 時間(h)	放電容量 (mAh/g)
実施例4-1	4.0	300	0.5	84.1
実施例4-2			1.0	182.3
実施例4-3			1.5	265.7
実施例1			2.0	314.0
実施例4-4			5.0	314.2
実施例4-5			10.0	314.5

【0073】

図6は、実施例4で沈殿物を加熱処理したときの加熱処理時間と、得られたマンガン酸化物を用いて作製したマグネシウム電池10の放電容量との関係を示すグラフである。表4および図6からわかるように、実施例4で合成したマンガン酸化物は、加熱処理時間が2.0時間以上である場合に大きな放電容量を発現する。これは、加熱処理時間が2時間未満で短すぎると、水分子などの追い出しが不十分になり、十分なイオン拡散チャネル（経路）が形成されず、マンガン酸化物の正極活物質としての高い性能が十分に発揮されないものと考えられる。

【0074】

以上のことから、マグネシウム電池10の正極活物質として好適なマンガン酸化物の合成条件は、過マンガン酸塩と反応させる塩酸の濃度が3～4mol/lであり、得られた沈殿物の加熱処理温度が300～400℃であり、加熱処理時間が2時間以上であるのが好ましい。

【0075】

その他、過マンガン酸塩として、過マンガン酸ナトリウムおよび過マンガン酸マグネシウムを用いた場合についても検討したところ、過マンガン酸カリウムを用いた場合と同様の結果が得られた。このように、本発明に基づき、容量が大きく、且つ、安全性や生産性に優れた非水電解液系マグネシウム電池を提供することが可能となる。

【0076】

以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

【0077】

例えば、一次または二次電池として好適な本発明に基づく電気化学デバイスにおいて、その形状、構成、材質等は本発明を逸脱しない限り、適宜選択可能である。

【0078】

また、前記金属イオンとしてマグネシウムイオンを用いる例を説明したが、この他にアルミニウムイオンおよびリチウムイオンを用いる例を挙げることができる。

【産業上の利用可能性】

10

【0079】

本発明に係る電気化学デバイスは、大きなエネルギー容量など、金属マグネシウムなどが有する、負極活物質としての優れた特性を、十分に引き出すことができる構成を有するマグネシウム二次電池などを提供し、小型電子機器の小型化、軽量化、携帯機器化に寄与し、利便性向上および低価格かに寄与する。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】本発明の実施の形態に基づくマグネシウム電池の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1および比較例1～5のマグネシウム電池の放電特性を示す放電曲線である。

20

【図3】同、実施例1で合成したマンガン酸化物、および比較例2～5で用いたマンガン酸化物の粉末X線回折図形である。

【図4】同、実施例2で沈殿物の合成の際に用いた塩酸の濃度と、得られたマンガン酸化物を用いて作製したマグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。

【図5】同、実施例3で沈殿物を加熱処理したときの加熱処理温度と、得られたマンガン酸化物を用いて作製したマグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。

【図6】同、実施例4で沈殿物を加熱処理したときの加熱処理時間と、得られたマンガン酸化物を用いて作製したマグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。

【図7】非特許文献1に示されているシェブレル化合物の構造の特徴を示す説明図である。

30

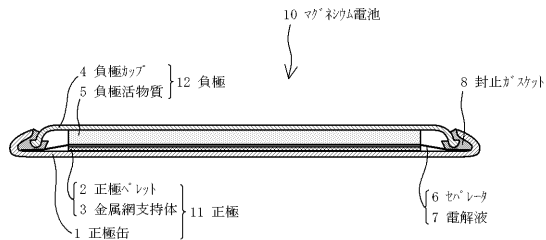
【符号の説明】

【0081】

1…正極缶、2…正極ペレット、3…金属網支持体、4…負極カップ、5…負極活物質、6…セパレータ、7…電解液、8…封止ガスケット、10…マグネシウム電池、11…正極、12…負極

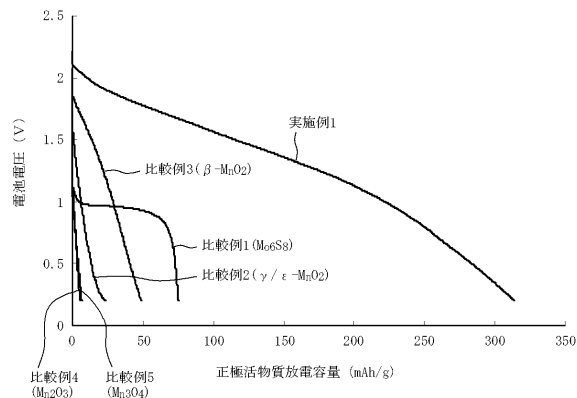
【図 1】

本発明の実施の形態に基づくマグネシウム電池の構造を示す断面図



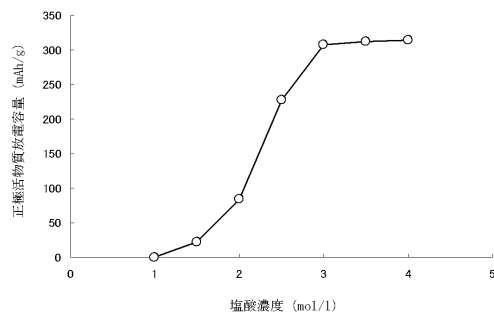
【図 2】

本発明の実施例 1 および比較例 1 ～ 5 のマグネシウム電池の放電特性を示す放電曲線



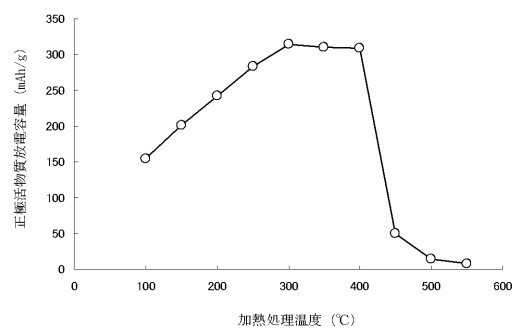
【図 4】

本発明の実施例 2 で沈殿物の合成に用いた塩酸の濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフ



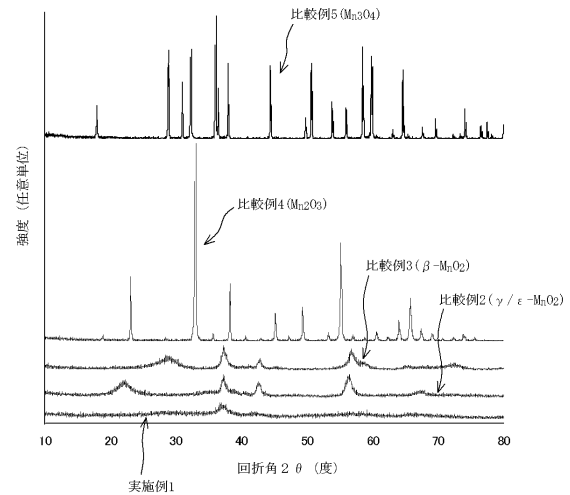
【図 5】

本発明の実施例 3 で沈殿物を加熱処理した温度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフ



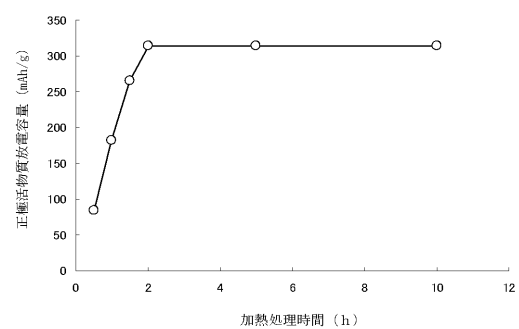
【図 3】

本発明の実施例 1 で合成したマンガン酸化物および比較例 2 ～ 5 で用いたマンガン酸化物の粉末 X 線回折図形



【図 6】

本発明の実施例 4 で沈殿物を加熱処理した時間と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフ



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	6/16	(2006.01)	H 0 1 M 6/16 C
H 0 1 M	10/0566	(2010.01)	H 0 1 M 10/0566
C 0 1 G	45/02	(2006.01)	C 0 1 G 45/02
C 0 1 G	45/12	(2006.01)	C 0 1 G 45/12

(56)参考文献 特開昭52-128521 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4/00
H 0 1 M	10/00