

(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2012-134082

(P2012-134082A)

(43) 公開日 平成24年7月12日(2012.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/46	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-286916 (P2010-286916)	(71) 出願人	000005108
(22) 出願日	平成22年12月24日 (2010.12.24)		株式会社日立製作所
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
		(74) 代理人	100100310
			弁理士 井上 学
		(74) 代理人	100098660
			弁理士 戸田 裕二
		(74) 代理人	100094271
			弁理士 渡邊 孝弘
		(74) 代理人	100091720
			弁理士 岩崎 重美
		(72) 発明者	青柳 拓也
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
			株式会社日立製作所
			日立研究所内
			最終頁に続く

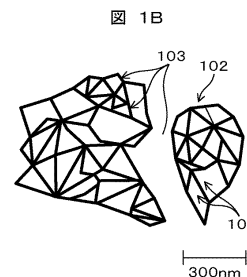
(54) 【発明の名称】 二次電池用正極活物質及びこれを用いたマグネシウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、マグネシウム二次電池において充放電サイクル維持率を向上させ、かつ高容量化したマグネシウム二次電池用正極活物質と、これを用いたマグネシウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】複数個の結晶子 1 0 1 が集合して形成された構造を有する結晶相と、結晶子 1 0 1 同士の間形成された非晶質相 1 0 3 a , 1 0 3 b を含む粉末粒子を含み、非晶質相 1 0 3 a , 1 0 3 b は、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル及び酸化コバルトから選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を含み、結晶相及び非晶質相 1 0 3 a , 1 0 3 b は、マグネシウムイオンの吸蔵・放出を可能とした正極活物質を用いる。

【選択図】 図 1 B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶相と非晶質相を含む二次電池用正極活物質であって、前記結晶相はバナジウムを含む酸化物であり、マグネシウムを吸蔵・放出することを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記結晶相は、複数個の結晶子が集合して形成された構造を有し、前記結晶子の粒界には前記非晶質相が存在することを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、前記結晶相の体積割合が 50% 以上 94% 未満であることを特徴とする二次電池用正極活物質。

10

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかにおいて、前記結晶相は、単斜晶のバナジウム複合酸化物であることを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

請求項 4 において、前記バナジウム複合酸化物は、リチウム，ナトリウム，カリウム，銅，銀，カルシウム，マグネシウム及び鉄から選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

請求項 2 において、前記結晶子の平均結晶子サイズが 300 nm 以下であることを特徴とする二次電池用正極活物質。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかにおいて、前記非晶質相は、リンを含むことを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

請求項 7 において、前記非晶質相は、さらに、鉄，モリブデン，タンゲステン，カルシウム，リチウム，ナトリウム，カリウム，銀，銅，マグネシウム，マンガン，ニッケル，硫黄，フッ素，塩素及びヨウ素から選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

請求項 8 において、前記非晶質相におけるバナジウム，鉄，マンガン，ニッケル及びコバルトの含有量が、非晶質相におけるリンの含有量に対してアトミック比で 0.5 ~ 9.0 であることを特徴とする二次電池用正極活物質。

30

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の二次電池用正極活物質を含有する正極と、マグネシウムを可逆的に吸蔵・放出が可能な負極と、マグネシウムを含む電解液とを有するマグネシウム二次電池。

【請求項 11】

請求項 10 において、前記負極は、マグネシウム合金であることを特徴とするマグネシウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用正極活物質及びこれを用いたマグネシウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン，ビデオカメラ，携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器，通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。このリチウム二次電池は、一般に、正極活物質に LiCoO_2 などのリチウム遷移金属酸化物を用いた正極と、負極活物質に金属リチウム，炭素材料等を用いた負極

50

と、リチウム塩を支持塩としてこれを有機溶媒に溶解した電解液とから構成されている。充電時には正極から脱離したリチウムが負極に吸蔵され、逆に放電時には負極から脱離したリチウムが正極に吸蔵される。つまり、リチウムをキャリアとするロッキングチェア型の二次電池である。

【0003】

このリチウム二次電池は、負極活物質として用いる金属リチウムあるいは炭素材料はリチウムとの反応電位が低く、また、電解液に非水系の電解液を利用していることから、作動電圧が高く、高エネルギー密度であるという利点を有し、小型携帯機器用電源として、その用途を急速に拡大している。

【0004】

しかし、リチウム二次電池のキャリアとなるリチウムは極めて活性であり、例えば空气中で水分と反応して燃焼するといった危険性がある。このことは、リチウム二次電池の製造工程において、水分のないドライな環境といった充分な配慮を必要とし、製造コストの増大にもつながっている。また、リチウム二次電池において、負極にリチウム金属を用いた場合、充放電反応にともないデンドライト（針状結晶）が析出することにより、デンドライトがセパレータを貫通して短絡を引き起こし、溶媒などが燃焼する場合がある。そこで、キャリアとなる物質を変更した新しいタイプのロッキングチェア型二次電池が待ち望まれている。

【0005】

また、リチウムの確認埋蔵量は1100万t程度と少なく、偏在性が高いという問題がある。したがって将来、大容量の電源用途に二次電池を普及させていくためには、電池に用いられる材料の資源量を考慮し、大量普及のために必要な電池材料を確保可能であることが前提である。さらに、原料供給量がより安定で価格変動の可能性の低い材料を選択していくことが望ましいと考えられている。

【0006】

そこで、資源量の豊富なマグネシウムに注目し、それを二次電池の材料として利用する蓄電池、すなわちマグネシウム二次電池の開発が、国内外で徐々に進められている。マグネシウムは、リチウムより安価で、リチウムの約2/3となるが高い電気容量密度（2.21Ah/kg）を有している。マグネシウム二次電池の性能をリチウムイオン電池に近づけることによって、容量当たりの電池コストを削減することが可能となる。

【0007】

上記の利点を有するマグネシウム二次電池に関して、各種正極材料の検討が行われている。マグネシウム二次電池のキャリアとなるマグネシウムは2価であるため、1価のリチウムよりも静電的な引力・反発力が大きい。そのためリチウムよりも拡散速度が遅く、正極活物質中にトラップされやすいといった問題がある。したがって、正極材料として適用するためには、これらの問題を解決する必要がある。

【0008】

特許文献1においては、マグネシウム二次電池用正極材料として $MgMn_2O_4$ についての検討が行われている。特許文献2においては、マグネシウム二次電池用正極材料として、組成式 $Mg_xM_{1-y}M_2O_2 \cdot nH_2O$ で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物についての検討が行われている。特許文献3においては、マグネシウム二次電池用正極材料として、一般式 MO で表される酸化物、または MS で表される硫化物について検討が行われている。特許文献4においては、マグネシウム二次電池用正極材料として、ルチル構造を有する酸化物、主に TiO_2 についての検討が行われている。特許文献5においては、マグネシウム二次電池用正極材料として、酸化数が6の Mo を含む酸化物正極材料についての検討が行われている。特許文献6においては、マグネシウム二次電池用正極材料として、過マンガン酸塩と塩酸との反応により生じた沈殿物を加熱処理して得られたマンガン酸化物について検討が行われている。特許文献7においては、ハロゲン化合物系正極材料、主に塩素化合物正極材料について検討が行われている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-76721号公報

【特許文献2】特開2002-255555号公報

【特許文献3】特開2005-228589号公報

【特許文献4】特開2006-505109号公報

【特許文献5】特開2007-280627号公報

【特許文献6】特開2009-64731号公報

【特許文献7】特開2007-157416号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、充放電サイクル維持率が高く、かつ高容量なマグネシウム二次電池用正極活物質及びそれを用いたマグネシウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の二次電池用正極活物質は、結晶相と非晶質相を含む二次電池用正極活物質であって、前記結晶相はバナジウムを含む酸化物であり、マグネシウムを吸蔵・放出することの特徴とする。

【発明の効果】

20

【0012】

本発明によれば、高いサイクル維持率を有するとともに、電池容量を増加させるマグネシウム二次電池用正極活物質を提供することができる。また、この正極活物質を用いることで高エネルギー密度のマグネシウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】実施例の二次電池用正極活物質の微細構造を示す模式図である。

【図1B】図1Aの二次電池用正極活物質の微細構造を更に拡大して示す模式図である。

【図2A】実施例の二次電池用正極活物質No.1-3のSEM画像である。

【図2B】図2Aに示す二次電池用正極活物質の拡大SEM画像である。

30

【図2C】図2AのSEM画像の模式図である。

【図2D】図2Bの拡大SEM画像の模式図である。

【図3】実施例に係るNo.1-3の非晶質相のEDX分析結果である。

【図4】マグネシウム二次電池の内部構造の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の一実施形態について説明する。ただし、本発明はここで取り上げた実施例に限定されることはなく、適宜組み合わせてもよい。

【0015】

以下、図面を用いて説明する。

40

【0016】

(二次電池用正極活物質)

図1Aは、実施例の二次電池用正極活物質の微細構造を示す模式図である。また、図1Bは、図1Aの二次電池用正極活物質の微細構造を更に拡大して示す模式図である。

【0017】

図1Aにおいて、二次電池用正極活物質の結晶は、二次粒子102及び非晶質相103a(非晶質粒界又は非晶質酸化物相とも呼ぶ)を含む構成を有し、相隣る二次粒子102の隙間に非晶質相103aが形成されている。ここで、「相隣る」とは、「互いに隣接する」の意である。

【0018】

50

図 1 B においては、結晶の一次粒子 1 0 1 が凝集してぶどうの房のような形状の二次粒子 1 0 2 を形成している。この二次粒子 1 0 2 の周囲には、非晶質相 1 0 3 a が形成されている。また、図 1 B においては、相隣る一次粒子 1 0 1 の隙間に微細な非晶質相 1 0 3 b (非常に狭い領域であるため、実線で表している) が形成されている。

【 0 0 1 9 】

非晶質相 1 0 3 a , 1 0 3 b においては、相を構成する原子間の距離が大きくなっているため、充放電におけるマグネシウムイオンの出入りが結晶子 (結晶の一次粒子 1 0 1) の内部に比べて容易となる。このため、結晶子の粒界が、原子間の距離の大きい構造を有する非晶質相 1 0 3 である場合、充放電時において粒界と結晶子とを行き来するマグネシウムイオンの拡散速度を上げる役割を果たす。さらに、この非晶質相の存在により、マグネシウムイオンのトラップを抑制し、正極活物質のサイクル維持率を向上することができる。

10

一般に、非晶質相 1 0 3 は、電池容量が低いことが知られていた。

【 0 0 2 0 】

これに対して、実施例の正極活物質において、非晶質相 1 0 3 は、充放電時において粒界と結晶子とを行き来するマグネシウムイオンの拡散速度を上げる役割を果たすだけでなく、非晶質相 1 0 3 の構造内に挿入できるマグネシウムイオンの数が多い。そのため、正極活物質のサイクル維持率を向上させるだけでなく、電池容量も向上させることができる。

【 0 0 2 1 】

20

マグネシウム二次電池用正極活物質の結晶相の割合は 5 0 体積 % 以上 9 4 体積 % 以下である。

【 0 0 2 2 】

サイクル維持率を向上させるためには、上記の非晶質相 1 0 3 が多いほど望ましく、非晶質相 1 0 3 の割合が 6 体積 % 未満の場合、正極活物質のサイクル維持率が低下してしまう。

【 0 0 2 3 】

正極活物質は、カーボンを含ませることも可能である。添加するカーボンは、粉末状のほか、正極活物質の粉末表面にコーティングすることができ、いずれも正極活物質の電気抵抗を調整するために添加される。

30

【 0 0 2 4 】

(非晶質相)

正極活物質の非晶質相は、少なくともリンを含み、さらに、鉄、モリブデン、タングステン、カルシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅、マグネシウム、マンガン、ニッケル、硫黄、フッ素、塩素及びヨウ素のうちから選ばれる元素を一種以上含む。

【 0 0 2 5 】

非晶質相に含まれるバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトが、非晶質に含まれるリンに対してアトムック比 (原子数比) で 0 . 5 ~ 9 . 0 であることが好ましい。アトムック比が 0 . 5 ~ 9 . 0 の場合、電池容量及びサイクル維持率を向上させる効果が強く現れる。アトムック比が 0 . 5 未満の場合、若しくは 9 . 0 よりも大きい場合、非晶質相の構造が充放電に対して不安定になり、電池容量及びサイクル維持率を向上させる効果が低下する。

40

【 0 0 2 6 】

また、非晶質相には、硫黄、フッ素、塩素及びヨウ素が含有されることで、正極中にトラップされるマグネシウムイオンが減少し、正極活物質材料のサイクル維持率をより向上させることができる。

【 0 0 2 7 】

(結晶子)

正極活物質の結晶子は、バナジウムを含む酸化物相である。電池容量の向上には、正極活物質へのマグネシウムイオンの吸蔵・放出が容易に行われることが必要である。結晶子

50

は、それに加えて大容量を有することが要求される。

【0028】

バナジウムを含む結晶子は、単斜晶系の結晶を含むことが好ましい。

【0029】

単斜晶系の結晶は、バナジウム酸化物の層状構造の層間を陽イオン(X)が規則的に結合した、筒状の構造である。Xは、安全性や入手のし易さから、Li, Na, K, Cu, Ag, Ca及びFeのうちのいずれかが好ましい。

【0030】

上記の結晶の平均結晶子サイズは300nm以下であることが望ましい。結晶子サイズが大きすぎるとマグネシウムイオンの移動距離が大きくなるため、充放電速度が遅くなると同時に結晶内にトラップされ易くなる。

10

【0031】

(結晶子及び非晶質相の生成)

正極活物質は、バナジウムとリンを含む酸化物ガラスを熱処理することにより得られる。

【0032】

リンを含む非晶質相は、バナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトのうち一種類以上の金属と、リン粉末とを混合し、溶融急冷法により酸化物ガラスを形成することができる。これらの金属のうち、充放電に対して安定な非晶質相を形成することができるバナジウム、鉄及びマンガンからなる群から選択される１種類以上の金属元素であることが好ましい。

20

【0033】

酸化物ガラスは、更に一価の陽イオン元素を添加することもできる。一価の陽イオンは、熱処理により結晶子を作るための成分である。

【0034】

酸化物ガラスを結晶化開始温度以上で熱処理することにより、酸化物ガラス中に結晶子を生成させることができる。この結晶子は、結晶核の生成及び結晶の成長の２段階で生成するため、熱処理条件により生成する結晶状態が異なる。

【0035】

結晶子の直径(結晶子径)を小さくする場合は、結晶核生成温度で長く保持し、十分に結晶核を析出させ、その後、成長させる。

30

【0036】

また、結晶子径を大きくする場合は、結晶核生成温度を速く通過させ、結晶核の数を少ない状態で高温に保持して結晶を成長させる方法が一般的である。

【0037】

非晶質相は、結晶子の析出及び成長を制御することにより、熱処理後も酸化物ガラスの構造内に存在させることができる。非晶質相の組成は、結晶子として析出した成分の比率が少なくなっているため、熱処理前の酸化物ガラスとは組成が異なっている。

【0038】

(マグネシウム二次電池)

以下、マグネシウム二次電池の構成について説明する。

40

【0039】

図4は、マグネシウム二次電池401の内部構造を模式的に示す図である。マグネシウム二次電池401とは、電解質中における電極へのイオンの吸蔵・放出により、電気エネルギーを貯蔵・利用可能とする電気化学デバイスである。図4のマグネシウム二次電池401では、正極407、負極408、および両電極の間に挿入されたセパレータ409からなる電極群を、電池容器402に密閉状態にて収納されている。電極群の構造は、図4に示した短冊状電極の積層したもの、あるいは円筒状、扁平状などの任意の形状に捲回したもの等、種々の形状にすることができる。電池容器の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒型、扁平長円形状、角型などの形状を選択してもよい。

50

【0040】

セパレータ409は、電極群の末端に配置されている電極と電池容器402の間にも挿入し、正極407と負極408が電池容器402を通じて短絡しないようにしている。セパレータ409と各電極407、408の表面および細孔内部に、電解液が保持されている。

【0041】

電池容器402の上部に蓋403があり、その蓋403に正極外部端子404、負極外部端子405、注液口406を有する。電池容器402に電極群を収納した後に、蓋403を電池容器402に被せ、蓋403の外周を溶接して電池容器402と一体にした。電池容器402への蓋403の取り付けには、溶接の他に、かしめ、接着等の他の方法を採用することができる。

10

【0042】

電極群の上部には、リード線を介して外部端子に電氣的に接続されている。正極407は正極リード線410を介して正極外部端子404に接続されている。負極408は負極リード線411を介して負極外部端子404に接続されている。なお、リード線410、411は、ワイヤ状、板状などの任意の形状を採用することができる。電流を流したときにオーム損失を小さくすることのできる構造であり、かつ電解液と反応しない材質であれば、リード線410、411の形状、材質は任意である。

【0043】

また、正極外部端子404または負極外部端子405と、電池容器402の間には絶縁性シール材料412を挿入し、両端子が短絡しないようにしている。絶縁性シール材料412にはフッ素樹脂、熱硬化性樹脂、ガラスハーメチックシールなどから選択することができ、電解液と反応せず、かつ気密性に優れた任意の材質を使用することができる。

20

【0044】

正極リード線410または負極リード線411の途中、あるいは正極リード線410と正極外部端子404の接続部、または負極リード線411と負極外部端子405の接続部に、正温度係数(PTC; Positive temperature coefficient)抵抗素子を利用した電流遮断機構を設けると、電池内部の温度が高くなったときに、マグネシウム二次電池401の充放電を停止させ、電池を保護することが可能となる。なお、リード線410、411は箔状、板状等、任意の形状にすることができる。

30

【0045】

(正極材料)

正極407は、上記二次電池用正極活物質の粉体に導電材及びバインダを混合し、ペースト状の正極合剤を調整し、正極集電体表面にこの正極合剤を塗工して形成することができる。導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、高比表面積の炭素材料、例えばカーボンブラックや活性炭を使用できる。また、気相成長炭素、またはピッチ(石油、石炭、コールタールなどの副生成物)を原料に高温で炭化して製造した繊維、アクリル繊維(Polyacrylonitrile)から製造した炭素繊維等の導電性繊維も、導電材として使用できる。炭素繊維とともに高比表面積の炭素材料を使用することが好ましい。高比表面積の炭素材料は、正極活物質と導電性繊維との導電性に補助的に作用し、導電性繊維のみのときよりも導電性がさらに向上する。

40

【0046】

また、正極の充放電範囲にて酸化溶解しない材料であり、正極活物質よりも電気抵抗の低い金属材料を使用することも可能である。たとえばチタン、金等の耐蝕性金属、SiCやWCなどのカーバイド、Si₃N₄、BN等の窒化物が例示される。これらの導電材の製造方法としては溶融法、化学気相成長法など既存の製法を利用することができる。上記の導電材を1種または2種以上を混合したものをを用いることができる。

【0047】

正極活物質および導電材を、正極集電体箔の表面に保持するためのバインダには、テフロン(登録商標)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等

50

の含フッ素樹脂やポリプロピレン，ポリエチレン等の熱可塑性樹脂等の公知の材料を用いることができる。

【0048】

正極合剤は、塗工時の都合に応じて、分散性や粘度を調整するための添加剤（例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン，カルボキシメチルセルロース等の有機溶剤）を添加しても良い。

【0049】

正極集電体は、材質，形状，製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。正極集電体には、厚さが10～100μmのアルミニウム箔、厚さが10～100μm、孔径0.1～10mmのアルミニウム製穿孔箔，エキスパンドメタル，発泡金属板等が用いられる。正極集電体の材質は、アルミニウムの他にステンレス，チタンなども適用可能である。

10

【0050】

正極合剤の塗工には、ドクターブレード法，ディッピング法，スプレー法等の既知の製法を採ることができ、手段に制限はない。塗工して形成された正極は、シート状のものであるが、このシート状の正極は、作製しようとする電池の形状等に応じ、種々の厚さとすることができ、また、裁断等の手段により種々の大きさのものとする事ができる。また、必要に応じ、正極合剤の密度を高めるべく、プレス等の手段で加圧したものであってもよい。この際、正極活物質の粒径は、合剤層の厚さ以下になるように規定される。正極活物質粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級，風流分級等により粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製する。

20

【0051】

（負極材料）

正極に対向させる負極408を構成する活物質は、その種類を特に限定するものではない。マグネシウムを可逆的に吸蔵・放出（または溶解・析出）可能であり、その反応電位が上記二次電池用正極活物質の反応電位より低いものであれば良い。

【0052】

反応電位が十分に低く、十分な可逆的吸蔵・放出（または溶解・析出）能を有する物質としては、金属マグネシウム，マグネシウム合金が挙げられ、本発明のマグネシウム二次電池では、これら、金属マグネシウム，マグネシウム合金を負極活物質として用いることが望ましい。マグネシウム合金としては、具体的には、Mg - Al系合金，Mg - Zn系合金，Mg - Mn系合金等を用いることができる。

30

【0053】

金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を負極活物質として用いる場合、例えば、金属マグネシウム等の材料を箔状あるいは板状の形状に成形して、負極とし、上記正極と対向させて電池を構成すれば良い。この際、例えばマグネシウム合金と銅合金を張り合わせたクラッド材を使用することもできる。

【0054】

（セパレータ）

セパレータ409は、正極と負極とを分離し電解液を保持するものである。非水系電解液を用いる場合には、ポリエチレン，ポリプロピレン等からなるポリオレフィン系高分子シート、あるいはポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた多層構造のセパレータ，不織布，紙等を使用することが可能である。

40

【0055】

水系電解液の場合は、不織布，紙等を用いることができる。これらのセパレータは、電池の充放電時にマグネシウムイオンを透過させる必要があるため、一般に細孔径が0.01～10μm、気孔率が20～90%であれば、マグネシウム二次電池401に使用可能である。

【0056】

50

また、電池温度が高くなったときにセパレータが収縮しないように、セパレータの表面にセラミックスとバインダの混合物を薄層状に形成しても良い。

【0057】

(電解液)

電解液は、キャリアとなるマグネシウムをイオン状態で含む液体であり、支持塩となるマグネシウム塩を溶媒に溶解したものである。本発明のマグネシウム二次電池においては、有機溶媒を用いた非水系電解液および水を溶媒に用いた水系電解液のいずれによっても電池を構成することができる。

【0058】

非水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、 $Mg(BF_4)_2$ 、 $Mg(PF_6)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(CF_3SO_3)_2$ 、 $Mg(AsF_6)_2$ 等を用いることができる。

10

【0059】

また、有機溶媒には非プロトン系有機溶媒を用いることができる。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、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としては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等が、鎖状カーボネートの例示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等が、環状エステルの例示としてはガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等が、環状エーテルの例示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等が、鎖状エーテルの例示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等がそれぞれ挙げられる。これらの内いずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。非水電解液中の支持塩濃度は、0.8 ~ 1.5 Mとすることが望ましい。低濃度にすると導電率が低下、高濃度にすると粘度が高くなりすぎて低温特性が悪化する。

20

【0060】

水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 等を用いることができる。金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金を負極活物質とする負極において、その負極の劣化(酸化)を防止できるという利点を有することから、上記支持塩の中でも、 $Mg(OH)_2$ を用いることがより望ましい。水系電解液の場合、支持塩濃度は、電解液の電導度を高くできるという理由から、飽和濃度あるいはそれに近い濃度とすることが望ましい。

30

【0061】

非水系電解液を用いるメリットは、マグネシウム二次電池が水の分解電位を超える電池電圧を達成できることにあり、出力密度の高いマグネシウム二次電池となる。このメリットを活かすことを考慮した場合、本発明のマグネシウム二次電池においては、非水系電解液を用いることが望ましい。ちなみに、負極に金属マグネシウムを用いたマグネシウム二次電池の場合、水系電解液を使用したものでは、約1.1 V ~ 約1.6 Vの間で充放電が可能であるのに対して、非水系電解液を使用したものでは、約1.1 V ~ 約3.0 Vの間で充放電が可能である。

40

【0062】

以下、実施例を用いて更に詳細に説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施例の記載に限定されることはなく、適宜組み合わせてもよい。

【0063】

〔実施例〕

(酸化物ガラスの作製)

表1は、作製・検討したガラス組成を示したものである。

【0064】

いずれの成分も酸化物換算の質量%(質量パーセント)で表示した。各成分の原料は、五酸化バナジウム、五酸化リン、酸化第二鉄、二酸化マンガン、酸化第一銀、酸化第一銅

50

、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化タングステン及び酸化ホウ素である。リチウム、ナトリウム、カリウムについては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いた。ガラス中に含有させるフッ素、塩素、ヨウ素、硫黄については、フッ化リチウム、塩化銀、ヨウ化銅、硫化リチウムを用いた。

【 0 0 6 5 】

酸化物ガラスの作製は、以下の手順で行った。

【 0 0 6 6 】

原料化合物を表 1 の組成となるように配合・混合した混合粉末 3 0 0 g を白金ルツボに入れ、電気炉を用いて 5 ~ 1 0 /min (/分) の昇温速度で表 1 に記載の加熱温度までそれぞれ加熱して 2 時間保持した。保持中は均一なガラスとするために攪拌した。次に、白金ルツボを電気炉から取り出し、予め 2 0 0 ~ 3 0 0 に加熱しておいたステンレス板上に流し込み、酸化物ガラスを得た。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

表 1

No.	ガラス組成 (wt. %)																			加熱 温度 (°C)	
	V ₂ O ₅	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O	Cu ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CoO	NiO	WO ₃	B ₂ O ₃	LiF	Li ₂ S	CuI	AgCl		
1-1	78	3							9	10										1000 比較例	
1-2	77	4							8	11										1000 比較例	
1-3	80	2							8	10										1000 実施例	
1-4	81	2							8	9										1000 比較例	
1-5	79	2							9	10										1000 実施例	
1-6	83	2							9		6									1000 実施例	
1-7	80	2							8		10									1000 実施例	
1-8	72	1							13	10	4									1000 実施例	
1-9	77	3							12	8										1000 実施例	
1-10	68	2							14	16										1000 実施例	
1-11	76		2						10	10	2									1000 実施例	
1-12	66								12	8	3									1000 実施例	
1-13	72			9					7	10										1000 実施例	
1-14	74					9			8	9										1000 実施例	
1-15	59					15			12	14										1000 実施例	
1-16	72								10	14	4									1000 実施例	
1-17	78.6	2.3							9	10.1										1000 実施例	
1-18		5							25					70						1350 比較例	
1-19	83.8	2.2							8	4		2								1050 実施例	
1-20	83.8	2.2							8	4			2							1050 実施例	
1-21	78	2							10			10								1100 実施例	
1-22	78	2							12				8							1100 実施例	
1-23	50					32.7			9.2	8.1										1100 実施例	
1-24	37.9						48.9		7	6.2										1100 実施例	
1-25	61.2							17.7	11.2	10										1100 実施例	
1-26	58.2								10.6	9.5					21.7					1100 実施例	
1-27	80.2								8	10						1.8				900 実施例	
1-28	79.2								7.9	9.9							3			900 実施例	
1-29	71.9								7.8	8.7								11.6		900 実施例	
1-30	68.9								12.5	8.4	3.1								7.1	900 実施例	
1-31	72.5	1.5							18	8										1100 比較例	
1-32	69.5	1.5							21	8										1100 比較例	

【 0 0 6 8 】

(結晶子の析出)

表 1 に示す酸化物ガラスを 10 × 10 × 4 mm のサイズに加工して試料片とした。この試料片をアルミナ基板に載せて、No. 1 - 4 , No. 1 - 18 の酸化物ガラスは 250 の電気炉で 50 時間加熱し、No. 1 - 4 , No. 1 - 18 を除く酸化物ガラスは 420 で 50

10

20

30

40

50

時間加熱し、酸化物ガラス中に結晶子を析出させた。

【 0 0 6 9 】

(非晶質相の観察)

次いで、S E M - E D Xを用いて結晶子及び非晶質相の観察及び組成分析を行った。ここで、S E Mは、Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡の略称であり、E D Xは、Energy Dispersive X-ray Spectrometer：エネルギー分散型X線分析装置の略称である。

【 0 0 7 0 】

図2 Aは、結晶子が析出したNo. 1 - 3のS E M画像である。図2 Bは、図2 Aを更に拡大した画像である。また、図2 Cは、図2 AのS E M画像の模式図であり、図2 Dは、図2 BのS E M画像の模式図である。

10

【 0 0 7 1 】

図2 A及び2 Cにおいては、結晶の一次粒子1 0 1が凝集してぶどうの房のような形状の二次粒子1 0 2を形成し、この二次粒子1 0 2の粒界には非晶質相1 0 3を形成していることが分かる。図2 B及び2 Dは、結晶の一次粒子1 0 1の粒界に微細な非晶質相1 0 3が形成していることが分かる。

【 0 0 7 2 】

また、図3は、図2 BのS E M画像に示された非晶質相の一部についてS E M - E D X分析を行って得た組成分析結果である。

【 0 0 7 3 】

20

図3から、結晶子が析出したNo. 1 - 3の非晶質相に含まれる遷移金属は、バナジウム及び鉄であることが分かり、非晶質部に含まれるバナジウム及び鉄のリンに対する比率は、原子数基準（アトミック比）で以下の計算式より求めることができる。

【 0 0 7 4 】

【 数 1 】

$$\frac{(\text{遷移金属の原子数})}{(\text{リンの原子数})} = \frac{(\text{Vの原子数}) + (\text{Feの原子数})}{(\text{リンの原子数})} = \frac{33.91 + 29.75}{36.35} = 1.75 \approx 1.8$$

…数式(1)

【 0 0 7 5 】

30

上記数式より、結晶子が析出したNo. 1 - 3の非晶質相に含まれるバナジウム及び鉄は、リンに対する比率（アトミック比）で1.8含有していることが分かる。

【 0 0 7 6 】

表1に示す試料について同様にS E M - E D X分析を行い、非晶質に含まれる遷移金属を同定した。また、非晶質相にリンが検出された試料については、非晶質相に含まれるバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトのリンに対する比率（アトミック比）を測定した。

【 0 0 7 7 】

(結晶子の評価)

次いで、表1に示す試料を平均粒径（D 5 0）5 μ mの粉末に粉碎し、得られた粉末の結晶状態を評価した。広角X線回折装置（リガク製、R I N T 2 5 0 0 H L）を使用して結晶率の測定し、結晶の同定及び結晶子径の測定を行った。結晶の同定及び結晶率の測定条件は次の通りである。

40

【 0 0 7 8 】

X線源はC uであり、その出力は5 0 k V , 2 5 0 m Aと設定した。モノクロメータ付の集中法光学系を使用し、ダイバージェンススリットは0.5 d e g、レシーピングスリットは0.1 5 mm、スキャッタリングスリットは0.5 d e gを選択した。X線回折の走査軸は2 θ / θ 連動式で、連続走査による5 2 θ 1 0 0 d e gの範囲を、走査速度1.0 d e g / min , サンプルング0.0 1 d e gの条件で測定を行った。

【 0 0 7 9 】

50

結晶率は、得られた回折パターンの非晶質起因のハローと結晶起因の回折ピークとの割合から算出した。この割合は、非晶質相及び結晶子の体積の割合を表すと考える。

【0080】

ただし、結晶に起因する回折ピークは、測定原理上、測定試料に含まれる結晶子が小さすぎると検出されない。実施例の分析に使用した広角X線回折装置は、測定試料に含まれる結晶子の大きさ（結晶子径）が5 nm以下であると、結晶に起因する回折ピークが検出されない。そのため、測定試料の結晶率が0%であっても、測定試料が結晶子を含まないことを示すものではない。

【0081】

結晶の同定は、X線回折標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した。同定された主な結晶は、 V_2O_5 結晶、 $Li_{0.3}V_2O_5$ 結晶、 $Na_{0.287}V_2O_5$ 結晶、 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $K_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.261}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.41}V_2O_5$ 結晶、 $Fe_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $Fe_2V_4O_{13}$ 結晶、 CaV_2O_6 結晶及び $Ca_{0.17}V_2O_5$ 結晶であった。

10

【0082】

また、上記結晶のうち V_2O_5 結晶は斜方晶系に属するが、それ以外は単斜晶系の結晶である。

【0083】

結晶子径は、同定した結晶起因の回折ピークの内、最も高いピーク強度の回折ピークを検出メインピークとした。 V_2O_5 結晶については(001)面を用い、 $Li_{0.3}V_2O_5$ 結晶、 $Na_{0.287}V_2O_5$ 結晶、 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $K_{0.33}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.261}V_2O_5$ 結晶、 $Cu_{0.41}V_2O_5$ 結晶及び $Fe_{0.33}V_2O_5$ 結晶については(111)面を用い、 $Fe_2V_4O_{13}$ 結晶については、(002)面を用い、 CaV_2O_6 結晶については、(201)面を用い、 $Ca_{0.17}V_2O_5$ 結晶については、(200)面を用い、そこから結晶子径を算出した。

20

【0084】

以下、結晶子径の測定方法である。

【0085】

検出メインピーク近傍の角度でナロースキャンにより詳細な測定を行った。ナロースキャンの測定は、走査法に積算走査を用いた。走査範囲は、検出メインピーク近傍に絞って測定した。ナロースキャンで得られた検出メインピークの半値幅からScherrerの式により結晶子径を算出した。

30

【0086】

表2に測定結果を示す。

【0087】

ここで、表1と表2とで試料番号の下2桁が等しい試料が、原料のガラス組成物と、その原料を用いて作製した正極活物質とに対応している。すなわち、例えば、表1の試料番号1-1と表2の試料番号2-1とが対応している。

【0088】

【表 2】

表 2

	結晶子			非晶質酸化物相	
	結晶率	主な析出結晶と結晶系	結晶子径 (nm)	含有遷移金属	遷移金属/リン (アトミック比)
2-1	100%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	61	—	—
2-2	99%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	29	V, Fe	1.3
2-3	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	69	V, Fe	1.8
2-4	0%	—	3	V, Fe	9.0
2-5	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	31	V, Fe	1.4
2-6	88%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	260	V, Mn	1.7
2-7	92%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	78	V, Mn	2.3
2-8	85%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	300	V, Fe, Mn	1.2
2-9	94%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	245	V, Fe	0.5
2-10	68%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	33	V, Fe	2.8
2-11	83%	Na _{0.287} V ₂ O ₅ (単斜晶)	43	V, Fe, Mn	1.9
2-12	89%	Ag _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	21	V, Fe, Mn	1.3
2-13	81%	K _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	51	V, Fe	1.6
2-14	85%	Cu _{0.261} V ₂ O ₅ (単斜晶)	70	V, Fe	1.7
2-15	82%	Cu _{0.41} V ₂ O ₅ (単斜晶)	146	V, Fe	1.6
2-16	82%	Fe _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	39	V, Fe, Mn	1.6
2-17	91%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	55	Fe	1.0
2-18	0%	—	3	W	0.6
2-19	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	60	V, Fe, Co	1.6
2-20	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	60	V, Fe, Ni	1.6
2-21	89%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	37	V, Co	2.0
2-22	89%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	35	V, Ni	1.4
2-23	87%	Cu _{0.41} V ₂ O ₅ (単斜晶)	61	V, Fe	1.2
2-24	65%	V ₂ O ₅ (斜方晶)、Fe ₂ V ₄ O ₁₃ (単斜晶)	22	V, Fe	2.6
2-25	90%	CaV ₂ O ₆ (単斜晶)、Ca _{0.17} V ₂ O ₅ (単斜晶)	50	V, Fe	1.3
2-26	80%	V ₂ O ₅ (斜方晶)	13	V, Fe	1.7
2-27	80%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	57	V, Fe	1.6
2-28	74%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	46	V, Fe	2.7
2-29	50%	Cu _{0.261} V ₂ O ₅ (単斜晶)	35	V, Fe	4.3
2-30	73%	Ag _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	14	V, Fe	2.8
2-31	39%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	9	V, Fe	5.8
2-32	21%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	12	V, Fe	5.7

【0089】

表 2 において、「実施例」と記載した試料は、非晶質相にバナジウム，鉄，マンガン，ニッケル及びコバルトの何れか一種類以上の金属を含み、結晶率は 50 体積 % 以上 94 体積 % 以下である。さらに、リンを含む実施例である No. 2 - 3 ~ No. 2 - 17，No. 2 - 19 ~ No. 2 - 32 は、非晶質相に含まれるバナジウム，鉄，マンガン，ニッケル及びコバルトがリンに対してアトミック比で 0.5 ~ 9.0 である。

【0090】

試料 No. 2 - 4，No. 2 - 18 は、X 線回折で算出した結晶率が 0 % であったが、TEM 観察により平均結晶子径がそれぞれ 3 nm の結晶子が析出していることを確認した。しかし、析出結晶の同定には至らなかった。

【0091】

また、「実施例」と記載した試料に含まれる主結晶（主な析出結晶）は、V₂O₅ 結晶，

$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{Cu}_{0.261}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{Cu}_{0.41}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{Fe}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 結晶, CaV_2O_6 結晶及び $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶である。結晶子径は 300nm 以下である。

【0092】

一方、上記の実施例の構成を満たさない試料は、「比較例」と記載することにした。

【0093】

(電池の評価)

次に、マグネシウム二次電池の評価について説明する。

【0094】

粉碎して平均粒径 (D_{50}) $5\mu\text{m}$ に調整した粉末 85 重量部に、導電材としてケッチェンブラックを 10 重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (クレハ製 #7305) を 5 重量部混合し、さらに N - メチル - 2 - ピロリドン を添加して $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度にした正極合剤を調整した。この正極合剤を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗工し、加圧成形して正極合剤の厚さが片面 $50\mu\text{m}$ となるシートを作製し、次いで、このシートを塗工部分の面積が $50\text{mm}\times 100\text{mm}$ 、引き出し電極として未塗工部分が $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ となるように裁断し、電極を作製した。

10

【0095】

上記正極に対向させる負極には、マグネシウム合金 ($\text{Al} : 6\text{重量}\%$) を用いた。これらは、引き出し電極部分 ($15\text{mm}\times 15\text{mm}$) を残し、 $60\text{mm}\times 110\text{mm}$ となるように裁断し、正極の塗工部分を十分に覆うものを作製した。

20

【0096】

上記正極と負極との間に挿入するセパレータには、厚さ $100\mu\text{m}$ の不織布を用いた。マグネシウム二次電池は、正極と負極の間に上記のセパレータを挿入しつつ、負極を 11 枚、正極を 10 枚交互に積層した。この積層された正極および負極、セパレータをラミネートセルに入れて電解液を注入し、正極または負極がラミネートセルの外から電気的接続ができるよう引き出し電極を設けた。次いで、ラミネートセルを封止し、ラミネートセル型マグネシウム二次電池を完成させた。

【0097】

なお、電解液には、溶媒にアセトニトリル、電解質として $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を $1\text{mol}/\text{l}$ の濃度で溶解させた非水系電解液を用いた。

30

【0098】

上記マグネシウム二次電池に対して充放電試験を行った。充放電試験は、充電終止電圧 3.0V まで電流密度 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電を行い、次いで、放電終止電圧 0.3V まで電流密度 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で放電を行う充放電サイクルを繰り返すものとし、初期容量及び 50 サイクル後の容量維持率を測定した。

【0099】

表 3 に電池評価の結果を示す。

【0100】

表中、電池特性の判定に関しては、初期容量が $200\text{mAh}/\text{g}$ 未満を「×」、 $200\text{mAh}/\text{g}$ 以上を「○」とした。また、サイクル維持率については、 80% 未満を「×」、 80% 以上を「○」とした。

40

【0101】

【表 3】

表 3

	結晶子			非晶質酸化物相		初期容量 (mAh/g)	サイクル 維持率	判定	
	結晶率	主な析出結晶と結晶系	結晶子径 (nm)	含有遷移金属 遷移金属/リン (アトム比)					
2-1	100%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	61	—	234	25%	×	比較例	
2-2	99%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	29	V, Fe	259	28%	×	比較例	
2-3	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	69	V, Fe	327	85%	○	実施例	
2-4	0%	—	3	V, Fe	154	92%	×	比較例	
2-5	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	31	V, Fe	321	88%	○	実施例	
2-6	88%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	260	V, Mn	326	87%	○	実施例	
2-7	92%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	78	V, Mn	312	85%	○	実施例	
2-8	85%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	300	V, Fe, Mn	301	87%	○	実施例	
2-9	94%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	245	V, Fe	331	86%	○	実施例	
2-10	68%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	33	V, Fe	318	89%	○	実施例	
2-11	83%	Na _{0.287} V ₂ O ₅ (単斜晶)	43	V, Fe, Mn	286	90%	○	実施例	
2-12	89%	Ag _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	21	V, Fe, Mn	269	93%	○	実施例	
2-13	81%	K _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	51	V, Fe	279	87%	○	実施例	
2-14	85%	Cu _{0.261} V ₂ O ₅ (単斜晶)	70	V, Fe	297	86%	○	実施例	
2-15	82%	Cu _{0.41} V ₂ O ₅ (単斜晶)	146	V, Fe	285	87%	○	実施例	
2-16	82%	Fe _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	39	V, Fe, Mn	289	88%	○	実施例	
2-17	91%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	55	Fe	299	85%	○	実施例	
2-18	0%	—	3	W	50	79%	×	比較例	
2-19	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	60	V, Fe, Co	286	87%	○	実施例	
2-20	90%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	60	V, Fe, Ni	292	87%	○	実施例	
2-21	89%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	37	V, Co	296	86%	○	実施例	
2-22	89%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	35	V, Ni	284	86%	○	実施例	
2-23	87%	Cu _{0.41} V ₂ O ₅ (単斜晶)	61	V, Fe	301	88%	○	実施例	
2-24	65%	V ₂ O ₅ (斜方晶)、Fe ₂ V ₄ O ₁₃ (単斜晶)	22	V, Fe	214	85%	○	実施例	
2-25	90%	CaV ₂ O ₆ (単斜晶)、Ca _{0.17} V ₂ O ₅ (単斜晶)	50	V, Fe	345	89%	○	実施例	
2-26	80%	V ₂ O ₅ (斜方晶)	13	V, Fe	230	85%	○	実施例	
2-27	80%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	57	V, Fe	309	90%	○	実施例	
2-28	74%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	46	V, Fe	330	90%	○	実施例	
2-29	50%	Cu _{0.261} V ₂ O ₅ (単斜晶)	35	V, Fe	338	92%	○	実施例	
2-30	73%	Ag _{0.33} V ₂ O ₅ (単斜晶)	14	V, Fe	278	92%	○	実施例	
2-31	39%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	9	V, Fe	169	92%	×	比較例	
2-32	21%	Li _{0.3} V ₂ O ₅ (単斜晶)	12	V, Fe	142	92%	×	比較例	

【0102】

表3において、非晶質相にバナジウム、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトを含まないNo. 2 - 18は初期容量及びサイクル維持率が低い。また、結晶率100%のNo. 2 - 1、結晶率99%のNo. 2 - 2は、初期容量は大きい、サイクル維持率が低い。

【0103】

これに対して、表3に記載された実施例(No. 2 - 3 ~ 2 - 17, No. 2 - 19 ~ No.

10

20

30

40

50

2 - 30) は、いずれも初期容量が 200 mAh / g 以上であり、且つサイクル維持率は 80 % 以上であった。

【0104】

また、実施例のうち、単斜晶系の結晶が析出しているものは、斜方晶系である V_2O_5 結晶が析出している場合 (No. 2 - 24 及び 2 - 26) よりも高容量の結果となった。さらに、原料にフッ化物、塩素物、ヨウ化物、硫化物を用いた実施例 (No. 2 - 27 ~ 2 - 30) はサイクル維持率が 90 % 以上となっており、特に優れていた。

【0105】

以上からわかるように、実施例は結晶相及び非晶質相共に重要な役割を果たしており、両方が適量の存在割合でいることが重要である。

10

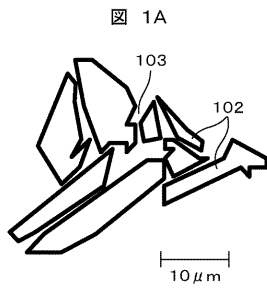
【符号の説明】

【0106】

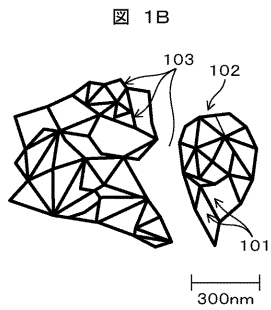
- 101 一次粒子
- 102 二次粒子
- 103 非晶質相
- 401 マグネシウム二次電池
- 402 電池容器
- 403 蓋
- 404 正極外部端子
- 405 負極外部端子
- 406 注液口
- 407 正極
- 408 負極
- 409 セパレータ
- 410 正極リード線
- 411 負極リード線
- 412 絶縁性シール材料

20

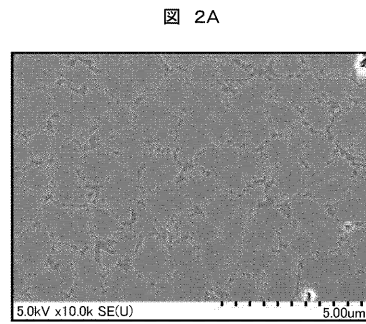
【図 1 A】



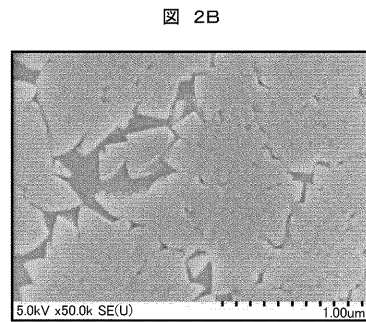
【図 1 B】



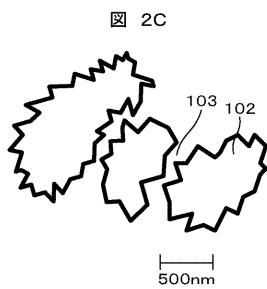
【図 2 A】



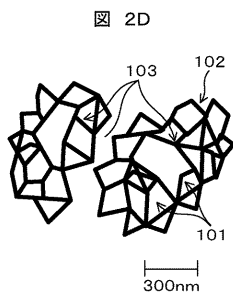
【図 2 B】



【図 2 C】

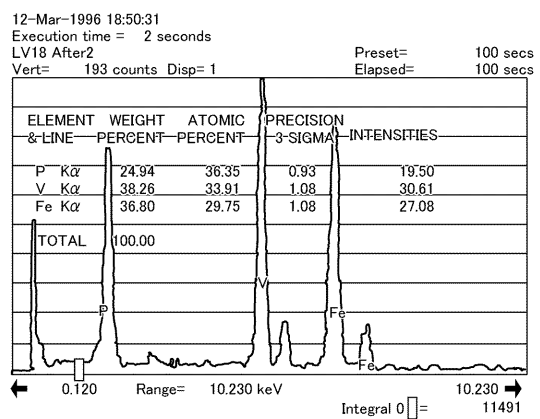


【図 2 D】



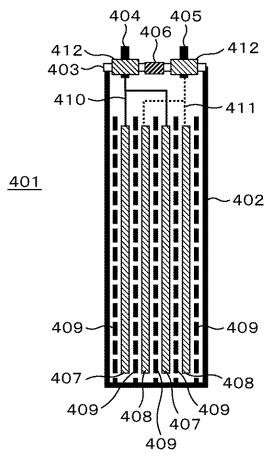
【図 3】

図 3



【 図 4 】

図 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/00 1 0 4

(72)発明者 内藤 孝
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 藤枝 正
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 沢井 裕一
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 西村 勝憲
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 米元 雅浩
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ02 HJ05
HJ07
5H050 AA07 AA08 BA15 CA07 CB12 EA10 FA17 FA18 HA02 HA05
HA07