

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4742412号  
(P4742412)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int. Cl.		F 1			
<b>HO 1 M</b>	<b>4/131</b>	<b>(2010.01)</b>	HO 1 M	4/02	1 0 2
<b>HO 1 M</b>	<b>4/505</b>	<b>(2010.01)</b>	HO 1 M	4/50	1 0 2
<b>HO 1 M</b>	<b>10/054</b>	<b>(2010.01)</b>	HO 1 M	10/00	1 0 4

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-289417 (P2000-289417)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成12年9月22日 (2000.9.22)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2002-100344 (P2002-100344A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成14年4月5日 (2002.4.5)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成19年1月30日 (2007.1.30)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335
			弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	山浦 潔
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		審査官	近野 光知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が5μmから20μmのグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが3重量%とを混合してなる正極。

【請求項2】

負極と、マグネシウム化合物を含有する正極と、上記正極と上記負極との間に介在されるマグネシウムイオン伝導化合物と、非水電解質とからなり、

上記正極は、MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が5μmから20μmのグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが3重量%とを混合してなる電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マグネシウムを含有する正極及びそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池は、近年、大きな発展を遂げ、高容量の

二次電池としてポータブル機器などに使用されている。また、リチウム以外の電荷担体を用いる二次電池としては、MgイオンやCaイオンの二次電池も報告されている。

【0003】

黒鉛、コークス等の炭素材料を負極材料とし、 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{CaFeO}_2$ 等のカルシウム含有金属酸化物を正極材料とする非水電解液二次電池が、特開平6-163080号公報に開示されており、リチウムを凌ぐ容量が期待されている。さらに、Caイオン正極の単位重量当りの容量を改善するため、酸化物ではなくケイ化物やゲルマニウム化物が特開平8-321305号公報に開示されている。

【0004】

一方、マグネシウム二次電池は1993にP. Novakらによりその可能性が示された(J. Electrochem. Soc., vol. 40 No., Jan (1993) 140)。この文献に記載されている正極は $\text{TiS}_2$ 、 $\text{ZrS}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ であり、 $\text{V}_2\text{O}_5$ に電解液としてアセトニトリルに $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を溶解した系で170mAh/gの容量を得ている。その後、 $\text{MoO}_3$ への $\text{Mg}^{2+}$ ドープの報告(M.E. Spahr; J. Power Sources 54 (1995) 346)が行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の正極活物質を電極に使った電池では負極はマグネシウム金属などの含マグネシウム化合物を使用しなくてはならない。さらに、未充電開回路電圧が約2.4Vであるので、電池に期待される作動電圧は2.4V以下になってしまうことが現状であった。そこで、2.4V以上の電圧を発生するマグネシウムイオン二次電池が望まれていた。

【0006】

このような状況の下、マグネシウムイオンが含有した化合物が探索されていたが、1997年、M.S. Whittinghamら(J. Electrochem. Soc., 144 L64)が $\text{Mg}_x\text{MnO}_2$ を電極として提案した。構成元素がMnであることは製造コストにも安価であるが、この物質は合成が困難であった。

【0007】

本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、容易な合成法により得られ、マグネシウムイオン電池の正極の作動電位を増加させた正極及びそれを用いた電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の正極は、 $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が5 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ のグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが3重量%とを混合してなる。

【0009】

上述したような本発明に係る正極では、 $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が5 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ のグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが3重量%とを混合してなるので、当該正極の作動電位が高くなる。

【0010】

また、本発明の電池は、負極と、マグネシウム化合物を含有する正極と、正極と負極との間に介在されるマグネシウムイオン伝導化合物と、非水電解質とからなる電池であって、上記正極は、 $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が5 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ のグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが

10

20

30

40

50

3重量%とを混合してなる。

【0011】

上述したような本発明に係る電池では、上記正極が、 $MgMn_2O_4$ で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が $5\mu m$ から $20\mu m$ のグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが3重量%とを混合してなるので、当該正極の作動電位が高くなり、その結果、電池の放電電位が高くなる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

10

【0013】

本発明を適用した非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスカート7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0014】

負極2は、負極活物質となる例えば金属マグネシウム箔からなる。また、負極活物質として、マグネシウムの溶解・析出可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。

20

【0015】

マグネシウムの溶解・析出可能な負極活物質としては、金属マグネシウム、金属マグネシウムとアルカリ金属との合金等を用いることができる。さらに、例えばPtなどのように、マグネシウムを含まない物質を負極活物質として用いることもできる。

【0016】

負極活物質層に含有される結合剤としては、従来非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0017】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0018】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。

30

【0019】

正極活物質として、一般式 $Mg(M_{1-x}A_x)_2O_4$ で表されるマグネシウム複合酸化物が用いられる。なお、式中、 $x$ は $0 < x < 0.2$ の範囲の数である。また、式中、 $M$ は、Ni、Co、Mn、Cr、V、Fe、Cu又はTiから選ばれるいずれかの遷移金属元素である。また、式中 $A$ は、Al、B、Si、Cr、B、V、C、Na、K、Mg又はCaから選ばれるいずれかの典型元素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属元素である。

【0020】

さらに、上記一般式 $Mg(M_{1-x}A_x)O_4$ で表されるマグネシウム化合物は、スピネル構造を有し、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在する構造であることが好ましい。

40

【0021】

上記のような構造を有する本発明に係る化合物 $Mg(M_{1-x}A_x)O_4$ は、Mgイオンの拡散を容易に行わしめることができる。この化合物を正極活物質として用いることで正極の作動電位を上げることができ、これにより、マグネシウムイオンを電荷担体として用いた電池において、従来よりも放電電位が高く、エネルギー密度の高い電池となる。

【0022】

さらに、この化合物は、従来報告されている、例えば $Mg_xMnO_2$ 等に比較して容易に合成することができるため、当該化合物を正極活物質として用いることは、コストの面でも有利である。

【0023】

50

正極活物質層に含有される結合剤としては、従来の非水電解液電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0024】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0025】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、従来の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、マグネシウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば50 μm以下が適当である。

10

【0026】

絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0027】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0028】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、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、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、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等、一般にリチウムイオン二次電池に使用される溶媒を使用することができる。

20

その理由は文献(J. Electrochem. Soc., Vol. 40 No. , Jan (1993) 140)に記載されている。アセトニトリルを用いた場合、還元側で溶媒の分解が起こりやすいからである。具体的には、プロピレンカーボネートに $Mg(ClO_4)_2$ を溶解した電解液がこの文献中に記載されている。特に、電圧に安定な点から環状又は鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $Mg(SO_2CF_3)_2$ 等を使用できる。他にもホウフッ化マグネシウム( $Mg(BF_4)_2$ )、トリフルオロメチルスルホン酸マグネシウム( $Mg(CF_3SO_3)_2$ )、ヘキサフルオロリン酸マグネシウム( $Mg(PF_6)_2$ )などが使用できる。

30

【0030】

上述したような本発明に係る非水電解液電池1は、一般式 $Mg(M_{1-x}A_x)O_4$ で表されるマグネシウム化合物を正極活物質として用いているので、 $Mg$ イオンの拡散が容易に行われて、正極の作動電位を上げることができる。これにより、この非水電解液電池1は、マグネシウムイオンを電荷担体として用いた電池において、従来よりも放電電位が高く、エネルギー密度の高い電池となる。

【0031】

さらに、この $Mg(M_{1-x}A_x)O_4$ は、比較的容易に合成することができるため、当該化合物を正極活物質として用いた非水電解液電池1は、コストの面でも有利な電池となる。

40

【0032】

そして、このような非水電解液電池1は例えばつぎのようにして製造される。

【0033】

負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を負極集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属マグネシウムをそのまま負極2として用いることもできる

50

。

#### 【0034】

正極4としては、まず、正極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を正極集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

#### 【0035】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

#### 【0036】

そして、負極2を負極缶3に收容し、正極4を正極缶5に收容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスカート7を介して負極缶3と正極缶5とをかして固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

#### 【0037】

なお、上述した実施の形態では、非水電解液を用いた非水電解液電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化合物の単体あるいは混合物を含有する高分子固体電解質を用いた固体電解質電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

#### 【0038】

上記の高分子固体電解質やゲル状電解質に含有される導電性高分子化合物として具体的には、シリコン、アクリル、アクリロニトリル、ポリフォスファゼン変性ポリマ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマ又はこれらの化合物の複合ポリマや架橋ポリマ、変性ポリマ等が挙げられる。上記フッ素系ポリマとしては、ポリ(ビニリデンフルオライド)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-トリフルオリエチレン)等が挙げられる。

#### 【0039】

また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下、本発明の効果を確かめようとした本発明の実施例について説明する。なお、以下に示す実施例では、具体的な数値を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではないことは言うまでもない。

#### 【0041】

##### 実施例1

まず、市販の $Mg(OH)_2$ と $MnO_2$ とをモル比で $Mg : Mn = 1 : 2$ になるように秤量、混合し、酸素気流中で800で5時間焼成して黒茶色の粉末状の $MgMn_2O_4$ を得た。得られた $MgMn_2O_4$ は、X線回折によって、空間群 $Fd\bar{3}m$ に属するスピネル構造をとることが確認された。また、この $MgMn_2O_4$ は、この構造の中で、 $Mg$ は8a席に占有率1で存在することが確認された。

#### 【0042】

そして、得られた $MgMn_2O_4$ を正極活物質として用いて電池を作製した。

#### 【0043】

得られた正極活物質を乾燥重量で90重量%と、導電剤としてグラファイト(平均粒径5 $\mu m$ から20 $\mu m$ :商品名KS-15ロンザ)を7重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(アルドリッチ#1300)を3重量%とを用いて混練して正極ペーストとした

10

20

30

40

50

。

【0044】

次に、この正極ペーストを正極集電体上に塗布し、アルミメッシュと共にペレット化して、乾燥アルゴン気流中、100 で1時間の乾燥を行ない、正極を得た。

【0045】

また、金属マグネシウムを上記正極と略同径に圧延することにより負極とした。

【0046】

また、エチレンカーボネートが60容量%とジメチルカーボネートが40容量%とで混合されてなる混合溶媒に $Mg(ClO_4)_2$ を1mol/lの濃度で溶解させて非水電解液を調製した。

10

【0047】

そして、以上のようにして得られた負極を負極缶に収容し、正極を正極缶に収容し、負極と正極との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータを配した。負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、絶縁ガasketを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、2025コイン型の非水電解液電池を完成した。

【0048】

実施例2

負極において、金属マグネシウムの代わりに、白金(Pt)を正極と略同径に圧延したものをを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0049】

比較例

正極において、 $V_2O_5$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

20

【0050】

そして、以上のようにして作製された非水電解液電池に対して、電池特性評価実験を行った。各電池を $100 \mu A / cm^2$ の定電流で0.0V(対 $Mg^{2+} / Mg$ )まで放電し、0.5Vで放電をカットオフして容量を測定した。なお、以上の放電実験は常温(23)で行われた。

【0051】

以上のようにして行った放電試験において、実施例1、実施例2及び比較例の電池の放電曲線を図2乃至図4に示す。

30

【0052】

図2と図4とを比較して明らかなように、 $MgMn_2O_4$ を正極活物質として用いた実施例1の電池では、従来の $V_2O_5$ を用いた比較例の電池より、放電電位が高くなることがわかった。本発明に係る正極活物質の使用によって、従来よりもエネルギー密度の高いマグネシウムイオン二次電池を得ることができると確認された。

【0053】

さらに、図2と図3とを比較して明らかなように、負極としてPtを使用した実施例2の電池の場合にも、実施例1の電池と同様に放電電位が高く優れた電池が得られることがわかった。これにより、負極材料として、Mgを含まない化合物を使用することが確認された。

40

【0054】

【発明の効果】

本発明では、 $MgMn_2O_4$ で表され、スピネル構造であり、Fd3m空間群で表せる占有原子サイト8aに、Mgが存在するマグネシウム化合物の正極活物質が90重量%と、平均粒径が $5 \mu m$ から $20 \mu m$ のグラファイトが7重量%と、ポリフッ化ビニリデンが3重量%とを混合してなる正極を用いることで、正極の作動電位を上げることができる。

【0055】

そして本発明では、正極を使用することで、従来よりも放電電位が高く、エネルギー密度の高い電池を得ることができる。

50

【0056】

さらに、本発明で用いた  $MgMn_2O_4$  で表されるマグネシウム化合物は、容易に合成することができるため、当該化合物を正極活物質として用いることは、コストの面でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例1で作製した電池の放電曲線を示す図である。

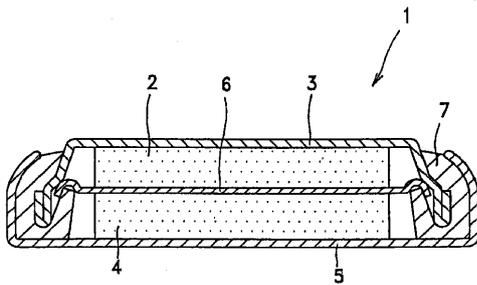
【図3】実施例2で作製した電池の放電曲線を示す図である。

【図4】比較例で作製した電池の放電曲線を示す図である。

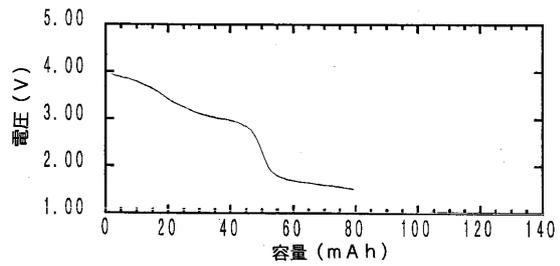
【符号の説明】

- 1 非水電解液電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、 6 セパレータ、 7 絶縁ガスケット

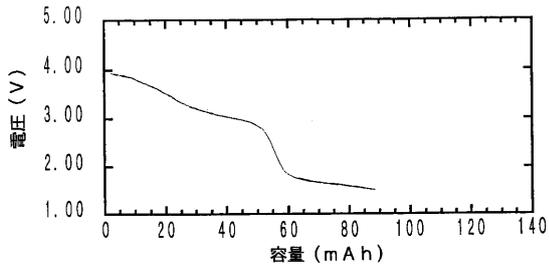
【図1】



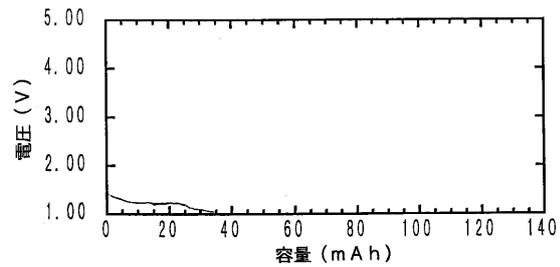
【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第4501181(JP, B2)

特開2001-076720(JP, A)

特開2001-076721(JP, A)

特公平03-024741(JP, B2)

特開2002-025555(JP, A)

Pert Novak et al., Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries - a competitive alternative to lithium?, *Electrochimica Acta*, 英国, 1999年, 45(1999), 351-367

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13~4/1399

H01M 4/36~4/62

H01M 10/05~10/0587