

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257523 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017587

(22) 国際出願日: 2024年5月13日(13.05.2024)

(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 2023-096693 2023年6月13日(13.06.2023) JP

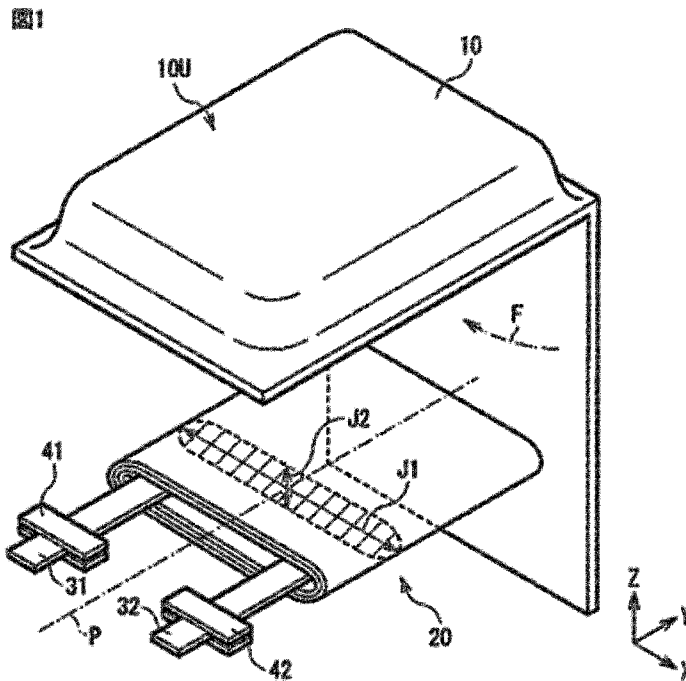
(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/

JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 森 大輔(MORI, Daisuke); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 松本 隆平(MATSUMOTO, Ryuhei); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 鈴木 義明(SUZUKI, Yoshiaki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 中山 有理(NAKAYAMA, Yuri); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: Provided is a secondary battery with which excellent battery characteristics can be obtained. The secondary battery comprises: a positive electrode containing a sulfur-containing polymer compound; a negative electrode containing a magnesium-containing material; and an electrolytic solution containing an electrolyte salt. The sulfur-containing polymer compound contains carbon, nitrogen, and sulfur as constituent elements thereof and has a carbon-nitrogen bond and a carbon-sulfur bond. The electrolyte salt contains a magnesium ion and a lithium ion as cations and a halogen ion as an



WO 2024/257523 A1

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所
(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE);
〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1
号 虎ノ門ダイビルイースト 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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))

anion.

(57) 要約: 優れた電池特性を得ることが可能である二次電池を提供する。二次電池は、硫黄含有高分子化合物を含む正極と、マグネシウム含有材料を含む負極と、電解質塩を含む電解液とを備える。硫黄含有高分子化合物は、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含むと共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有する。電解質塩は、カチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含むと共に、アニオンとしてハロゲンイオンを含む。

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本技術は、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極、負極および電解液を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

[0003] 具体的には、正極が硫黄を含んでおり、負極がマグネシウム金属を含んでおり、電解液が塩化リチウムを含んでいる（例えば、特許文献1参照。）。また、正極が硫黄コポリマーを含んでおり、負極がマグネシウム金属を含んでいる（例えば、特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2014-504423号公報

特許文献2：特表2020-518536号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

[0006] 優れた電池特性を得ることが可能である二次電池が望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 本技術の一実施形態の二次電池は、硫黄含有高分子化合物を含む正極と、マグネシウム含有材料を含む負極と、電解質塩を含む電解液とを備えたものである。硫黄含有高分子化合物は、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含むと共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有する。電解質塩は、

カチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含むと共に、アニオンとしてハロゲンイオンを含む。

[0008] ここで、「硫黄含有高分子化合物」は、上記したように、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含んでいると共に炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有している高分子化合物の総称である。また、「マグネシウム含有材料」は、マグネシウムを構成元素として含んでいる材料の総称である。なお、硫黄含有高分子化合物およびマグネシウム含有材料のそれぞれの構成の詳細に関しては、後述する。

発明の効果

[0009] 本技術の一実施形態の二次電池は、正極が硫黄含有高分子化合物を含んでおり、負極がマグネシウム含有材料を含んでおり、電解液が電解質塩を含んでおり、その硫黄含有高分子化合物が炭素、窒素および硫黄を構成元素として含んでいると共に炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有しており、その電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共にアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。

[0010] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す斜視図である。

[図2]図2は、図1に示した電池素子の構成を拡大して表す断面図である。

[図3]図3は、試験用の二次電池の構成を表す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池

- 1 - 1. 構成
- 1 - 2. 動作
- 1 - 3. 製造方法
- 1 - 4. 作用および効果
- 2. 二次電池の用途

[0013] <1. 二次電池>

まず、本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

[0014] ここで説明する二次電池は、マグネシウムの析出溶解を利用して充放電反応が進行するため、その充放電反応を利用して電池容量が得られる二次電池である。

[0015] より具体的には、二次電池は、正極が硫黄を構成元素として含んでいると共に、負極がマグネシウムを構成元素として含んでいるため、いわゆるマグネシウム硫黄二次電池である。

[0016] このマグネシウム硫黄二次電池では、負極においてマグネシウムが析出溶解されると共に、正極においてマグネシウムがイオン状態で吸蔵放出される。なお、正極および負極のそれぞれの構成の詳細に関しては、後述する。

[0017] <1 - 1. 構成>

図1は、二次電池の斜視構成を表していると共に、図2は、図1に示した電池素子20の断面構成を拡大して表している。ただし、図1では、外装フィルム10と電池素子20とが互いに分離された状態を示していると共に、XZ面に沿った電池素子20の断面を破線で示している。図2では、電池素子20の一部だけを示している。

[0018] この二次電池は、図1および図2に示したように、外装フィルム10と、電池素子20と、正極リード31と、負極リード32と、封止フィルム41, 42とを備えている。

[0019] ここで説明する二次電池は、上記したように、電池素子20を収納するための外装部材として、可撓性または柔軟性を有する外装フィルム10を用いている。よって、図1および図2に示した二次電池は、いわゆるラミネート

フィルム型の二次電池である。

[0020] [外装フィルム]

外装フィルム10は、図1に示したように、電池素子20が収納された状態において封止された袋状の構造を有している。これにより、外装フィルム10は、後述する正極21、負極22、セパレータ23および電解液（図示せず）を収納している。

[0021] ここでは、外装フィルム10は、1枚のフィルム状の部材であり、折り畳み方向Fに折り畳まれている。この外装フィルム10には、電池素子20を収容するための窪み部10U（いわゆる深絞り部）が設けられている。

[0022] 具体的には、外装フィルム10は、融着層、金属層および表面保護層が内側からこの順に積層された3層のラミネートフィルムであり、その外装フィルム10が折り畳まれた状態において、互いに対向する融着層のうちの外周縁部同士が互いに融着されている。融着層は、ポリプロピレンなどの高分子化合物を含んでいる。金属層は、アルミニウムなどの金属材料を含んでいる。表面保護層は、ナイロンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0023] ただし、外装フィルム10の構成（層数）は、特に、限定されないため、1層または2層でもよいし、4層以上でもよい。

[0024] [電池素子]

電池素子20は、外装フィルム10に収納されている。この電池素子20は、いわゆる発電素子であり、図1および図2に示したように、正極21、負極22、セパレータ23および電解液（図示せず）を含んでいる。

[0025] ここでは、電池素子20は、いわゆる巻回電極体であるため、正極21および負極22は、セパレータ23を介して互いに対向しながら巻回軸Pを中心として巻回されている。この巻回軸Pは、図1に示したように、Y軸方向に延在する仮想軸である。

[0026] 電池素子20の立体的形状は、特に限定されない。ここでは、電池素子20は、扁平状の立体的形状を有しているため、巻回軸Pと交差する電池素子20の断面（XZ面に沿った断面）の形状は、長軸J1および短軸J2によ

り規定される扁平形状である。

[0027] 長軸 J 1 は、X 軸方向に延在する仮想軸であり、短軸 J 2 の長さよりも大きい長さを有している。短軸 J 2 は、X 軸方向と交差する Z 軸方向に延在する仮想軸であり、長軸 J 1 の長さよりも小さい長さを有している。ここでは、電池素子 20 の立体的形状は、扁平な円筒状であるため、その電池素子 20 の断面の形状は、扁平な略楕円形状である。

[0028] (正極)

正極 21 は、マグネシウムをイオン状態で吸蔵放出する正極活物質を含んでおり、その正極活物質は、硫黄含有高分子化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。正極 21 においてマグネシウムがイオン状態で吸蔵放出されやすくなるからである。これにより、正極活物質が硫黄の単体および硫黄の化合物などの他の材料を含んでいる場合と比較して、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が進行しやすくなる。

[0029] この硫黄含有高分子化合物は、硫黄を構成元素として含んでいる。より具体的には、硫黄含有高分子化合物は、上記したように、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含んでいると共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有している高分子化合物の総称である。

[0030] この炭素窒素間結合は、いわゆる炭素と窒素との共有結合であり、硫黄含有高分子化合物は、複数の炭素窒素間結合を有している。同様に、炭素硫黄間結合は、いわゆる炭素と硫黄との共有結合であり、硫黄含有高分子化合物は、複数の炭素硫黄間結合を有している。

[0031] 硫黄含有高分子化合物の構成は、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含んでいると共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有していれば、特に限定されない。

[0032] 硫黄含有高分子化合物のうちの炭素窒素間結合を有している部分は、鎖状でもよいし、環状でもよい。同様に、硫黄含有高分子化合物のうちの炭素硫黄間結合を有している部分は、鎖状でもよいし、環状でもよい。なお、鎖状は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。

- [0033] 具体的には、硫黄含有高分子化合物は、第1環状部、第2環状部および連結部を含んでいる。第1環状部の構成と第2環状部の構成とは、互いに同じでもよいし、互いに異なってよい。以下では、第1環状部、第2環状部および連結部を含んでいる硫黄含有高分子化合物を「第1硫黄含有高分子化合物」と呼称する。
- [0034] 第1環状部および第2環状部は、互いに離隔されている。第1環状部および第2環状部のそれぞれは、炭素および窒素を構成元素として含んでいる。ただし、第1環状部および第2環状部のそれぞれは、さらに、水素などの他の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでもよい。
- [0035] すなわち、第1環状部および第2環状部のそれぞれは、ヘテロ原子（炭素原子および水素原子以外の原子）として窒素原子を含んでいる複素環式化合物である。この複素環式化合物は、三員環でもよいし、四員環でもよいし、五員環でもよいし、六員環でもよいし、七員環以上の環でもよい。また、複素環式化合物は、複素環式芳香族化合物でもよいし、複素環式脂肪族化合物でもよい。
- [0036] 中でも、複素環式化合物は、複素環式芳香族化合物であることが好ましい。複数の複素環式芳香族化合物が互いに重合反応しやすくなるため、十分な分子量を有する硫黄含有化合物が合成されやすくなるからである。
- [0037] 複素環式芳香族化合物の具体例は、1個のヘテロ原子（窒素原子）を含んでいる六員環であるピリジンなどである。
- [0038] なお、第1硫黄含有高分子化合物は、複数の第1環状部を含んでおり、その複数の第1環状部は、互いに縮合されていてもよい。同様に、第1硫黄含有高分子化合物は、複数の第2環状部を含んでおり、その複数の第2環状部は、互いに縮合されていてもよい。十分な分子量を有する第1硫黄含有化合物が合成されやすくなるからである。
- [0039] 連結部は、第1環状部と第2環状部との間に配置されていると共に、その第1環状部および第2環状部のそれぞれに連結されている2価の基である。

これにより、第1環状部および第2環状部は、連結部を介して互いに連結されている。この連結部は、硫黄を構成元素として含んでいる。ただし、連結部は、さらに、水素、炭素および窒素などの他の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。第1環状部および第2環状部は、上記したように、互いに離隔されているため、連結部は、第1環状部と第2環状部との間に介在している。

[0040] 中でも、連結部は、硫黄だけを構成元素として含んでいることが好ましい。第1硫黄含有高分子化合物においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるからである。

[0041] 連結部の具体例は、 $-S_n-$ (n は、1以上の整数である。) などであり、より具体的には、 $-S_2-$ ($-S-S-$) および $-S_3-$ ($-S-S-S-$) などである。

[0042] なお、上記したように、第1硫黄含有高分子化合物が複数の第1環状部および複数の第2環状部を含んでいる場合には、その第1硫黄含有高分子化合物は、複数の連結部を含んでいる。

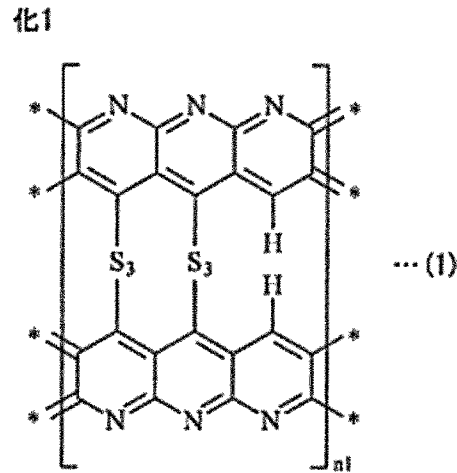
[0043] この場合には、複数組の第1環状部および第2環状部のうち、全ての組の第1環状部および第2環状部が連結部を介して互いに連結されていてもよいし、一部の組の第1環状部および第2環状部だけが連結部を介して互いに連結されていてもよい。

[0044] 第1硫黄含有高分子化合物の分子量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。ここで説明する分子量は、いわゆる重量平均分子量である。

[0045] ここで、第1硫黄含有高分子化合物の具体例は、式(1)により表される高分子化合物である。正極21においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるからである。

[0046]

[化1]



(n_1 は、1 以上の整数である。アスタリスク (*) は、未結合の結合手を表している。)

[0047] 式 (1) に示した高分子化合物は、以下で説明する構成を有している。第 1 に、第 1 環状部 (ピリジン) および第 2 環状部 (ピリジン) が連結部 (— S_3 —) を介して互いに連結されている。第 2 に、複数の第 1 環状部が互いに縮合されていると共に、複数の第 2 環状部が互いに縮合されており、複数の連結部が存在している。第 3 に、複数組の第 1 環状部および第 2 環状部のうちの一部の組の第 1 環状部および第 2 環状部だけが連結部を介して互いに連結されている。ここでは、3 組の第 1 環状部および第 2 環状部のうちの 2 組の第 1 環状部および第 2 環状部だけが連結部を介して互いに連結されている。

[0048] または、硫黄含有高分子化合物は、複数の環状部および連結部を含んでいる。複数の環状部のそれぞれの構成は、互いに同じでもよいし、互いに異なってもよい。もちろん、複数の環状部のうちの一部の環状部の構成だけが互いに同じでもよい。以下では、複数の環状部および連結部を含んでいる硫黄含有高分子化合物を「第 2 硫黄含有高分子化合物」と呼称する。

[0049] 複数の環状部は、互いに縮合されており、その複数の 2 環状部のそれぞれは、炭素および窒素を構成元素として含んでいる。ただし、複数の環状部のそれぞれは、さらに、水素などの他の元素のうちのいずれか 1 種類または 2

種類以上を構成元素として含んでいてもよい。

[0050] すなわち、複数の環状部のそれぞれは、上記した第1環状部および第2環状部のそれぞれと同様に、ヘテロ原子として窒素原子を含んでいる複素環式化合物である。この複素環式化合物に関する詳細は、上記した通りである。

[0051] 連結部の構成は、以下で説明することを除いて、上記した連結部の構成と同様である。

[0052] 連結部は、複数の環状部のうちの任意の2つの環状部に連結されており、硫黄を構成元素として含んでいる。複数の環状部は、上記したように、互いに縮合されているため、連結部は、複数の環状部のうちの任意の1つの環状部から、その複数の環状部のうちの他の1つの環状部まで延在している。連結部が連結されている2つの環状部は、互いに隣り合っている2つの環状部でもよいし、互いに隣り合っていない2つの環状部でもよい。

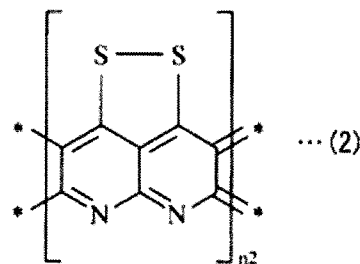
[0053] なお、連結部の数は、特に限定されないため、硫黄含有高分子化合物は、1つの連結部だけを含んでいてもよいし、複数の連結部を含んでいてもよい。

[0054] 第2硫黄含有高分子化合物の分子量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。ここで説明する分子量は、いわゆる重量平均分子量である。

[0055] ここで、第2硫黄含有高分子化合物の具体例は、式(2)により表される高分子化合物である。正極21においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるからである。

[0056] [化2]

化2



(n2は、1以上の整数である。アスタリスク(*)は、未結合の結合手を表している。)

- [0057] 式(2)に示した高分子化合物は、以下で説明する構成を有している。第1に、複数の環状部(ピリジン)が互いに縮合されており、その複数の環状部のうちの2つの環状部に連結部(-S-S-)が連結されている。第2に、連結部が連結されている2つの環状部は、互いに隣り合っている。
- [0058] もちろん、第1硫黄含有高分子化合物は、式(1)に示した高分子化合物以外の他の高分子化合物でもよい。また、第2硫黄含有高分子化合物は、式(2)に示した高分子化合物以外の他の高分子化合物でもよい。さらに、硫黄含有高分子化合物は、第1硫黄含有高分子化合物および第2硫黄含有高分子化合物以外の他の高分子化合物でもよい。
- [0059] 正極21が硫黄含有高分子化合物を含んでいるかを確認すると共に、その硫黄含有高分子化合物の組成を確認するためには、赤外分光法(IR)、ラマン分光法、X線光電子分光法(XPS)、X線吸収微細構造解析(XAFS)などの分析方法のうちのいずれか1種類または2種類以上を用いて正極21を分析する。
- [0060] なお、ここでは具体的に図示しないが、正極21は、正極集電体および正極活物質層を含んでいてもよい。
- [0061] 正極集電体は、正極活物質層を支持する導電性の支持体であり、その正極活物質層が設けられる一対の面を有している。この正極集電体は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、ニッケルなどである。
- [0062] 正極活物質層は、正極集電体により支持されており、正極活物質である硫黄含有高分子化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。
- [0063] 正極活物質層は、正極集電体の両面に設けられていてもよいし、正極集電体の片面だけに設けられていてもよい。正極活物質層の形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などである。
- [0064] 正極結着剤は、フッ素系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂およびスチレ

ンブタジエン共重合ゴムなどの樹脂材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。フッ素系樹脂の具体例は、ポリフッ化ビニリデンおよびポリテトラフルオロエチレンなどである。

[0065] なお、正極結着剤は、導電性高分子化合物を含んでいてもよい。導電性高分子化合物の具体例は、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフェンなどであり、それらの2種類以上の共重合体でもよい。この導電性高分子化合物は、無置換でもよいし、任意の1種類または2種類以上の官能基により置換されていてもよい。

[0066] 正極導電剤は、炭素材料、金属材料および導電性高分子化合物などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0067] 炭素材料の具体例は、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブなどである。黒鉛は、天然黒鉛でもよいし、人造黒鉛でもよい。炭素繊維は、気相成長炭素繊維（V G C F）などである。カーボンブラックは、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。カーボンナノチューブは、シングルウォールカーボンナノチューブ（S W C N T）およびマルチウォールカーボンナノチューブ（M W C N T）などであり、そのマルチウォールカーボンナノチューブは、ダブルウォールカーボンナノチューブ（D W C N T）などである。金属材料の具体例は、ニッケルなどである。

[0068] （負極）

負極22は、負極活物質であるマグネシウム含有材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が進行しやすくなるからである。

[0069] このマグネシウム含有材料は、上記したように、マグネシウムを構成元素として含んでいる材料の総称である。すなわち、マグネシウム含有材料は、マグネシウムの単体（いわゆるマグネシウム金属）でもよいし、マグネシウムの合金でもよいし、マグネシウムの化合物でもよいし、それらの2種類以上の混合物でもよい。なお、マグネシウム金属の純度は、特に限定されない

ため、そのマグネシウム金属は、任意量の不純物を含んでいてもよい。

[0070] マグネシウムの合金に構成元素として含まれる金属元素（マグネシウムを除く。）の種類は、任意の金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。具体的には、金属元素は、リチウム、アルミニウムおよび亜鉛などである。

[0071] マグネシウムの合金におけるマグネシウムの含有量は、特に限定されないが、具体的には、90mol%以上である。マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が進行しやすくなるからである。

[0072] マグネシウムの合金におけるリチウムおよびアルミニウムのそれぞれの含有量は、特に限定されないが、具体的には、10mol%以下である。また、マグネシウムの合金における亜鉛の含有量は、特に限定されないが、具体的には、2mol%以下である。放電時の電圧が担保されるため、十分な電池容量が得られるからである。

[0073] 中でも、マグネシウム含有材料は、マグネシウム金属を含んでいることが好ましい。マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が十分に進行しやすくなるからである。

[0074] 負極22の厚さは、特に限定されないが、具体的には、1 μ m~50 μ mである。体積当たりのエネルギー密度が向上するからである。

[0075] なお、負極22は、正極21の構成と類似する構成を有していてもよい。すなわち、ここでは具体的に図示しないが、負極22は、負極集電体および負極活物質層を含んでいてもよい。

[0076] 負極集電体は、負極活物質層を支持する導電性の支持体であり、その負極活物質層が設けられる一対の面を有している。この負極集電体は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、ニッケルなどである。

[0077] 負極活物質層は、負極集電体により支持されており、負極活物質であるマグネシウム含有材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他

の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

[0078] 負極活物質層は、負極集電体の両面に設けられていてもよいし、負極集電体の片面だけに設けられていてもよい。負極活物質層の形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などである。

[0079] 負極結着剤に関する詳細は、正極結着剤に関する詳細と同様であると共に、負極導電に関する詳細は、正極導電剤に関する詳細と同様である。

[0080] (セパレータ)

セパレータ23は、図2に示したように、正極21と負極22との間に介在している絶縁性の多孔質膜であり、その正極21と負極22との短絡を防止しながらマグネシウムをイオン状態で通過させる。このセパレータ23は、絶縁性高分子化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その絶縁性高分子化合物の具体例は、ポリエチレンなどである。

[0081] (電解液)

電解液は、液状の電解質であり、正極21およびセパレータ23のそれぞれに含浸されている。ただし、電解液は、さらに、負極22に含浸されていてもよい。

[0082] この電解液は、電解質塩を含んでいる。ただし、電解液は、さらに、電解質塩を溶解および電離させるための媒質である溶媒を含んでいてもよい。

[0083] 電解質塩は、カチオンおよびアニオンを含む金属塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0084] 具体的には、電解質塩は、カチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共に、アニオンとしてハロゲンイオンを含んでいる。すなわち、電解質塩は、マグネシウム塩であるハロゲン化マグネシウムを含んでいると共に、リチウム塩であるハロゲン化リチウムを含んでいる。

[0085] 電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいるのは、電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンだけを含んでいる場合と比較して、放電時の電圧が増加するからである。

[0086] また、電解質塩がアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいるのは、電解

質塩がアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいない場合と比較して、放電時の電圧が増加するからである。

[0087] これらのことから、電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共にアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいると、放電時の電圧が著しく増加する。これにより、マグネシウムの析出溶解を利用して充電反応が円滑に進行しやすくなるため、高い電池容量が得られる。

[0088] ハロゲンイオンの種類は、特に限定されないが、具体的には、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオンおよびヨウ素イオンなどである。

[0089] 中でも、ハロゲンイオンは、塩素イオンを含んでいるため、電解質塩は、塩化マグネシウム ($MgCl_2$) および塩化リチウム ($LiCl$) を含んでいることが好ましい。放電時の電圧が十分に増加するため、十分に高い電池容量が得られるからである。

[0090] なお、電解液は、さらに、他の電解質塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。ただし、上記したカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共にアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいる電解質塩は、ここで説明する他の電解質塩から除かれる。

[0091] 他の電解質塩におけるカチオンの種類は、任意の正イオン（金属イオン）のうちのいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。また、他の電解質塩におけるアニオンの種類は、任意の負イオンのうちのいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。

[0092] 他の電解質塩におけるアニオンの具体例は、過塩素酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ビス（ヘキサメチルジシラジド）イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオンおよびビス〔テトラ（ヘキサフルオロイソプロピル）〕ホウ酸イオンなどである。このハロゲンイオンは

、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオンおよびヨウ素イオンなどである。

[0093] 他の電解質塩の具体例は、以下の通りである。

[0094] マグネシウム塩である他の電解質塩の具体例は、過塩素酸マグネシウム ($Mg(ClO_4)_2$)、硝酸マグネシウム ($Mg(NO_3)_2$)、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$)、酢酸マグネシウム ($Mg(CH_3COO)_2$)、トリフルオロ酢酸マグネシウム ($Mg(CF_3COO)_2$)、テトラフルオロホウ酸マグネシウム ($Mg(BF_4)_2$)、テトラフェニルホウ酸マグネシウム ($Mg(B(C_6H_5)_4)_2$)、ヘキサフルオロリン酸マグネシウム ($Mg(PF_6)_2$)、ヘキサフルオロヒ酸マグネシウム ($Mg(AsF_6)_2$)、ビス(ヘキサメチルジシラジド)マグネシウム ($Mg[N(Si(CH_3)_3)_2]_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマグネシウム ($Mg[N(CF_3SO_2)_2]_2$) およびビス[テトラ(ヘキサフルオロイソプロピル)]ホウ酸マグネシウム ($Mg[B(OCH(CF_3)_2)_4]_2$) などである。

[0095] リチウム塩である他の電解質塩の具体例は、過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、硝酸リチウム ($LiNO_3$)、硫酸リチウム (Li_2SO_4)、酢酸リチウム ($LiCH_3COO$)、トリフルオロ酢酸リチウム ($LiCF_3COO$)、テトラフルオロホウ酸リチウム ($LiBF_4$)、テトラフェニルホウ酸リチウム ($Li(B(C_6H_5)_4)$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム ($LiPF_6$)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム ($LiAsF_6$)、ビス(ヘキサメチルジシラジド)マグネシウム ($Li[N(Si(CH_3)_3)_2]$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマグネシウム ($Li[N(CF_3SO_2)_2]$) およびビス[テトラ(ヘキサフルオロイソプロピル)]ホウ酸リチウム ($Li[B(OCH(CF_3)_2)_4]$) などである。

[0096] 電解質塩がアニオンとして塩素イオンと共に他の負イオンを含んでいる場合において、そのアニオンにおける塩素イオンの含有量は、特に限定されない。中でも、アニオンにおける塩素イオンの含有量は、20mol%以上であることが好ましい。放電時の電圧が十分に増加するため、十分に高い電池

容量が得られるからである。

[0097] 電解液中における電解質塩の含有量 (mol/l ($=\text{mol/dm}^3$)) は、特に限定されないため、任意に設定可能である。ただし、ここで説明した電解質塩の含有量は、溶媒に対する電解質塩の含有量である。

[0098] 溶媒は、非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。

[0099] 非水溶媒の種類は、特に限定されない。中でも、非水溶媒は、エーテル化合物を含んでいることが好ましい。エーテル化合物中において電解質塩が溶解されやすくなるため、電解液の状態が安定化するからである。

[0100] このエーテル化合物は、エーテル結合 ($-\text{O}-$) を含んでいる化合物の総称である。なお、エーテル化合物は、鎖状でもよいし、環状でもよい。この鎖状は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。また、エーテル結合の数は、1個だけでもよいし、2個以上でもよい。

[0101] エーテル化合物の具体例は、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラヒドロフランなどである。

[0102] [正極リード]

正極リード31は、図1および図2に示したように、正極21に接続されている正極配線であり、外装フィルム10の外部に導出されている。なお、正極21が正極集電体を含んでいる場合には、正極リード31は正極集電体に接続されている。この正極リード31は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。正極リード31の形状は、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

[0103] [負極リード]

負極リード32は、図1および図2に示したように、負極22に接続されている負極配線であり、外装フィルム10の外部に導出されている。なお、負極22が負極集電体を含んでいる場合には、負極リード32は負極集電体

に接続されている。ここでは、負極リード32の導出方向は、正極リード31の導出方向と同様である。この負極リード32は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。負極リード32の形状に関する詳細は、正極リード31の形状に関する詳細と同様である。

[0104] [封止フィルム]

封止フィルム41は、外装フィルム10と正極リード31との間に挿入されていると共に、封止フィルム42は、外装フィルム10と負極リード32との間に挿入されている。ただし、封止フィルム41、42のうち的一方または双方は、省略されてもよい。

[0105] 封止フィルム41は、外装フィルム10の内部に外気などが侵入することを防止する封止部材である。この封止フィルム41は、正極リード31に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、その高分子化合物の具体例は、ポリプロピレンなどである。

[0106] 封止フィルム42の構成は、負極リード32に対して密着性を有する封止部材であることを除いて、封止フィルム41の構成と同様である。すなわち、封止フィルム42は、負極リード32に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0107] <1-2. 動作>

この二次電池は、電池素子20において、以下のように動作する。

[0108] 放電時には、負極22において負極活物質（マグネシウム含有材料）が溶解するため、電解液中にマグネシウムが溶出されると共に、そのマグネシウムが正極21においてイオン状態で吸蔵される。一方、充電時には、正極21において正極活物質（硫黄含有高分子化合物）から電解液中にマグネシウムがイオン状態で放出されると共に、そのマグネシウムが負極22において析出する。

[0109] <1-3. 製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する一例の手順を用いて、正極

21 および負極22のそれぞれを作製すると共に、電解液を調製したのち、その正極21、負極22および電解液を用いて二次電池を組み立てる。

[0110] 以下では、マグネシウム含有材料としてマグネシウム金属を用いる場合に関して説明する。

[0111] [正極の作製]

最初に、正極活物質（硫黄含有高分子化合物）、正極結着剤および正極導電剤を互いに混合させることにより、正極合剤とする。続いて、成形機を用いて層状となるように正極合剤を成形することにより、正極活物質層を形成する。最後に、成形機およびロールプレス機などの圧縮装置を用いて正極集電体の両面に正極活物質層を圧着させる。これにより、正極21が作製される。

[0112] [負極の作製]

続いて、負極22として、負極活物質（マグネシウム含有材料であるマグネシウム金属）を準備する。この場合には、マグネシウム含有材料としてマグネシウム箔を用いる。

[0113] [電解液の調製]

溶媒に電解質塩を投入することにより、電解液を調製する。

[0114] [二次電池の組み立て]

最初に、溶接法などの接合方法を用いて、正極21のうちの正極集電体に正極リード31を接続させると共に、溶接法などの接合方法を用いて、負極22に負極リード32を接続させる。

[0115] 続いて、セパレータ23を介して正極21および負極22を互いに積層させたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23を巻回させることにより、巻回体（図示せず）を形成する。続いて、プレス機などの圧縮装置を用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成形する。この成形後の巻回体は、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子20の構成と同様の構成を有している。

[0116] 続いて、窪み部10Uに巻回体を収容したのち、外装フィルム10（融着層／金属層／表面保護層）を折り畳むことにより、その外装フィルム10同士を互いに対向させる。続いて、熱融着法などの接着方法を用いて、互いに対向する融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに接合させることにより、袋状の外装フィルム10に巻回体を収納する。

[0117] 最後に、袋状の外装フィルム10に電解液を注入したのち、熱融着法などの接着方法を用いて、互いに対向する融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに接合させる。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41を挿入すると共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42を挿入する。

[0118] これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、巻回電極体である電池素子20が作製される。よって、袋状の外装フィルム10に電池素子20が封入されるため、二次電池が完成する。

[0119] <1-4. 作用および効果>

この二次電池によれば、正極21が硫黄含有高分子化合物を含んでおり、負極22がマグネシウム含有材料を含んでおり、電解液が電解質塩を含んでいる。硫黄含有高分子化合物は、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含んでいると共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有している。電解質塩は、カチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共に、アニオンとしてハロゲンイオンを含んでいる。

[0120] この場合には、上記したように、以下で説明する一連の作用が得られる。

[0121] 第1に、正極21が硫黄含有高分子化合物を含んでいるため、その正極21においてマグネシウムがイオン状態で吸蔵放出されやすくなる。これにより、正極21が硫黄の単体および硫黄の化合物などの他の材料を含んでいる場合と比較して、そのマグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が進行しやすくなる。

[0122] 詳細には、正極21が硫黄の単体を含んでいる場合には、その正極21から電解液に硫黄が溶出されやすくなる。これにより、電解液に溶出された硫

黄と負極 2 2 との副反応が発生するため、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が阻害されやすくなる。これに対して、正極 2 1 が硫黄含有高分子化合物を含んでいる場合には、その正極 2 1 から電解液に硫黄が溶出されにくくなる。これにより、上記した副反応が発生しないため、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が安定に進行しやすくなる。

[0123] 第 2 に、負極 2 2 がマグネシウム含有材料を含んでいるため、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応がより進行しやすくなる。

[0124] 第 3 に、電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいるため、電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンだけを含んでいる場合と比較して、放電時の電圧が増加する。

[0125] 第 4 に、電解質塩がアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいるため、電解質塩がアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいない場合と比較して、放電時の電圧がより増加する。

[0126] これにより、電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共にアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいると、放電時の電圧が著しく増加する。よって、マグネシウムの析出溶解を利用して充電反応が円滑に進行しやすくなるため、高い電池容量が得られる。

[0127] これらのことから、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が十分かつ安定に進行しやすくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

[0128] 特に、硫黄含有高分子化合物が第 1 環状部、第 2 環状部および連結部を含んでおり、その第 1 環状部および第 2 環状部のそれぞれが炭素および窒素を構成元素として含んでおり、その連結部が硫黄を構成元素として含んでいれば（第 1 硫黄含有高分子化合物）、正極 2 1 においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0129] この場合には、硫黄含有高分子化合物が複数の第 1 環状部、複数の第 2 環状部および複数の連結部を含んでおり、その複数の第 1 環状部が互いに縮合されており、その複数の第 2 環状部が互いに縮合されていれば、十分な分子

量を有する硫黄含有化合物が合成されやすくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0130] より具体的には、硫黄含有化合物が式（１）に示した高分子化合物を含んでいれば、正極２１においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0131] また、硫黄含有高分子化合物が複数の環状部および連結部を含んでおり、その複数の環状部のそれぞれが炭素および窒素を構成元素として含んでおり、その連結部が硫黄を構成元素として含んでいれば（第２硫黄含有高分子化合物）、正極２１においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0132] より具体的には、硫黄含有化合物が式（２）に示した高分子化合物を含んでいれば、正極２１においてマグネシウムがイオン状態で十分に吸蔵放出されやすくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0133] また、ハロゲンイオンが塩素イオンを含んでいれば、放電時の電圧が十分に増加するため、より高い効果を得ることができる。

[0134] また、電解液の溶媒がエーテル化合物を含んでいれば、そのエーテル化合物中において電解質塩が溶解されやすくなる。よって、電解液の状態が安定化するため、より高い効果を得ることができる。

[0135] また、マグネシウム含有材料がマグネシウム金属を含んでいれば、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が十分に進行しやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0136] <２．二次電池の用途>

二次電池の用途（適用例）は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などにおいて、主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源でもよいし、主電源から切り替えられる電源でもよい。

[0137] 二次電池の用途の具体例は、以下で説明する通りである。ビデオカメラ、

デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1個の二次電池だけが用いられてもよいし、2個以上の二次電池が用いられてもよい。

[0138] 電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、駆動用電源として二次電池を用いて走行する車両であり、その二次電池以外の他の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して、家庭用の電気製品などを使用可能である。

実施例

[0139] 本技術の実施例に関して説明する。

[0140] 以下で説明するように、電解液および二次電池を製造したのち、その電解液の物性および二次電池の電池特性を評価した。

[0141] <実施例 1 および比較例 1～3>

以下で説明する手順により、二次電池を製造したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

[0142] [二次電池の製造]

ここでは、電池特性の評価として簡易評価を行うために、試験用の二次電池を作製した。図3は、試験用の二次電池の断面構成を表しており、その試験用の二次電池は、コイン型のマグネシウム硫黄二次電池である。

[0143] 以下では、試験用の二次電池の構成を説明したのち、その試験用の二次電池の製造手順を説明する。

[0144] (試験用の二次電池の構成)

試験用の二次電池は、図3に示したように、試験極51と、対極52と、セパレータ53と、外装カップ54と、外装缶55と、ガスケット56と、電解液（図示せず）とを備えている。

[0145] 試験極51は、外装カップ54に收容されていると共に、対極52は、外装缶55に收容されている。試験極51および対極52は、セパレータ53を介して互いに積層されていると共に、電解液は、試験極51、対極52およびセパレータ53のそれぞれに含浸されている。外装カップ54および外装缶55は、ガスケット56を介して互いに加締められているため、試験極51、対極52およびセパレータ53は、外装カップ54および外装缶55により封入されている。

[0146] (試験用の二次電池の製造手順)

試験用の二次電池の製造手順は、以下で説明する通りである。

[0147] 最初に、正極活物質（硫黄含有高分子化合物）10質量部と、正極結着剤（ポリテトラフルオロエチレン、AGC株式会社製）30質量部と、正極導電剤（ケッチェンブラック、ライオン株式会社製のECP600JD）60質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。

[0148] 硫黄含有高分子化合物としては、第1硫黄含有高分子化合物である式(1)に示した化合物（SIP、東京化成工業株式会社の硫化ポリアクリロニトリル、硫黄含有高分子化合物における硫黄の含有量＝36重量%）を用いた。

[0149] 続いて、ロールプレス機を用いて層状となるように正極合剤を成形することにより、正極活物質層を形成したのち、円盤状（直径＝15mm）となるように正極活物質層を打ち抜いた。

[0150] 最後に、円盤状（直径＝15mm）である正極集電体の片面に正極活物質層を重ねたのち、成形機を用いて正極集電体に正極活物質層を圧着させた。これにより、試験極51（試験極51における硫黄の含有量＝10重量%）が作製された。

[0151] なお、比較のために、硫黄含有高分子化合物の代わりに硫黄の単体（S₈）

を用いたことを除いて同様の手順により、試験極 5 1 を作製した。

[0152] 続いて、負極活物質（マグネシウム含有材料であるマグネシウム金属）としてマグネシウム箔（厚さ＝200 μ m）を準備したのち、円盤状（直径＝16mm）となるように負極活物質を打ち抜いた。これにより、対極 5 2 が作製された。

[0153] 続いて、溶媒に電解質塩を添加したのち、その溶媒を攪拌した。これにより、電解液が調製された。

[0154] 溶媒としては、エーテル化合物であるテトラヒドロフラン（TH），富山薬品工業株式会社製）を用いた。

[0155] 電解質塩としては、ハロゲン化マグネシウムである塩化マグネシウム（ $MgCl_2$ ，シグマアルドリッチ社製）と、ハロゲン化リチウムである塩化リチウム（ $LiCl$ ，シグマアルドリッチ社製）とを用いた。

[0156] 電解液における電解質塩の含有量に関しては、塩化マグネシウムの含有量を溶媒に対して1mol/l（＝1mol/dm³）としたと共に、塩化リチウムの含有量を溶媒に対して1mol/l（＝1mol/dm³）とした。

[0157] なお、比較のために、電解質塩として塩化リチウムを用いずに塩化マグネシウムだけを用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。電解液における電解質塩の含有量に関しては、塩化マグネシウムの含有量を溶媒に対して2mol/l（＝2mol/dm³）とした。

[0158] また、比較のために、電解質塩である塩化リチウムの代わりに他の電解質塩であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウム（ $MgTFSI_2$ ）を用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。電解液における電解質塩の含有量に関しては、塩化マグネシウムの含有量を溶媒に対して0.4mol/l（＝0.4mol/dm³）とした。電解液における他の電解質塩の含有量に関しては、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムの含有量を溶媒に対して0.4mol/l（＝0.4mol/dm³）とした。

[0159] この場合において、溶媒としてテトラヒドロフランの代わりにジエチレン

グリコールジメチルエーテルを用いているのは、そのジエチレングリコールジメチルエーテルを用いないとビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムが溶解しないからである。

[0160] 溶媒と電解質塩との組み合わせに関する詳細は、表 1 に示した通りである。

[0161] 電解液の調製後、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法を用いて電解液を分析した結果、電解質塩の含有量および他の電解質塩の含有量のそれぞれが上記した通りであることを確認した。

[0162] 続いて、外装カップ 5 4 に試験極 5 1 を収容したと共に、外装缶 5 5 に対極 5 2 を収容した。続いて、電解液が含浸されたセパレータ 5 3（厚さ＝200 μm であるグラスファイバー、株式会社アドバンテック製の GC 5 0）を介して、外装カップ 5 4 に収容された試験極 5 1 と、外装缶 5 5 に収容された対極 5 2 とを互いに積層させた。この場合には、正極活物質層がセパレータ 5 3 を介して対極 5 2 と対向するように、試験極 5 1 を配置した。最後に、試験極 5 1 および対極 5 2 がセパレータ 5 3 を介して互いに積層されている状態において、ガスケット 5 6 を介して外装カップ 5 4 および外装缶 5 5 を互いに加締めた。これにより、外装カップ 5 4 および外装缶 5 5 に試験極 5 1 および対極 5 2 が封入されたため、試験用の二次電池が完成した。

[0163] [電池特性の評価]

電池特性として充放電特性を評価したところ、表 1 に示した結果が得られた。

[0164] 充放電特性を評価する場合には、常温環境中（温度＝25℃）において試験用の二次電池を繰り返して充放電させることにより、その充放電特性を評価するための指標である充放電回数（サイクル）を調べた。この充放電回数は、電池容量を得ながら試験用の二次電池を充放電できた回数である。

[0165] なお、放電時には、0.5 mA の電流で電圧が 0.1 V に到達するまで定電流放電したと共に、充電時には、0.5 mA の電流で電圧が 2.4 V に到達するまで定電流充電した。

[0166] [表1]

表 1

	正極	負極	電解液		充放電回数 (サイクル)
	正極活物質	負極活物質	溶媒	電解質塩 他の電解質塩	
実施例 1	SIP	マグネシウム金属	THF	MgCl ₂ +LiCl	32
比較例 1	S ₈	マグネシウム金属	THF	MgCl ₂ +LiCl	0
比較例 2	SIP	マグネシウム金属	THF	MgCl ₂	0
比較例 3	SIP	マグネシウム金属	DGDE	MgCl ₂ +MgTFSI ₂	0

[0167] [考察]

表 1 に示したように、対極 5 2 がマグネシウム含有材料を含んでいる場合における充放電回数は、試験極 5 1 の構成および電解液の構成に応じて変動した。

[0168] 具体的には、電解液は電解質塩（塩化マグネシウムおよび塩化リチウム）を含んでいるが、試験極 5 1 は硫黄の単体を含んでいる場合（比較例 1）には、充放電回数が 0 サイクルであったため、根本的に充放電を行うことができなかった。

[0169] また、試験極 5 1 は硫黄含有高分子化合物を含んでいるが、電解液は電解質塩（塩化マグネシウムのみ）を含んでいる場合（比較例 2）においても同様に、充放電回数が 0 サイクルであったため、根本的に充放電を行うことができなかった。

[0170] また、試験極 5 1 は硫黄含有高分子化合物を含んでいるが、電解液は電解質塩（塩化マグネシウム）および他の電解質塩（ビス（トリフルオロメタン）スルホニル）イミドマグネシウム）を含んでいる場合（比較例 3）においても同様に、充放電回数が 0 サイクルであったため、根本的に充放電を行うことができなかった。

[0171] これに対して、試験極 5 1 は硫黄含有高分子化合物を含んでおり、電解液は電解質塩（塩化マグネシウムおよび塩化リチウムを含んでいる場合（実施例 1）には、充放電回数が 32 サイクルであったため、充放電を行うことができた。

[0172] この場合には、特に、以下で説明する一連の傾向が得られた。第1に、硫黄含有高分子化合物として第1硫黄含有高分子化合物を用いると、充放電回数が十分に増加した。この場合には、硫黄含有高分子化合物として第2硫黄含有高分子化合物を用いても、同様の傾向が得られるはずである。第2に、電解質塩がアニオン（ハロゲンイオン）として塩素イオンを含んでいると、充放電回数が十分に増加した。第3に、溶媒がエーテル化合物を含んでいると、十分な充放電回数を得られた。第4に、マグネシウム含有材料がマグネシウム金属を含んでいると、十分な充放電回数を得られた。

[0173] [まとめ]

表1に示した結果から、正極21が硫黄含有高分子化合物を含んでおり、負極がマグネシウム含有材料を含んでおり、電解液の電解質塩がカチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含んでいると共にアニオンとしてハロゲンイオンを含んでいると、充放電回数が増加した。よって、充放電特性が改善されたため、優れた電池特性が得られた。

[0174] 以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

[0175] 具体的には、二次電池の電池構造がラミネートフィルム型およびコイン型である場合に関して説明した。しかしながら、二次電池の電池構造は、特に限定されないため、円筒型、角型およびボタン型などでもよい。

[0176] また、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などでもよい。この積層型では、正極および負極が互いに積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がジグザグに折り畳まれている。

[0177] 本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

[0178] なお、本技術は、以下のような構成を取ることもできる。

<1>

硫黄含有高分子化合物を含む正極と、
マグネシウム含有材料を含む負極と、
電解質塩を含む電解液と
を備え、

前記硫黄含有高分子化合物は、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含むと共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有し、

前記電解質塩は、カチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含むと共に、アニオンとしてハロゲンイオンを含む、

二次電池。

<2>

前記硫黄含有高分子化合物は、

互いに離隔された第1環状部および第2環状部と、

前記第1環状部と前記第2環状部との間に配置されると共に、前記第1環状部および前記第2環状部のそれぞれに連結された連結部と

を含み、

前記第1環状部および前記第2環状部のそれぞれは、炭素および窒素を構成元素として含み、

前記連結部は、硫黄を構成元素として含む、

<1>に記載の二次電池。

<3>

前記硫黄含有高分子化合物は、複数の前記第1環状部、複数の前記第2環状部および複数の前記連結部を含み、

前記複数の第1環状部は、互いに縮合されており、

前記複数の第2環状部は、互いに縮合されている、

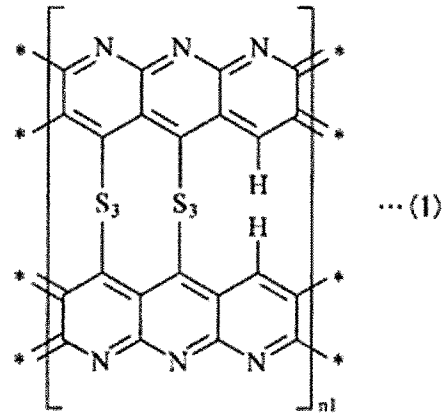
<2>に記載の二次電池。

<4>

前記硫黄含有高分子化合物は、式（1）により表される化合物を含む、
 <2>または<3>に記載の二次電池。

[化3]

化3



(n1は、1以上の整数である。)

<5>

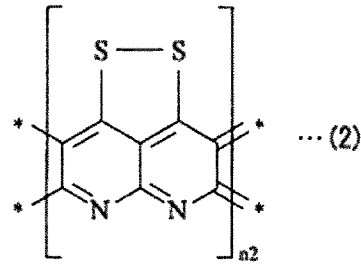
前記硫黄含有高分子化合物は、
 互いに縮合された複数の環状部と、
 前記複数の環状部のうちの任意の2つの前記環状部に連結された連結部と
 を含み、
 前記複数の環状部のそれぞれは、炭素および窒素を構成元素として含み、
 前記連結部は、硫黄を構成元素として含む、
 <1>に記載の二次電池。

<6>

前記硫黄含有高分子化合物は、式（2）により表される化合物を含む、
 <5>に記載の二次電池。

[化4]

化4



(n 2は、1以上の整数である。)

<7>

前記ハロゲンイオンは、塩素イオンを含む、

<1>ないし<6>のいずれか1つに記載の二次電池。

<8>

前記電解液は、溶媒を含み、

前記溶媒は、エーテル化合物を含む、

<1>ないし<7>のいずれか1つに記載の二次電池。

<9>

前記マグネシウム含有材料は、マグネシウムの単体を含む。

<1>ないし<8>のいずれか1つに記載の二次電池。

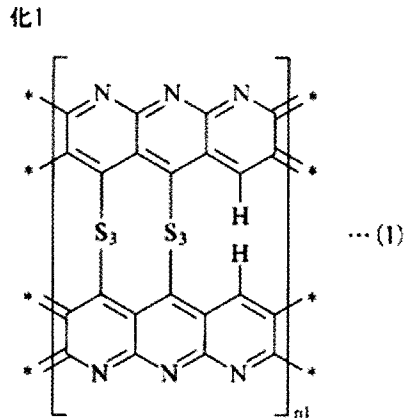
符号の説明

[0179] 2 1…正極、2 2…負極

請求の範囲

- [請求項1] 硫黄含有高分子化合物を含む正極と、
マグネシウム含有材料を含む負極と、
電解質塩を含む電解液と
を備え、
前記硫黄含有高分子化合物は、炭素、窒素および硫黄を構成元素として含むと共に、炭素窒素間結合および炭素硫黄間結合を有し、
前記電解質塩は、カチオンとしてマグネシウムイオンおよびリチウムイオンを含むと共に、アニオンとしてハロゲンイオンを含む、
二次電池。
- [請求項2] 前記硫黄含有高分子化合物は、
互いに離隔された第1環状部および第2環状部と、
前記第1環状部と前記第2環状部との間に配置されると共に、前記第1環状部および前記第2環状部のそれぞれに連結された連結部と
を含み、
前記第1環状部および前記第2環状部のそれぞれは、炭素および窒素を構成元素として含み、
前記連結部は、硫黄を構成元素として含む、
請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記硫黄含有高分子化合物は、複数の前記第1環状部、複数の前記第2環状部および複数の前記連結部を含み、
前記複数の第1環状部は、互いに縮合されており、
前記複数の第2環状部は、互いに縮合されている、
請求項2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記硫黄含有高分子化合物は、式(1)により表される化合物を含む、
請求項2又は3に記載の二次電池。

[化1]



(n 1 は、1 以上の整数である。)

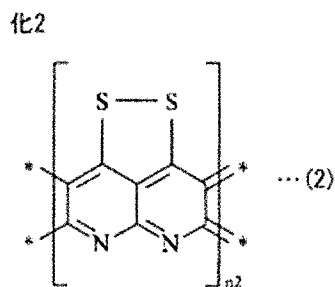
[請求項5]

前記硫黄含有高分子化合物は、
互いに縮合された複数の環状部と、
前記複数の環状部のうちの任意の2つの前記環状部に連結された連結部と
を含み、
前記複数の環状部のそれぞれは、炭素および窒素を構成元素として
含み、
前記連結部は、硫黄を構成元素として含む、
請求項 1 に記載の二次電池。

[請求項6]

前記硫黄含有高分子化合物は、式 (2) により表される化合物を含む、
請求項 5 に記載の二次電池。

[化2]

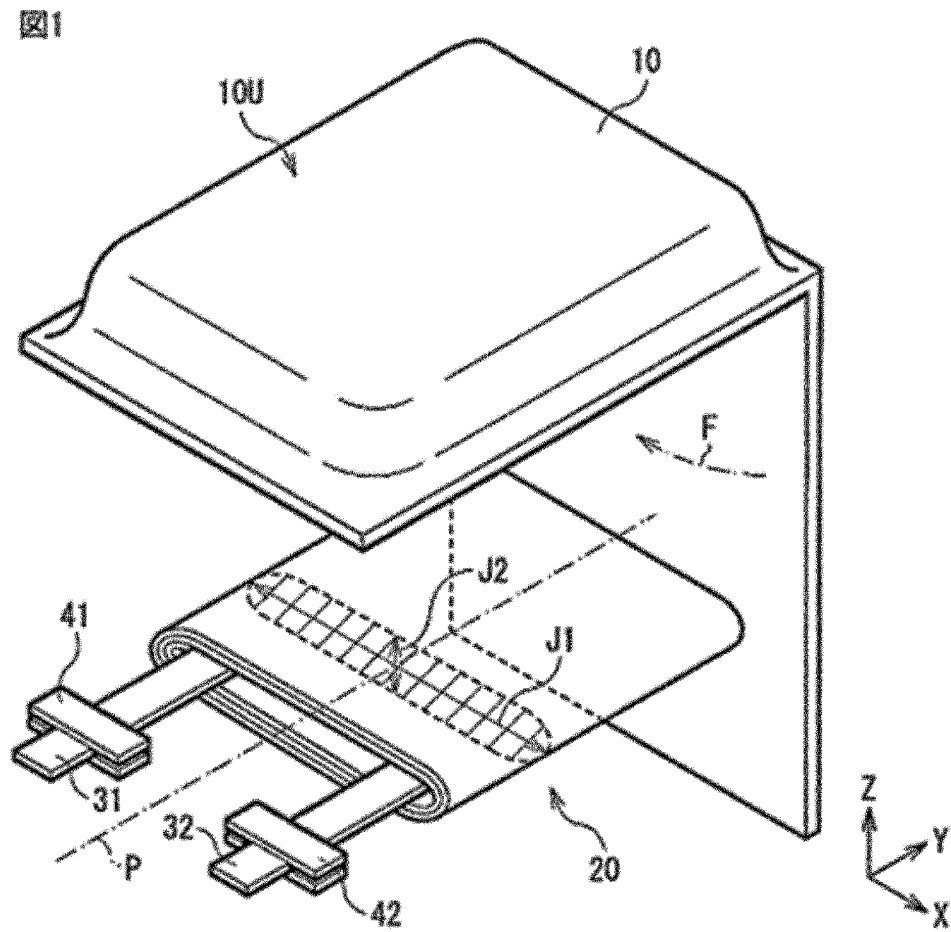


(n2は、1以上の整数である。)

(n は、1 以上の整数である。)

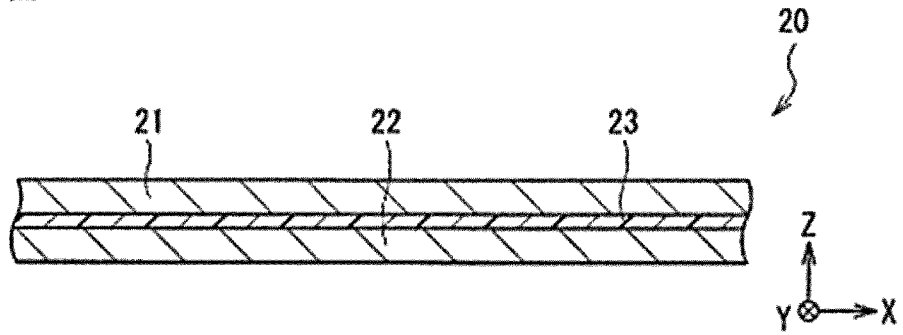
- [請求項7] 前記ハロゲンイオンは、塩素イオンを含む、
請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。
- [請求項8] 前記電解液は、溶媒を含み、
前記溶媒は、エーテル化合物を含む、
請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。
- [請求項9] 前記マグネシウム含有材料は、マグネシウムの単体を含む。
請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[図1]



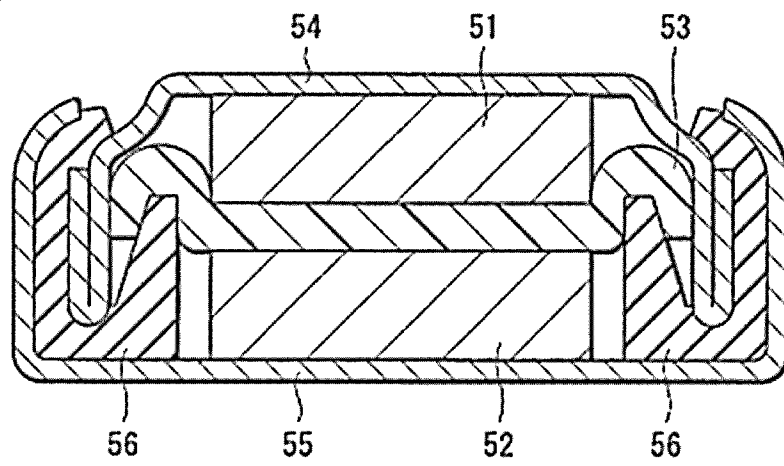
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/054</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/60</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0569</i> (2010.01)i FI: H01M10/054; H01M4/60; H01M4/38 Z; H01M10/052; H01M10/0569		
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) H01M10/054; H01M4/38; H01M4/60; H01M10/052; H01M10/0569		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-165185 A (AISIN SEIKI KABUSHIKI KAISHA) 08 September 2014 (2014-09-08) claims 1-6, paragraph [0016], examples	1, 7-9
Y	US 2018/0138502 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 May 2018 (2018-05-17) claim 8, examples	1, 7-9
Y	JP 2020-202115 A (ENEOS CORP.) 17 December 2020 (2020-12-17) claim 1, paragraphs [0009], [0033]-[0034]	1, 7-9
A	US 8865346 B2 (HE, Xiangming) 21 October 2014 (2014-10-21) entire text	1-9
A	CN 103531748 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 22 January 2014 (2014-01-22) entire text	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017587

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2023-71082 A (FUJIFILM WAKO PURE CHEMICAL CORPORATION) 22 May 2023 (2023-05-22) entire text	1-9
A	JP 2023-511906 A (HYDRO-QUEBEC) 23 March 2023 (2023-03-23) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/017587

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-165185 A	08 September 2014	(Family: none)	
US 2018/0138502 A1	17 May 2018	KR 10-2018-0055394 A	
JP 2020-202115 A	17 December 2020	(Family: none)	
US 8865346 B2	21 October 2014	CN 103579633 A	
CN 103531748 A	22 January 2014	US 2014/0008233 A1	
JP 2023-71082 A	22 May 2023	(Family: none)	
JP 2023-511906 A	23 March 2023	US 2023/0323029 A1	
		WO 2021/146815 A1	
		EP 3854835 A1	
		CN 115038738 A	
		KR 10-2022-0133935 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/054(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/60(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M10/054; H01M4/60; H01M4/38 Z; H01M10/052; H01M10/0569		
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）） H01M10/054; H01M4/38; H01M4/60; H01M10/052; H01M10/0569 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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）		
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
Y	JP 2014-165185 A (アイシン精機株式会社) 08.09.2014 (2014-09-08) 請求項1~6, 段落0016, 実施例	1,7-9
Y	US 2018/0138502 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17.05.2018 (2018-05-17) 請求項8, 実施例	1,7-9
Y	JP 2020-202115 A (ENEOS株式会社) 17.12.2020 (2020-12-17) 請求項1, 段落0009, 0033~0034	1,7-9
A	US 8865346 B2 (HE XIANG-MING) 21.10.2014 (2014-10-21) 全文	1-9
A	CN 103531748 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 22.01.2014 (2014-01-22) 全文	1-9
A	JP 2023-71082 A (富士フイルム和光純薬株式会社) 22.05.2023 (2023-05-22) 全文	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22.07.2024	国際調査報告の発送日
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山下 裕久 4M 3951 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2023-511906 A (ハイドロケベック) 23.03.2023 (2023 - 03 - 23) 全文	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/017587

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-165185 A	08.09.2014	(ファミリーなし)	
US 2018/0138502 A1	17.05.2018	KR 10-2018-0055394 A	
JP 2020-202115 A	17.12.2020	(ファミリーなし)	
US 8865346 B2	21.10.2014	CN 103579633 A	
CN 103531748 A	22.01.2014	US 2014/0008233 A1	
JP 2023-71082 A	22.05.2023	(ファミリーなし)	
JP 2023-511906 A	23.03.2023	US 2023/0323029 A1	
		WO 2021/146815 A1	
		EP 3854835 A1	
		CN 115038738 A	
		KR 10-2022-0133935 A	