(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7月11日(11.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/147239 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/46 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/042184

(22) 国際出願日： 2023年11月24日(24.11.2023)

(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 2023-000959 2023年1月6日(06.01.2023) JP

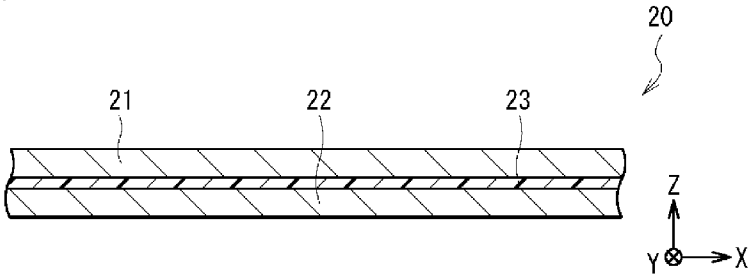
(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(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). 金澤 愛子 (KANAZAWA Aiko); 〒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). 川▲崎▼ 秀樹 (KAWASAKI Hideki); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町１３４ 株式会社ＫＲＩ内 Kyoto (JP).

(54) **Title:** ELECTROLYTE SOLUTION FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 二次電池用電解液および二次電池

図2



(57) **Abstract:** A secondary battery according to the present invention is provided with: a positive electrode; a negative electrode; and an electrolyte solution that contains a magnesium salt and a cyclic unsaturated hydrocarbon compound. The cyclic unsaturated hydrocarbon compound contains a monocyclic or bicyclic fused ring that is composed of a plurality of carbon atoms, the monocyclic or bicyclic fused ring comprises two or more carbon-carbon double bonds, and the bicyclic fused ring does not comprise a benzene ring. In cases where the number of the plurality of carbon atoms that constitute the monocyclic ring is 7 or less, the number of the carbon-carbon double bonds is even. In cases where the number of the plurality of carbon atoms that constitute the monocyclic ring is 8 or more, the number of the carbon-carbon double bonds is odd or even. The number of the carbon-carbon double bonds in the bicyclic fused ring is odd or even.

(57) 要約：二次電池は、正極と、負極と、マグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含む電解液とを備える。環状不飽和炭化水素化合物は、複数の炭素原子により構成された単環または二環式縮合環を含み、その単環または二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含み、その二環式縮合環は、ベンゼン環を含まない。単環を構成する複数の炭素原子の数が７個以下である場合における炭素間二重結合の数は、偶数個である。単環を構成する複数の炭素原子の数が８個以上である場合における炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である。二環式縮合環における炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である。

WO 2024/147239 A1

［続葉有］

(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)）

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池用電解液および二次電池

技術分野

[0001]　本技術は、二次電池用電解液および二次電池に関する。

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（二次電池用電解液）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、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二次電池において、電解液がアントラセンなどの不飽和炭化水素骨格を有する化合物を含んでいる（例えば、特許文献１参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０２０／０９０９４６号パンフレット

発明の概要

[0005]　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用電解液および二次電池が望まれている。

[0007]　本技術の一実施形態の二次電池用電解液は、マグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含むものである。環状不飽和炭化水素化合物は、複数の炭素原子により構成された単環または二環式縮合環を含み、その単環または二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含み、その二環式縮合環は、ベンゼン環を含まない。単環を構成する複数の炭素原子の数が７個以下である場合における炭素間二重結合の数は、偶数個である。単環を構成する複数の炭素原子の数が８個以上である場合における炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である。二環式縮合環における炭素間二重結合の数は、奇

数個または偶数個である。

[0008] 本技術の一実施形態の二次電池は、正極と負極と電解液とを備え、その電解液が上記した本技術の一実施形態の二次電池用電解液の構成と同様の構成を有するものである。

[0009] ここで、「単環」は、複数の炭素原子により構成された１個の炭素環である。また、「二環式縮合環」は、複数の炭素原子により構成されると共に２個の炭素環が互いに縮合された環であり、上記したように、ベンゼン環を含んでいない。なお、単環および二環式縮合環の詳細に関しては、後述する。

[0010] 本技術の一実施形態の二次電池用電解液および二次電池は、その二次電池用電解液がマグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含んでおり、その環状不飽和炭化水素化合物が単環または二環式縮合環を含んでおり、その単環または二環式縮合環が２個以上の炭素間二重結合を含んでおり、その二環式縮合環がベンゼン環を含んでおらず、その炭素間二重結合の数に関して上記した条件が満たされているので、優れた電池特性を得ることができる。

[0011] 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

[0012] [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

[0013] 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。

１．二次電池用電解液

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

[0014] ＜１．二次電池用電解液＞

まず、本技術の一実施形態の二次電池用電解液（以下、単に「電解液」と呼称する。）に関して説明する。

[0015] ここで説明する電解液は、電気化学デバイスである二次電池に用いられる。ただし、電解液は、二次電池以外の他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の電気化学デバイスの具体例は、一次電池およびキャパシタなどである。

[0016] ＜１－１．構成＞

電解液は、液状の電解質であり、電解質塩および添加剤を含んでいる。

[0017] ［電解質塩］

電解質塩は、マグネシウム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。

[0018] マグネシウム塩の具体例は、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）、過塩素酸マグネシウム（$Mg(ClO_4)_2$）、硝酸マグネシム（$Mg(NO_3)_2$）、硫酸マグネシム（$MgSO_4$）、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。

[0019] 電解液中における電解質塩の含有量（ｍｏｌ／ｌ（＝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、後述する溶媒に対する電解質塩の含有量である。

[0020] ［環状不飽和炭化水素化合物］

添加剤は、環状不飽和炭化水素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。

[0021] この環状不飽和炭化水素化合物は、単環化合物および縮合環化合物のうちの一方または双方を含んでいる。単環化合物の種類は、１種類だけでもよいし、２種類以上でもよい。同様に、縮合環化合物の種類は、１種類だけでもよいし、２種類以上でもよい。

[0022] （単環化合物）

単環化合物は、複数の炭素原子により構成された単環を含んでいる。この単環は、上記したように、複数の炭素原子により構成された１個の炭素環であり、より具体的には、その複数の炭素原子が１個の環を形成するように互いに結合された炭化水素環である。

[0023] このため、複数の炭素原子と共に炭素原子以外の原子が１個の環を形成するように互いに結合された複素環は、ここで説明する単環から除かれる。なお、炭素原子以外の原子の具体例は、ホウ素原子、窒素原子、酸素原子、リン原子および硫黄原子などである。

[0024] この単環は、２個以上の炭素間二重結合（＞Ｃ＝Ｃ＜）を含んでいる。この２個以上の炭素間結合は、単環を構成しているため、その単環の一部である。よって、単環を構成している炭素原子に不飽和炭化水素基（炭素間二重

結合を含む基）が結合されている場合には、その炭素間二重結合は、単環の一部でないため、ここで説明する炭素間二重結合から除かれる。

[0025] 単環の種類は、２個以上の炭素間二重結合を含んでいる１個の炭化水素環であれば、特に限定されないため、その単環を構成する複数の炭素原子の数は、特に限定されない。

[0026] このため、単環は、三員環（単環を構成する複数の炭素原子の数＝３個）でもよいし、四員環（単環を構成する複数の炭素原子の数＝４個）でもよいし、五員環（単環を構成する複数の炭素原子の数＝５個）でもよいし、六員環（単環を構成する複数の炭素原子の数＝６個）でもよいし、七員環（単環を構成する複数の炭素原子の数＝７個）でもよいし、八員環（単環を構成する複数の炭素原子の数＝８個）でもよい。もちろん、単環は、複数の炭素原子の数が９個以上である環でもよい。

[0027] また、単環を構成する２個以上の炭素間二重結合の配置は、特に限定されない。

[0028] このため、単環は、２個以上の炭素間二重結合が炭素間単結合（≡Ｃ－Ｃ≡）を介して交互に配置されている完全共役系でもよいし、２個以上の炭素間二重結合が炭素間単結合を介して交互に配置されていない非完全共役系でもよい。単環が非完全共役系である場合には、２個以上の炭素間二重結合の配置は、任意に設定可能である。

[0029] ただし、単環を構成する炭素間重結合の数は、その単環を構成する複数の炭素原子の数に応じて、所定の値となるように設定されている。

[0030] 具体的には、単環を構成する複数の炭素原子の数が７個以下である場合における炭素間二重結合の数は、奇数個ではなく偶数個である。これに対して、単環を構成する複数の炭素原子の数が８個以上である場合における炭素間二重結合の数は、奇数個でもよいし、偶数個でもよい。すなわち、単環化合物が含んでいる炭素間二重結合の数（奇数個または偶数個）は、単環を構成する複数の炭素原子の数に応じて異なっている。

[0031] 単環化合物の具体例は、以下で説明する通りである。

[0032] 単環を構成する複数の炭素原子の数が７個以下である場合における単環化合物の具体例は、シクロテトラジエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝４個、炭素間二重結合の数＝２個）およびシクロペンタジエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝５個、炭素間二重結合の数＝２個）などである。

[0033] よって、ベンゼン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝６個、炭素間二重結合の数＝３個）およびシクロヘプタトリエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝７個、炭素間二重結合の数＝３個）などは、ここで説明する単環化合物の具体例から除かれる。

[0034] 単環を構成する複数の炭素原子の数が８個以上である場合における単環化合物の具体例は、シクロオクタテトラエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝８個、炭素間二重結合の数＝４個）、シクロオクタトリエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝８個、炭素間二重結合の数＝３個）、シクロテトラデカヘプタエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝１４個、炭素間二重結合の数＝７個）およびシクロオクタデカノナエン（単環を構成する複数の炭素原子の数＝１８個、炭素間二重結合の数＝９個）などである。

[0035]（縮合環化合物）

縮合環化合物は、複数の炭素原子により構成された二環式縮合環を含んでいる。この二環式縮合環は、上記したように、複数の炭素原子により構成されると共に２個の炭素環が互いに縮合された環であり、より具体的には、その複数の炭素原子が２個の環を形成するように互いに結合された炭化水素環である。

[0036] このため、複数の炭素原子と共に炭素原子以外の原子が２個の環を形成するように互いに結合された複素環は、ここで説明する二環式縮合環から除かれる。なお、炭素原子以外の原子に関する詳細は、上記した通りである。

[0037] ただし、二環式縮合環は、ベンゼン環を含んでいない。すなわち、二環式縮合環では、上記したように、２個の炭素環が互いに縮合されているが、その２個の炭素環のうちのいずれの炭素環も、ベンゼン環ではない。

[0038] この二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含んでいる。この２個以上の炭素間結合は、二環式縮合環を構成しているため、その二環式縮合環の一部である。よって、二環式縮合環を構成している炭素原子に不飽和炭化水素基（炭素間二重結合を含む基）が結合されている場合には、その炭素間二重結合は、ここで説明する炭素間二重結合から除かれる。

[0039] 二環式縮合環の種類は、２個以上の炭素間二重結合を含んでいると共に２個の環が互いに縮合されている炭化水素環であれば、特に限定されないため、その二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数は、特に限定されない。

[0040] このため、二環式縮合環は、三員環同士の縮合間（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝４個）でもよいし、三員環と四員環との縮合環（二環式縮合環を複数の構成する複数の炭素原子の数＝５個）でもよいし、四員環同士の縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝６個）でもよいし、四員環と五員環との縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝７個）でもよいし、五員環同士の縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝８個）でもよいし、五員環と六員環との縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝９個）でもよい。

[0041] また、二環式縮合環は、六員環同士の縮合間（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１０個）でもよいし、六員環と七員環との縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１１個）でもよいし、七員環同士の縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１２個）でもよいし、七員環と八員環との縮合環（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１３個）でもよいし、八員環同士の縮合環（二環式縮合環を複数の構成する複数の炭素原子の数＝１４個）でもよい。

[0042] もちろん、二環式縮合環は、上記した一連の縮合環以外の縮合環でもよい。

[0043] また、二環式縮合環を構成する２個以上の炭素間二重結合の配置は、特に限定されない。

[0044] このため、二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合が炭素間単結合を

介して交互に配置されている完全共役系でもよいし、２個以上の炭素間二重結合が炭素間単結合を介して交互に配置されていない非完全共役系でもよい。二環式縮合環が非完全共役系である場合には、２個以上の炭素間二重結合の配置は、任意に設定可能である。

[0045] 二環式縮合環を構成する炭素間重結合の数は、特に限定されないため、任意に設定可能である。具体的には、炭素間二重結合の数は、奇数個でもよいし、偶数個でもよい。すなわち、縮合環化合物が含んでいる炭素間二重結合の数（奇数個または偶数個）は、二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数に依存せずに、任意に設定可能である。

[0046] 縮合環化合物の具体例は、五員環同士の縮合間であるペンタレン（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝８個、炭素間二重結合の数＝４個）、五員環と八員環との縮合間であるアズレン（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１１個、炭素間二重結合の数＝５個）および七員環同士の縮合環であるヘプタレン（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１２個、炭素間二重結合の数＝６個）などである。

[0047] よって、２個の六員環であるシクロヘキサンとベンゼンとの縮合環であるテトラリン（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１０個、炭素間二重結合の数＝３個）、２個の六員環であるベンゼン同士の縮合環であるナフタレン（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１０個、炭素間二重結合の数＝５個）および３個の六員環であるベンゼン同士の縮合環であるアントラセン（二環式縮合環を構成する複数の炭素原子の数＝１４個、炭素間二重結合の数＝７個）などは、ここで説明する縮合環化合物の具体例から除かれる。

[0048]（含有量）

電解液中における環状不飽和炭化水素化合物の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。この環状不飽和炭化水素化合物は、上記したように、単環化合物だけを含んでいてもよいし、縮合環化合物だけを含んでいてもよいし、その単環化合物および縮合環化合物の双方を含んでいても

よい。

[0049] なお、電解液中における環状不飽和炭化水素化合物の有無を調べると共に、その電解液中における環状不飽和炭化水素化合物の含有量を測定する場合には、既存の分析方法のうちのいずれか１種類または２種類以上を用いて電解液を分析する。分析方法の種類は、特に限定されないが、具体的には、高周波誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法、核磁気共鳴分光法（ＮＭＲ）およびガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ－ＭＳ）などである。

[0050] （理由）

電解液が環状不飽和炭化水素化合物を含んでいるのは、マグネシウムの析出溶解を利用した酸化還元反応が安定に進行しやすくなるからである。これにより、電解液を用いた二次電池では、充放電反応が安定かつ継続的に進行しやすくなると共に、充放電が繰り返されても電池容量が減少しにくくなる。

[0051] 詳細には、電解液が環状不飽和炭化水素化合物を含んでいる場合には、電解液が環状不飽和炭化水素化合物を含んでいない場合と比較して、マグネシウムの析出溶解反応の進行時において、そのマグネシウムの活性が向上する。これにより、マグネシウムの析出溶解を利用した酸化還元反応が進行しやすくなるため、電解液を用いた二次電池では、充放電反応が進行しやすくなる。

[0052] なお、電解液が環状不飽和炭化水素化合物を含んでいない場合は、電解液が添加剤を含んでいない場合および電解液が添加剤として環状不飽和炭化水素化合物の代わりに他の化合物を含んでいる場合である。他の化合物の具体例は、上記したアントラセンなどである。

[0053] しかも、環状不飽和炭化水素化合物は、還元状態においてジアニオン化するため、電解液中において電気化学的に安定な活性種となる。この活性種は、電解液中において分解されにくいため、その活性種の寿命は、酸化還元反応が繰り返されても長期化する。

[0054] これにより、電解液を用いた二次電池では、充放電時において負極（後述

するマグネシウム含有材料）の表面に被膜が形成されても、電気化学的に安定な活性種が被膜を継続的に除去する。すなわち、電気化学的に安定な活性種は、充放電が繰り返されてもマグネシウムの活性を維持する機能を果たす。よって、充放電が繰り返されても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。

[0055] これらのことから、電解液が環状不飽和炭化水素化合物を含んでいると、その電解液を用いた二次電池では、マグネシウムの析出溶解を利用した充放電反応が安定かつ継続的に進行しやすくなると共に、充放電が繰り返されても電池容量が減少しにくくなる。

[0056] （好適な構成）

中でも、環状不飽和炭化水素化合物は、単環を含んでいることが好ましく、すなわち縮合環化合物よりも単環化合物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と共に、充放電が繰り返されても電池容量が十分に減少しにくくなるからである。

[0057] この単環は、特に、２個以上の炭素間二重結合が炭素間単結合を介して交互に配置されている完全共役系であることが好ましく、より具体的には、４の倍数個の炭素原子を有するアヌレンを含んでいることが好ましい。還元状態において環状不飽和炭化水素化合物が芳香族性を示すからである。これにより、環状不飽和炭化水素化合物に由来する活性種が電気化学的により安定化するため、その環状不飽和炭化水素化合物の寿命がより長期化する。ただし、上記したように、４の倍数個の炭素原子を有していないベンゼンなどは、ここで説明するアヌレンから除かれる。

[0058] ここで、「４の倍数個」とは、いわゆる４ｎ個（ｎは、１以上の整数である。）を意味しており、その４の倍数個の具体例は、４個、８個、１２個などである。このため、いわゆる４ｎ＋２個（ｎは、１以上の整数である。）の炭素原子を有するベンゼン（炭素原子の数＝６個）などは、４の倍数個の炭素原子を有するアヌレンに該当しない。４ｎ＋２個の炭素原子を有するベ

ンゼンなどは、還元状態に限らずに通常の分子状態においても芳香族性を示す。

[0059] この４の倍数個の炭素原子を有するアヌレンは、特に、シクロオクタテトラエンを含んでいることが好ましい。環状不飽和炭化水素化合物に由来する活性種が電気化学的に著しく安定化するため、その環状不飽和炭化水素化合物の寿命が著しく長期化するからである。

[0060] ［溶媒］

なお、電解液は、さらに、溶媒のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、非水溶媒（有機溶剤）である。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。

[0061] 非水溶媒の種類は、特に限定されないが、中でも、その非水溶媒は、エーテル化合物を含んでいることが好ましい。電解質塩がエーテル化合物により分散または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。

[0062] このエーテル化合物は、エーテル結合（－Ｏ－）を含む化合物である。なお、エーテル化合物は、鎖状でもよいし、環状でもよい。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。

[0063] 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。

[0064] ＜１－２．製造方法＞

電解液を製造する場合には、溶媒に電解質塩および添加剤（環状不飽和炭化水素化合物）を添加する。これにより、溶媒中において電解質塩および環状不飽和炭化水素化合物が分散または溶解されるため、電解液が完成する。

[0065] ＜１－３．作用および効果＞

この電解液によれば、その電解液が電解質塩および添加剤を含んでおり、その電解質塩がマグネシウム塩を含んでおり、その添加剤が環状不飽和炭化

水素化合物を含んでいる。

[0066] この場合には、上記したように、マグネシウムの析出溶解を利用した酸化還元反応が進行しやすくなると共に、環状不飽和炭化水素化合物に由来する活性種が析出溶解反応の進行時においてマグネシウムの活性を維持する。これにより、電解液を用いた二次電池では、充放電反応が安定かつ継続的に進行しやすくなると共に、充放電が繰り返されても電池容量が減少しにくくなる。よって、優れた電池特性を有する二次電池を実現することができる。

[0067] 特に、環状不飽和炭化水素化合物が単環を含んでおり、すなわち環状不飽和炭化水素化合物が単環化合物を含んでいれば、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と共に、充放電が繰り返されても電池容量が十分に減少しにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0068] この場合には、単環が４の倍数個の炭素原子を有するアヌレンを含んでいれば、環状不飽和炭化水素化合物に由来する活性種が電気化学的により安定化する。よって、活性種の寿命がより長期化するため、さらに高い効果を得ることができる。

[0069] 中でも、アヌレンがシクロオクタテトラエンを含んでいれば、環状不飽和炭化水素化合物に由来する活性種が電気化学的に著しく安定化する。よって、活性種の寿命が著しく長期化するため、著しく高い効果を得ることができる。

[0070] また、電解液がさらにエーテル化合物を含んでいれば、その電解質塩がエーテル化合物により分散または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。

[0071] ＜２．二次電池＞

次に、電解液を用いた本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

[0072] 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。

[0073] より具体的には、以下で説明する二次電池は、正極が硫黄含有材料を含んでいると共に、負極がマグネシウム含有材料を含んでいるため、いわゆるマグネシウム硫黄二次電池である。この二次電池では、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、硫黄含有材料およびマグネシウム含有材料の詳細に関しては、後述する。

[0074] ＜２－１．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。

[0075] 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。

[0076] ここで説明する二次電池は、可撓性（または柔軟性）を有する外装フィルム１０を外装部材として用いたラミネートフィルム型の二次電池である。

[0077] ［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が内部に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および電解液を収納している。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] ［電池素子］

電池素子２０は、外装フィルム１０の内部に収納されている発電素子である。この電池素子２０は、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。

[0082] ここでは、電池素子２０は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、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。

[0083] 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。

[0084] 長軸Ｊ１は、Ｘ軸方向に延在する仮想軸であり、短軸Ｊ２の長さよりも大きい長さを有している。短軸Ｊ２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Ｊ１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。

[0085] （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。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ため、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からである。

[0086] この硫黄含有材料は、硫黄を構成元素として含む材料である。すなわち、

硫黄含有材料は、硫黄の単体でもよいし、硫黄の合金でもよいし、硫黄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、硫黄の単体の純度は、特に限定されないため、その硫黄の単体は、任意量の不純物を含んでいてもよい。

[0087] 硫黄の合金に構成元素として含まれる金属元素の種類は、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。硫黄の化合物は、炭素、酸素およびハロゲンなどの非金属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おり、そのハロゲンの具体例は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素などである。

[0088] 中でも、正極活物質は、硫黄の単体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。図２では、正極２１が硫黄の単体を含んでいる場合を示している。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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、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。

[0092] 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、塗布法などのうちのいずれか１種類または２種類以上である。

[0093] 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。

[0094] なお、正極結着剤は、導電性高分子化合物でもよい。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。

[0095] 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。

[0096] 炭素材料の具体例は、黒鉛（天然黒鉛および人造黒鉛）、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。炭素繊維は、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）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（ＳＷＣＮＴ）およびマルチウォールカーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）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（ＤＷＣＮＴ）などである。金属材料の具体例は、ニッケルなどである。

[0097]（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。

[0098] この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む材料である。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、金属マグネシウムの純度は、特に限定されないため、その金属マグネシウムは、任意量の不純物を含んでいてもよい。

[0099] 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。マグネシウムの化合物は、炭素、酸素、硫黄およびハロゲンなどの非金属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おり、そのハロゲンの具体例は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素などである。

[0100] 中でも、負極活物質は、マグネシウムの単体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。図２では、負極２２がマグネシウムの単体を含んでいる場合を示している。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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、塗布法などのうちのいずれか１種類または２種類以上である。

[0105] 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。

[0106] （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

在す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、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0107]（電解液）

電解液の構成は、上記した通りである。すなわち、電解液は、電解質塩であるマグネシウム塩および添加剤である環状不飽和炭化水素化合物を含んでいる。

[0108]［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。なお、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。

[0109]［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の導出方向と同様の方向である。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。なお、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。

[0110]［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のうちの一方または双方は、省略されてもよい。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] ＜２－２．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。

[0114] 放電時には、負極２２において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。

[0115] ＜２－３．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により、正極２１および負極２２を準備したのち、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。

[0116] 以下では、硫黄含有材料として硫黄の単体（硫黄粉末）を用いると共に、マグネシウム含有材料としてマグネシウムの単体（金属マグネシウム）を用いる場合に関して説明する。なお、電解液の製造手順に関しては、既に説明したので、以下では、その電解液の製造手順に関する説明を省略する。

[0117] ［正極の準備］

最初に、正極活物質（硫黄含有材料である硫黄粉末）、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、溶媒に正極合剤を投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。この溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。最後に、正極集

電体の両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層を形成する。こののち、ロールプレス機などを用いて正極活物質層を圧縮成形してもよい。この場合には、正極活物質層を加熱してもよいし、圧縮成形を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体の両面に正極活物質層が形成されるため、正極２１が作製される。

[0118] ［負極の準備］

負極２２として、負極活物質（マグネシウム含有材料である金属マグネシウム）を準備する。この金属マグネシウムとしては、マグネシウム箔を用いる。

[0119] ［二次電池の組み立て］

最初に、溶接法などの接合法を用いて、正極２１に正極リード３１を接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極２２に負極リード３２を接続させる。

[0120] 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。

[0121] 続いて、窪み部１０Ｕの内部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の内部に巻回体を収納する。

[0122] 最後に、袋状の外装フィルム１０の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などの接着法を用いて、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。

[0123] 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が形成される。よって、袋状の外装フィルム１０の内部に電池素子２０が封入されるため、二次電池が完成する。

[0124] ＜２－４．作用および効果＞

この二次電池によれば、その二次電池が電解液を備えており、その電解液が上記した構成を有している。この場合には、上記した理由により、充放電反応が安定かつ継続的に進行しやすくなると共に、充放電が繰り返されても電池容量が減少しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

[0125] 特に、正極２１が硫黄含有材料を含んでいると共に、負極２２がマグネシウム含有材料を含んでいれば、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と共に、充放電が繰り返されても電池容量が十分に減少しにくくなるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、硫黄含有材料が硫黄の単体を含んでいると共に、マグネシウム含有材料がマグネシウムの単体を含んでいれば、充放電反応がより進行しやすくなると共に、電池容量がより減少しにくくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0126] また、二次電池がマグネシウム硫黄二次電池であれば、マグネシウムの析出溶解を利用して十分な電池容量が得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0127] ＜３．二次電池の用途＞

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。

[0128] 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。

[0129] 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

[0130] 本技術の実施例に関して説明する。

[0131] 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。

[0132] ＜実施例１，２および比較例１～４＞

まず、以下で説明する手順により、電解液を製造したのち、その電解液の物性を評価した。

[0133] ［電解液の製造］

溶媒（エーテル化合物であるジエチレングリコールジメチルエーテル（ＤＧＤＥ），富山薬品工業株式会社製）に電解質塩（マグネシウム塩）および添加剤（環状不飽和炭化水素化合物であるシクロオクタテトラエン（ＣＯＴ），東京化成工業株式会社製）を添加したのち、その溶媒を撹拌した。これにより、電解液が調製された。

[0134] 電解質塩としては、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（ＭｇＴＦＳＩ$_2$，富山薬品工業株式会社製）と塩化マグネシウム（ＭｇＣｌ$_2$，シグマアルドリッチ社製）との混合物を用いた。この場合には、電解液中におけるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムの含有量を溶媒に対して０．２ｍｏｌ／ｌ（＝０．２ｍｏｌ／ｄｍ^3）としたと共に、電解液中における塩化マグネシウムの含有量を溶媒に対して０．２ｍｏｌ／ｌとした。

[0135] また、電解質塩としては、塩化マグネシウムを単独で用いた。この場合には、電解液中における塩化マグネシウムの含有量を溶媒に対して０．４ｍｏｌ／ｌとした。

[0136] 電解液中におけるシクロオクタテトラエンの含有量は、溶媒に対して０．０５ｍｏｌ／ｌとした。

[0137] なお、比較のために、添加剤を用いなかったことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。また、比較のために、添加剤として環状不飽和炭化水素化合物の代わりに他の化合物（アントラセン（ＡＮＴ），東京化成工業株式会社製）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。

[0138] 電解液の調整後、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添加剤（環状不飽和炭化水素化合物または他の化合物）の含有量が上記した通りであることを確認した。

[0139] ［物性の評価］

物性として酸化還元特性を評価したところ、表１に示した結果が得られた。

[0140] 酸化還元特性を評価する場合には、最初に、電解液中に作用極（白金）、参照極（マグネシウム）および対極（マグネシウム）を浸漬させた。続いて、常温環境中（温度＝２５℃）において、サイクリックボルタンメトリー法を用いて電位と電流との相関関係（サイクリックボルタモグラム）を測定した。この場合には、掃引速度＝２５ｍＶ／秒、電位範囲＝－２Ｖ～２Ｖ、サイクル数＝１０サイクルとした。最後に、サイクリックボルタモグラムに基づいて、酸化還元特性を評価するための指標である酸化還元反応の進行の可

否を判定した。

[0141] 表１に示した「酸化還元反応」の欄では、以下で説明する傾向を示している。

[0142] 「可」は、マグネシウムの析出時だけでなくマグネシウムの溶解時においても活性を示したため、酸化還元反応が進行したことを表している。すなわち、電解液を用いた二次電池において、充放電反応が進行することを表している。

[0143] 一方、「不可」は、マグネシウムの溶解時において活性を示さなかったため、酸化還元反応が十分に進行しなかったことを表している。すなわち、電解液を用いた二次電池において、充放電反応が進行しないことを表している。

[0144] [表1]

表１

	電解液			酸化還元反応
	溶媒	電解質塩	添加剤	
実施例１	DGDE	$MgTFSI_2$+$MgCl_2$	COT	可
実施例２	DGDE	$MgTFSI_2$	COT	可
比較例１	DGDE	$MgTFSI_2$+$MgCl_2$	—	可
比較例２	DGDE	$MgTFSI_2$	—	不可
比較例３	DGDE	$MgTFSI_2$+$MgCl_2$	ANT	可
比較例４	DGDE	$MgTFSI_2$	ANT	不可

[0145] ［考察］

表１に示したように、酸化還元反応の進行の可否は、電解液の構成に応じて変動した。

[0146] 具体的には、添加剤を用いなかった場合（比較例１，２）には、酸化還元反応の進行の可否に差異が発生した。すなわち、電解質塩としてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムと塩化マグネシウムとの混合物を用いた場合（比較例１）には、酸化還元反応が進行した。しかしながら、電解質塩としてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムだけを用いた場合（比較例２）には、酸化還元反応が進行しなかった。

[0147] また、添加剤として他の化合物（アントラセン）を用いた場合（比較例３，４）においても同様に、酸化還元反応の進行の可否に差異が発生した。すなわち、電解質塩としてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムと塩化マグネシウムとの混合物を用いた場合（比較例３）には、酸化還元反応が進行した。しかしながら、電解質塩としてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムだけを用いた場合（比較例４）には、酸化還元反応が進行しなかった。

[0148] よって、添加剤を用いなかった場合（比較例１，２）および添加剤として他の化合物（アントラセン）を用いた場合（比較例３，４）には、電解質塩の種類に依存して、酸化還元反応の進行の可否に差異が発生した。

[0149] これに対して、添加剤として環状不飽和炭化水素化合物（シクロオクタテトラエン）を用いた場合（実施例１，２）には、酸化還元反応の進行の可否に差異が発生しなかった。すなわち、電解質塩としてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムと塩化マグネシウムとの混合物を用いた場合（実施例１）は、酸化還元反応が進行した。また、電解質塩としてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドマグネシウムだけを用いた場合（実施例２）においても同様に、酸化還元反応が進行した。

[0150] よって、添加剤として環状不飽和炭化水素化合物を用いた場合（実施例１，２）には電解質塩の種類に依存せずに、酸化還元反応が安定に進行した。

[0151] ＜実施例３および比較例５，６＞

次に、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。

[0152] ［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（コイン型のマグネシウム硫黄二次電池）の断面構成を表している。

[0153] 以下では、試験用の二次電池の構成に関して説明したのち、その試験用の二次電池の製造手順を説明する。

[0154] （試験用の二次電池の構成）

この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。

[0155] 試験極５１は、外装カップ５４に収容されていると共に、対極５２は、外装缶５５に収容されている。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。

[0156] （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。

[0157] （試験極の作製）

最初に、正極活物質（硫黄含有材料である硫黄粉末）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、合剤とした。続いて、ロールプレス機を用いて合剤を圧縮成形することにより、合剤シート（厚さ＝１００μｍ）を形成した。最後に、円盤状（直径＝１５ｍｍ）となるように合剤シートを打ち抜いた。これにより、試験極５１が作製された。

[0158] （対極の準備）

対極５２（マグネシウム含有材料である金属マグネシウム）として円盤状のマグネシウム板（厚さ＝２００μｍ，直径＝１６ｍｍ，純度＝９９．９％，リカザイ株式会社製）を準備した。

[0159] （電解液の準備）

上記した実施例１および比較例１，３の電解液を準備した。

[0160] （試験用の二次電池の組み立て）

最初に、外装カップ５４に試験極５１を収容したと共に、外装缶５５に対極５２を収容した。続いて、電解液が含浸されたセパレータ５３（厚さ＝２００μｍであるグラスファイバー，株式会社アドバンテック製のＧＣ５０）を介して、外装カップ５４に収容された試験極５１と、外装缶５５に収容された対極５２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５３を介して対極５２と対向するように、試験極５１を配置した。最後に、試験極５１および対極５２がセパレータ５３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５６を介して外装カップ５４および外装缶５５を互いに加締めた。これにより、外装カップ５４および外装缶５５に試験極５１および対極５２が封入されたため、試験用の二次電池が完成した。

[0161] ［電池特性の評価］

電池特性としてサイクル特性を評価したところ、表２に示した結果が得られた。

[0162] サイクル特性を評価する場合には、最初に、試験用の二次電池の状態を電気化学的に安定化させるために、常温環境中（温度＝２５℃）において試験用の二次電池を２サイクル充放電させた。

[0163] 続いて、同環境中において試験用の二次電池を１サイクル充放電させることにより、放電容量（３サイクル目の放電容量）を測定した。続いて、同環境中において試験用の二次電池を７サイクル充放電させることにより、放電容量（１０サイクル目の放電容量）を測定した。

[0164] 最後に、容量維持率（％）＝（１０サイクル目の放電容量／３サイクル目の放電容量）×１００という計算式に基づいて、サイクル特性を評価するための指標である容量維持率を算出した。

[0165] なお、放電時には、０．１ｍＡの電流で電圧が０．８Ｖに到達するまで定電流放電したと共に、充電時には、０．１ｍＡの電流で電圧が２．４Ｖに到達するまで定電流充電した。

[0166]

[表2]

表２

	試験極	対極	電解液			容量維持率(%)
	硫黄含有材料	ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ含有材料	溶媒	電解質塩	添加剤	
実施例３	硫黄粉末	金属ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	DGDE	$MgTFSI_2$+$MgCl_2$	COT	82
比較例５	硫黄粉末	金属ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	DGDE	$MgTFSI_2$+$MgCl_2$	—	70
比較例６	硫黄粉末	金属ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	DGDE	$MgTFSI_2$+$MgCl_2$	ANT	71

[0167] ［考察］

表２に示したように、容量維持率は、電解液の構成に応じて大きく変動した。

[0168] 具体的には、電解液が添加剤として環状不飽和炭化水素化合物（シクロオクタテトラエン）を含んでいる場合（実施例３）には、電解液が添加剤を含んでいない場合（比較例５）および電解液が添加剤として他の化合物（アントラセン）を含んでいる場合（比較例６）と比較して、容量維持率が増加した。

[0169] 特に、電解液が添加剤として環状不飽和炭化水素化合物を含んでいる場合には、溶媒がエーテル化合物（ジエチレングリコールジメチルエーテル）を含んでいると、十分な容量維持率が得られた。

[0170] ［まとめ］

表１および表２に示した結果から、電解液がマグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含んでいると、高い容量維持率が得られた。よって、サイクル特性が改善されたため、優れた電池特性が得られた。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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。

[0175] なお、本技術は、以下のような構成を取ることもできる。

＜１＞

正極と、

負極と、

マグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含む電解液と

を備え、

前記環状不飽和炭化水素化合物は、複数の炭素原子により構成された単環または二環式縮合環を含み、

前記単環または前記二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含み、

前記二環式縮合環は、ベンゼン環を含まず、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が７個以下である場合における前記炭素間二重結合の数は、偶数個であり、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が８個以上である場合における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個であり、

前記二環式縮合環における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である、

二次電池。

＜２＞

前記環状不飽和炭化水素化合物は、前記単環を含む、

＜１＞に記載の二次電池。

＜３＞

前記単環は、４の倍数個の炭素原子を有するアヌレンを含む、

＜２＞に記載の二次電池。

＜４＞

前記アヌレンは、シクロオクタテトラエンを含む、

＜３＞に記載の二次電池。

＜５＞

前記正極は、硫黄含有材料を含み、

前記負極は、マグネシウム含有材料を含む、

＜１＞ないし＜４＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜６＞

前記硫黄含有材料は、硫黄の単体を含み、

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。

＜５＞に記載の二次電池。

＜７＞

前記電解液は、さらに、エーテル化合物を含む、

＜１＞ないし＜６＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜８＞

マグネシウム硫黄二次電池である、

＜１＞ないし＜７＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜９＞

マグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含み、

前記環状不飽和炭化水素化合物は、複数の炭素原子により構成された単環または二環式縮合環を含み、

前記単環または前記二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含み、

前記二環式縮合環は、ベンゼン環を含まず、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が７個以下である場合におけ

る前記炭素間二重結合の数は、偶数個であり、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が８個以上である場合における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個であり、

前記二環式縮合環における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である、

二次電池用電解液。

請求の範囲

[請求項1] 正極と、

負極と、

マグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含む電解液と

を備え、

前記環状不飽和炭化水素化合物は、複数の炭素原子により構成された単環または二環式縮合環を含み、

前記単環または前記二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含み、

前記二環式縮合環は、ベンゼン環を含まず、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が７個以下である場合における前記炭素間二重結合の数は、偶数個であり、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が８個以上である場合における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個であり、

前記二環式縮合環における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である、

二次電池。

[請求項2] 前記環状不飽和炭化水素化合物は、前記単環を含む、

請求項１に記載の二次電池。

[請求項3] 前記単環は、４の倍数個の炭素原子を有するアヌレンを含む、

請求項２に記載の二次電池。

[請求項4] 前記アヌレンは、シクロオクタテトラエンを含む、

請求項３に記載の二次電池。

[請求項5] 前記正極は、硫黄含有材料を含み、

前記負極は、マグネシウム含有材料を含む、

請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項6] 前記硫黄含有材料は、硫黄の単体を含み、

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５に記載の二次電池。

[請求項7] 前記電解液は、さらに、エーテル化合物を含む、

請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項8] マグネシウム硫黄二次電池である、

請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項9] マグネシウム塩および環状不飽和炭化水素化合物を含み、

前記環状不飽和炭化水素化合物は、複数の炭素原子により構成された単環または二環式縮合環を含み、

前記単環または前記二環式縮合環は、２個以上の炭素間二重結合を含み、

前記二環式縮合環は、ベンゼン環を含まず、

前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が７個以下である場合における前記炭素間二重結合の数は、偶数個であり、

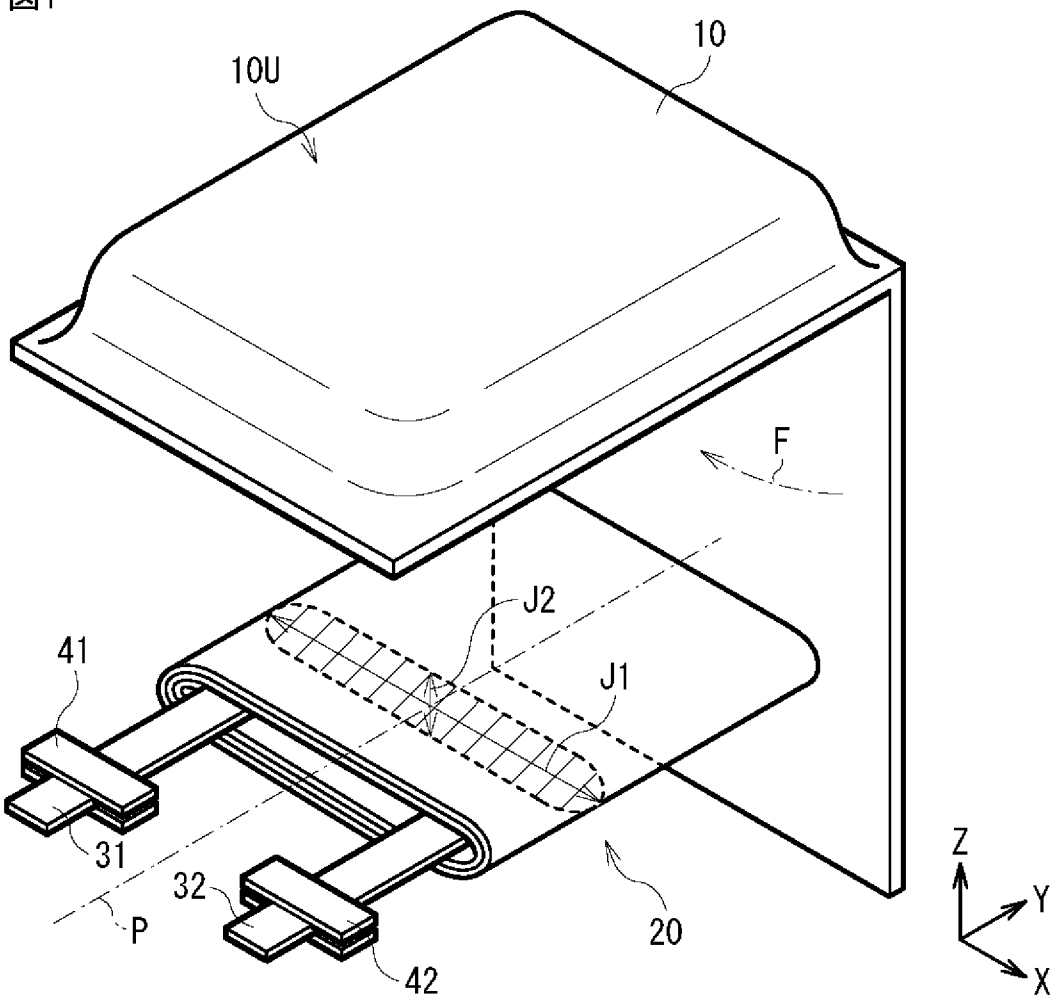
前記単環を構成する前記複数の炭素原子の数が８個以上である場合における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個であり、

前記二環式縮合環における前記炭素間二重結合の数は、奇数個または偶数個である、

二次電池用電解液。

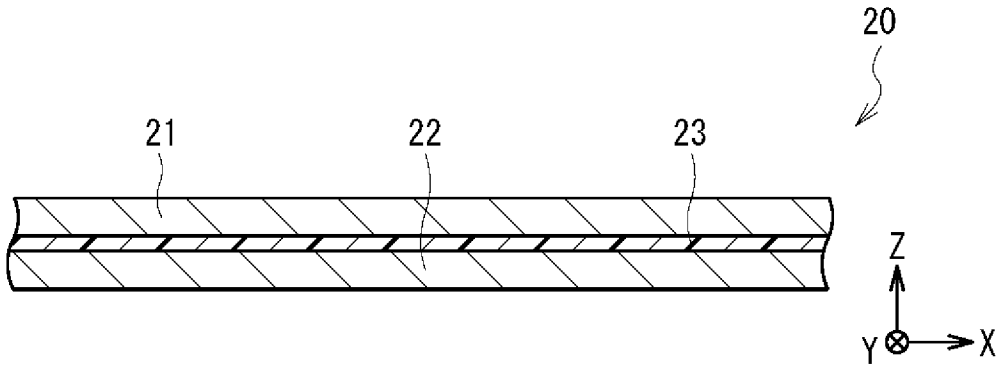
[図1]

図1



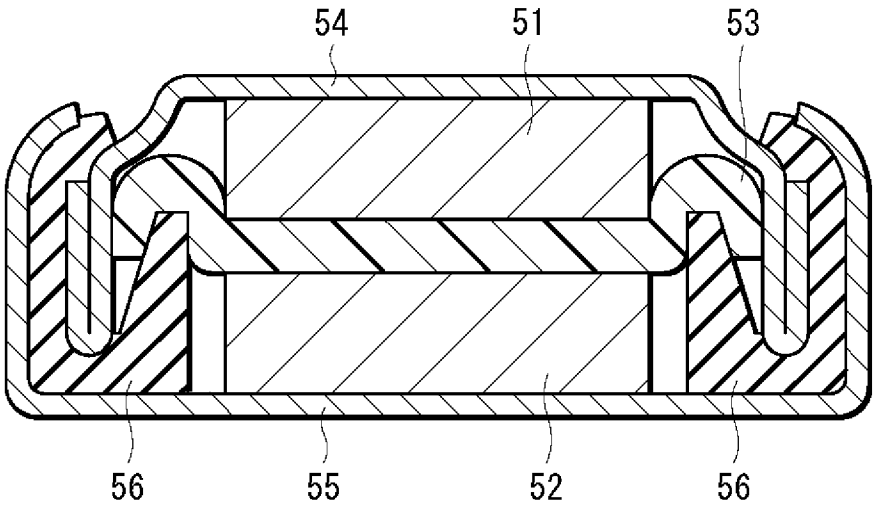
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/042184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/054(2010.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i; ***H01M 4/46***(2006.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i; ***H01M 10/0567***(2010.01)i; ***H01M 10/0568***(2010.01)i; ***H01M 10/0569***(2010.01)i
FI: H01M10/054; H01M4/38 Z; H01M4/46; H01M4/587; H01M10/0567; H01M10/0568; 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; H01M4/46; H01M4/587; H01M10/0567; H01M10/0568; 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.
A	PIOTR, Jankowski. RAINER, Schwarz. ANNA, Randon-Vitanova. REZA, Younesi. MARIO, achtler. PATRIK, Jahansson. Prospects for Improved Magnesocene-Based Magnesium Battery Electrolytes. Batteries & Supercaps. 07 April 2021, 4, 1335-1343 2. Results and Discussion	1-9
A	JP 2006-139967 A (SONY CORPORATION) 01 June 2006 (2006-06-01)	1-9
A	JP 9-35746 A (HITACHI, LTD.) 07 February 1997 (1997-02-07)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☑ 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	Date of mailing of the international search report
01 February 2024	**13 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/042184

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-139967 A	01 June 2006	US 2006/0099512 A1	
		KR 10-2006-0052546 A	
		CN 1964102 A	
		CN 101707247 A	
JP 9-35746 A	07 February 1997	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/042184

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 4/46(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i
FI: H01M10/054; H01M4/38 Z; H01M4/46; H01M4/587; H01M10/0567; H01M10/0568; 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; H01M4/46; H01M4/587; H01M10/0567; H01M10/0568; 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
A	PIOTR Jankowski, RAINER Schwarz, ANNA Randon-Vitanova, REZA Younesi, MARIO Wachtler, and PATRIK Jahansson, Prospects for Improved Magnesocene-Based Magnesium Battery Electrolytes, Batteries & Supercaps, 2021.04.07, 4, 1335-1343 2. Results and Discussion	1-9
A	JP 2006-139967 A (ソニー株式会社) 01.06.2006 (2006-06-01)	1-9
A	JP 9-35746 A (株式会社日立製作所) 07.02.1997 (1997-02-07)	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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	国際調査報告の発送日
01.02.2024	13.02.2024

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）
梅野　太朗 4X 1966

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2023/042184

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-139967 A	01.06.2006	US 2006/0099512 A1	
		KR 10-2006-0052546 A	
		CN 1964102 A	
		CN 101707247 A	
JP 9-35746 A	07.02.1997	（ファミリーなし）	