(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
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/150577 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007995

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 28 日(28.02.2017)

(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 2016-038845 2016 年 3 月 1 日(01.03.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松本　一 (MATSUMOTO, Hajime); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所　関西センター内 Osaka (JP). 大藪　理恵 (OOYABU, Rie); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所　関西センター内 Osaka (JP). 窪田　啓吾 (KUBOTA, Keigo); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所　関西センター内 Osaka (JP). 竹田　和美 (TAKEDA, Kazumi); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号　国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: MAGNESIUM SECONDARY CELL, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR MAGNESIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : マグネシウム二次電池及びマグネシウム二次電池用非水電解液

(57) **Abstract**: The present invention provides a magnesium secondary cell provided with a cathode, an anode that discharges magnesium ions, and a nonaqueous electrolyte, wherein the nonaqueous electrolyte contains a solvent, and a magnesium sulfonamide salt represented by the following formula (I) [Chemical formula 1] $Mg[X^1\text{-}SO_2\text{-}N\text{-}SO_2\text{-}X^2]_2$ (I) (In the formula, X^1 and X^2 may be the same or different, and represent C_pF_{2p+1}, or X^1 and X^2 are together, and represent C_qF_{2q}. p represents 0, 1, 2, or 3. q represents 2, 3 or 4.), and the solvent is a mixed solvent containing a sulfone-based solvent and ether, or a thioether-based solvent; or, is a solvent containing a sulfone portion and ether, or a thioether portion.

(57) 要約: 本発明は、正極と、マグネシウムイオンを放出する負極と、非水電解液を備えたマグネシウム二次電池において、前記非水電解液は、溶媒と下記式（I）［化１］ $Mg[X^1\text{－}SO_2\text{－}N\text{－}SO_2\text{－}X^2]_2$ (I)（式中、X^1、X^2は同一又は異なって、C_pF_{2p+1}を示すか、X^1とX^2が一緒になってC_qF_{2q}を示す。ｐは０，１，２又は３を示す。ｑは２，３又は４を示す。）で表されるマグネシウムスルホンアミド塩を含有し、前記溶媒はスルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を含む混合溶媒、あるいは、スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒である、マグネシウム二次電池を提供する。

WO 2017/150577 A1

明　細　書

発明の名称 ：

マグネシウム二次電池及びマグネシウム二次電池用非水電解液

技術分野

[0001] 本発明は、マグネシウム二次電池及びマグネシウム二次電池用非水電解液に関する。

背景技術

[0002] マグネシウム二次電池は高い理論容量密度を持ち、資源量が豊富で、安全性が高いため、リチウム二次電池を超える電池として実用化が期待されている。しかし、二価のマグネシウムイオンは一価のリチウムイオンと比較して、相互作用が強く、固相内で拡散しにくい。

[0003] 特許文献１は、マグネシウムイオンとハロゲン化物と１価のアニオンを含む電解液を開示し、１価のアニオンとしてTFSA-（$(CF_3SO_2)_2N^-$）などが例示されている。また、グリニャール試薬（アルキルマグネシウムハロゲン化物）、マグネシウムアルコキシドなどを含む電解液も公知であるが(特許文献２～３)、このような電解液は耐酸化性が低いために２V以上の高電圧の電池を得ることはできない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許第8951676号

特許文献2：特開2014-186940号公報

特許文献3：特開2015-115233号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、高電圧電池の作動を可能にするマグネシウム二次電池及びマグネシウム二次電池用非水電解液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下のマグネシウム二次電池及びマグネシウム二次電池用非水電解液を提供するものである。

項１． 正極と、マグネシウムイオンを放出する負極と、非水電解液を備えたマグネシウム二次電池において、前記非水電解液は、溶媒と下記式（I）

[0007] [化1]

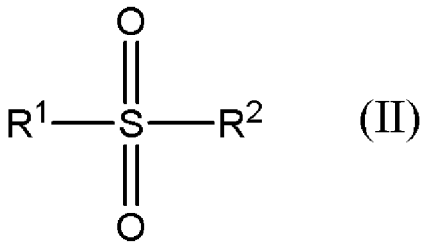
$$Mg\left[X^1-SO_2-N-SO_2-X^2\right]_2 \qquad (I)$$

[0008] （式中、X^1、X^2は同一又は異なって、C_pF_{2p+1}を示すか、X^1とX^2が一緒になってC_qF_{2q}を示す。ｐは０，１，２又は３を示す。ｑは２，３又は４を示す。）

で表されるマグネシウムスルホンアミド塩を含有し、前記溶媒はスルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を含む混合溶媒、あるいは、スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒である、マグネシウム二次電池。

項２． スルホン系溶媒が下記式（II）

[0009] [化2]



(II)

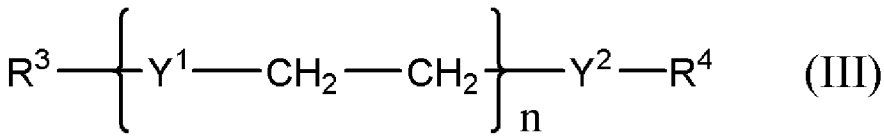
[0010] （式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって炭素数１～４のアルキル基である）

で表される、項１に記載のマグネシウム二次電池。

項３． エーテルもしくはチオエーテル系溶媒が下記式（III）

[0011]

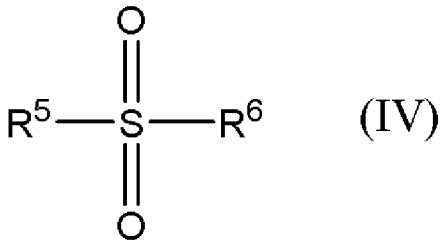
[化3]



[0012] （式中、Ｙ[1]及びＹ[2]は、同一又は異なってＯ又はＳを示す。Ｒ[3]及びＲ[4]は、同一又は異なってメチル又はエチルである。ｎは１～４の整数を示す。）
で表される、項１又は２に記載のマグネシウム二次電池。

項４．　スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒が下記式（IV）

[0013] [化4]



[0014] （式中、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって両方とも－Ｒ[7]－（Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）$_m$－ＯＲ[8]-で表される基を示すか、一方が炭素数１～４のアルキル基であり、他方がＲ[7]－（Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）$_m$－ＯＲ[8]で表される基を示す。ｍは０～２の整数を示し、Ｒ[7]はＣＨ$_2$もしくはＣＨ$_2$ＣＨ$_2$を示し、Ｒ[8]はメチルもしくはエチルを示す。）
で表される、項１～３のいずれか１項に記載のマグネシウム二次電池。

項５．　スルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を含む混合溶媒、あるいは、スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒中に、下記式（I）

[化5]



（式中、Ｘ[1]、Ｘ[2]は同一又は異なって、Ｃ$_p$Ｆ$_{2p+1}$を示すか、Ｘ[1]とＸ[2]が一

緒になってC_qF_{2q}を示す。ｐは０，１，２又は３を示す。ｑは２，３又は４を示す。）

で表されるマグネシウムスルホンアミド塩を含有することを特徴とするマグネシウム二次電池用非水電解液。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、特定の溶媒を含む非水電解液を使用することで、過電圧を下げることができ、高電圧のマグネシウム二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]公知の各種溶媒(DME、G3、GBL、EiPSL、AN)を含む非水電解液を用いたマグネシウム二次電池のサイクリックボルタモグラムの結果。実験は、Arガスを充満したグローブボックスで行った。WE:Pt flag, CE:Mg ribbon, RE:Ag wire, Sample tube

[図2]２５℃及び９５℃での公知の溶媒(G3、EiPSL)を含む非水電解液を用いたマグネシウム二次電池のサイクリックボルタモグラムの比較。実験は、Arガスを充満したグローブボックスで行った。WE:Pt flag, CE:Mg ribbon, RE:Ag wire, Sample tube

[図3]エチルメチルスルホン：ジグライム＝1：1の混合溶媒と0.5M $MgTFSA_2$を含む非水電解液を用いたマグネシウム二次電池のサイクリックボルタモグラム。添加剤・添加塩、ハロゲンフリーでほぼ理論電位でのレドックス

[図4]混合溶媒中での析出・再溶解挙動。Deposition : I ＝ -20 μA (3 min), rest 1 min, Stripping : I ＝ +20 μA (cut off 0.0 V vs Ag QRE), rest 1 min.

[図5]各種の溶媒を含む非水電解液を用いたマグネシウム二次電池のサイクリックボルタモグラム.測定条件　T=25℃, 50 mV/s, WE:Pt, CE:Mg, RE: Ag QRE 0.5 M $Mg[TFSA]_2$. Glyme: G1,G2,G3,G4 Sulfone: SLxy $[(C_xH_{2x+1})(C_yH_{2y+1})SO_2]$

[図6]V_2O_5 モデル合剤正極による二極作動（CR2032, AZ31）。セパレータ Whatmann GF/A 200μm, V_2O_5合剤（V_2O_5：(KB + VGCF) : PI = 90 : (3+2) : 5），

0.01C、負極:AZ31

発明を実施するための形態

[0017] 本発明で使用するマグネシウム二次電池の非水電解液は、溶媒に一般式（I）

[0018] [化6]

$$Mg\left[X^1-SO_2-N-SO_2-X^2\right]_2 \qquad (I)$$

[0019] （式中、X^1、X^2は同一又は異なって、C_pF_{2p+1}を示すか、X^1とX^2が一緒になってC_qF_{2q}を示す。ｐは０，１，２又は３を示す。ｑは２，３又は４を示す。）

で表されるマグネシウムスルホンアミド塩を溶解したものである。溶媒として、スルホン系溶媒あるいはエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を単独で使用した場合、過電圧が高くなるが、スルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を併用した混合溶媒、あるいは、スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒を使用することで過電圧を大きく低下させて、マグネシウム二次電池本来の高電圧の電池を得ることができる。

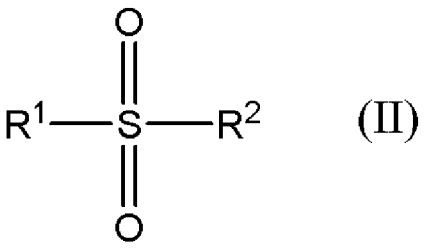
[0020] ｐは、０，１，２又は３、好ましくは０，１又は２、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは１である。

[0021] ｑは、２，３又は４、好ましくは２又は３、より好ましくは２である。

[0022] X^1とX^2は同一であることが好ましい。

[0023] スルホン系溶媒としては、下記式（II）

[0024] [化7]



(II)

[0025] （式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって炭素数１～４のアルキル基である

)

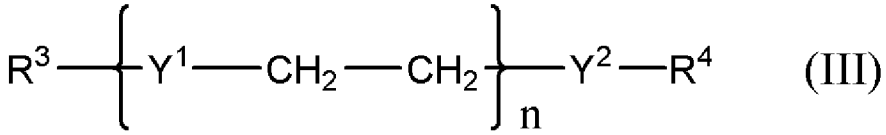
で表される溶媒が挙げられる。

[0026] 炭素数１～４のアルキル基としては、メチル、エチル、ｎ-プロピル、イソプロピル、ｎ-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの直鎖又は分岐を有する炭素数１～４のアルキル基が挙げられる。

[0027] スルホン系溶媒としては、具体的には、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジ-n-プロピルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジ-n-ブチルスルホン、ジイソブチルスルホン、ジ-sec-ブチルスルホン、ジ-tert-ブチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルn-プロピルスルホン、メチルイソプロピルスルホン、メチルn-ブチルスルホン、メチルイソブチルスルホン、メチルtert-ブチルスルホン、エチルn-プロピルスルホン、エチルイソプロピルスルホン、エチルn-ブチルスルホン、エチルイソブチルスルホン、エチルtert-ブチルスルホン、n-プロピルn-ブチルスルホン、イソプロピルn-ブチルスルホン、n-プロピルイソブチルスルホン、イソプロピルイソブチルスルホン、n-プロピルtert-ブチルスルホン、イソプロピルtert-ブチルスルホンなどが挙げられる。スルホン系溶媒は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0028] エーテルもしくはチオエーテル系溶媒としては、下記式（III）

[0029] [化8]



[0030] （式中、Ｙ[1]及びＹ[2]は、同一又は異なってＯ又はＳを示す。Ｒ[3]及びＲ[4]は、同一又は異なってメチル又はエチルである。ｎは１～４の整数を示す。）

で表される溶媒が挙げられる。

[0031] Ｙ[1]とＹ[2]は、一方または両方がＯであるのが好ましく、Ｙ[1]＝Ｙ[2]＝Ｏであるのがより好ましい。

Ｒ[3]とＲ[4]は、同一であるのが好ましい。

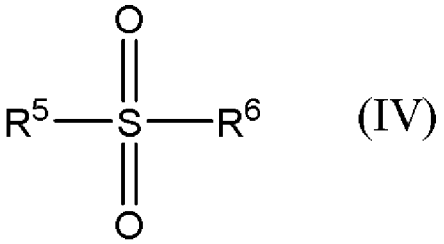
[0032] エーテル系溶媒としては、具体的には、ジメトキシエタン(モノグライム、Ｇ１)、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム、Ｇ２)、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム、Ｇ３)、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム、Ｇ４)、テトラエチレングリコールジエチルエーテルなどが挙げられる。

[0033] チオエーテル系溶媒としては、具体的には、$CH_3S-CH_2CH_2-SCH_3$、$CH_3CH_2S-CH_2CH_2-SCH_2CH_3$，$CH_3S-(CH_2CH_2-S)_2CH_3$、$CH_3CH_2S-(CH_2CH_2-S)_2CH_2CH_3$、$CH_3S-(CH_2CH_2-S)_3CH_3$、$CH_3CH_2S-(CH_2CH_2-S)_3CH_2CH_3$、$CH_3S-(CH_2CH_2-S)_4CH_3$、$CH_3CH_2S-(CH_2CH_2-S)_4CH_2CH_3$などが挙げられる。

[0034] エーテルもしくはチオエーテル系溶媒は、さらに、$CH_3S-CH_2CH_2-OCH_3$、$CH_3CH_2S-CH_2CH_2-OCH_2CH_3$，$CH_3S-(CH_2CH_2-O)_2CH_3$、$CH_3CH_2S-(CH_2CH_2-O)_2CH_2CH_3$、$CH_3S-(CH_2CH_2-O)_3CH_3$、$CH_3CH_2S-(CH_2CH_2-O)_3CH_2CH_3$、$CH_3S-(CH_2CH_2-O)_4CH_3$、$CH_3CH_2S-(CH_2CH_2-O)_4CH_2CH_3$などのエーテル／チオエーテル溶媒を含む。

[0035] スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒としては、下記式（IV）

[0036] [化8]



(IV)

[0037] （式中、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、同一又は異なって両方とも－Ｒ^7－（Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）$_m$－ＯＲ^8-で表される基を示すか、一方が炭素数１～４のアルキル基であり、他方がＲ^7－（Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）$_m$－ＯＲ^{8}で表される基を示す。ｍは０～２の整数を示し、Ｒ^{7}はＣＨ$_2$もしくはＣＨ$_2$ＣＨ$_2$を示し、Ｒ^{8}はメチルもしくはエチルを示す。）

で表される溶媒が挙げられる。

[0038] mは０、１又は２、好ましくは０又は１、より好ましくは０である。

[0039] スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒は、具体的には、$CH_3SO_2CH_2CH_2OCH_3$、$CH_3SO_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$、$CH_3CH_2SO_2CH_2CH_2OCH_3$、$CH_3CH_2SO_2CH_2CH_2OCH_3$、$CH_3SO_2(CH_2CH_2O)_2CH_3$、$CH_3SO_2(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$、$CH_3CH_2SO_2(CH_2CH_2O)_2CH_3$、$CH_3CH_2SO_2(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$、$CH_3SO_2(CH_2CH_2O)_3CH_3$、$CH_3SO_2(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_3$、$CH_3CH_2SO_2(CH_2CH_2O)_3CH_3$、$CH_3CH_2SO_2(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_3$、$CH_3SO_2(CH_2CH_2O)_4CH_3$、$CH_3SO_2(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_3$、$CH_3CH_2SO_2(CH_2CH_2O)_4CH_3$、$CH_3CH_2SO_2(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_3$、$CH_3OCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OCH_3$、$CH_3CH_2OCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$、$CH_3(OCH_2CH_2)_2SO_2(CH_2CH_2O)_2CH_3$、$CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_2SO_2(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$、$CH_3(OCH_2CH_2)_3SO_2(CH_2CH_2O)_3CH_3$、$CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_3SO_2(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_3$、$CH_3(OCH_2CH_2)_4SO_2(CH_2CH_2O)_4CH_3$、$CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_4SO_2(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_3$などが挙げられる。

[0040] スルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒の混合溶媒において、両者の混合比率は容量で95：5～5：95、好ましくは90：10～10：90、より好ましくは80：20～20：80、さらに好ましくは70：30～30：70、特に好ましくは60：40～40：60である。

[0041] マグネシウムスルホンアミド塩としては、$Mg[(FSO_2)_2N]_2$(以下$MgFSA_2$)、$Mg[(CF_3SO_2)_2N]_2$(以下$MgTFSA_2$)が好ましく、$MgTFSA_2$がより好ましい。

[0042] 非水電解液におけるマグネシウムスルホンアミド塩の濃度は、0.01～5M程度、好ましくは0.05～3M程度、より好ましくは0.1～1M程度である。

[0043] 本発明のマグネシウム二次電池のマグネシウムイオンを放出する負極は、金属マグネシウムを使用してもよく、負極活物質としてマグネシウム合金系材料（例えばMg-In合金，Mg-Zn合金，Mg-Sn合金，Mg-Cd合金，Mg-Co合金，Mg-Mn合金，Mg-Ga合金，Mg-Pb合金，Mg-Ni合金，Mg-Cu合金，Mg-Al合金，Mg-Ca合金，Mg-Li合金，Mg-Al-Zn合金，Mg-In-Niなど）、炭素系材料（グラファイト，カーボンファイバー，アモルファスカーボン，グラフェンなど）、金属マグネシウムやマグネシウム合金と炭素系材料の複合材料（マグネシウム合金－グラファイト，金属マグネシウム－カーボンファイバー，マグネシウム合金－カーボンファイバー，金属マグネシウム－アモルファスカーボン，マ

グネシウム合金－アモルファスカーボンなど）などを使用してもよい。

[0044] 正極は、正極活物質としてマグネシウムイオンが挿入／脱離反応を起こす材料が使用される。具体的には、マグネシウムを含有しない金属硫化物、金属酸化物（TiS_2、MoS_2、$NbSe_2$、CoS、V_2O_5，V_8O_{13}、MnO_2、CoO_2など）、あるいは、Li複合酸化物からLiを脱離させ、Mgイオンに置換した酸化物（たとえば、$MgMn_2O_4$，$MgAlO_3$，$MgMnO_3$，$MgFeO_3MgFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$，$MgFe_{0.9}Al_{0.1}O_3$，$MgMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$、$Mg_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_2$）、シェブレル系材料（$Mo_6S_8$，$M_xMo_6S_8$(M = Cu，Ni，Ag，遷移金属，0≦x≦2)、$Cu_{0.13}Mg_{1.09-1.12}Mo_6S_8$）、ポリアニオン系材料（$MgHf(MoO_4)_3$，$Mg_{0.5}Hf_{0.5}Sc_{1.0}(MoO_4)_3$，$Mg_{0.2}Zr_{0.2}Sc_{1.6}(WO_4)_3$，$Mg_{0.4}Zr_{0.4}Sc_{1.2}(WO_4)_3$，$Mg_{0.6}Zr_{0.6}Sc_{1.2}(WO_4)_3$，$Mg_{0.8}Zr_{0.8}Sc_{0.4}(WO_4)_3$，$MgZr(WO_4)_3$）、シリケート系材料（$MgCoSiO_4$，$MgFeSiO_4$，$MgNiSiO_4$，$Mg(Ni_{0.9}Mn_{0.1})SiO_4$，$MgFe_{0.9}Si_{0.1}O_3$，$MgFe_{0.5}Si_{0.5}O_3$，$MgFe_{0.1}Si_{0.9}O_3$，$Mg_{1.023}(Mn_{0.956}V_{0.014})SiO_4$，$FeF_{2.8}Cl_{0.2}MgCoSiO_4$，$MgMn_{0.9}Si_{0.1}O_3$、$Mg_{0.9925}(Co_{0.985}V_{0.015})SiO_4$，$Mg_{0.959}(Fe_{0.918}V_{0.082})SiO_4$，$Mg_{0.95}(Ni_{0.9}V_{0.100})SiO_4$など）、窒化マグネシウム、有機系正極材料（例えば、マグネシウムポルフィリン，ポリチオフェンなど）、遷移金属とフッ素から構成される化合物（たとえば、FeF_3，MnF_3など）、ハロゲン化合物系正極材料などが挙げられる。

[0045] 正極は、正極活物質、結着剤、導電助剤などを含む正極活物質層を集電体の上に設けることで得られる。

[0046] 負極は金属マグネシウムを使用してもよく、負極活物質、結着剤などを含む負極活物質層を集電体の上に設けることで得られる。

[0047] 正極、負極に用いられる結着剤としては、例えばポリイミド、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレン－マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデ

ン（ＰＶＤＦ）、テトラフロロエチレン－ヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド－テトラフロロエチレン－ヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル－アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）などが挙げられ、ポリイミドが好ましい。

[0048] 導電助剤としては、気相法炭素繊維(VGCF)、ケッチェンブラック(KB)、カーボンブラック、アセチレンブラック、ポリフェニレン誘導体などが挙げられる。

[0049] 集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの金属板などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させた含有または被覆させた合金を好ましく用いることができる。

[0050] 塗付液としては、例えば、必要に応じ、上記導電助剤、結着剤およびＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、水、トルエンなどの分散媒を含むスラリー状の塗布液が用いられる。

[0051] 塗布方法としては、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイーズ法が挙げられる。その中でも、ブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。また、塗布速度は、０．１～１００ｍ／分で行われることが好ましい。この際、塗布液の溶液物性、乾燥

性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布液の塗布は、片面ずつ逐時でも、両面同時に行ってもよい。

[0052] 本発明で使用する電解質は、TFSAとLi、Na、K、Csなどのアルカリ金属の塩などの他の電解質をさらに含んでいてもよい。

[0053] 本発明のマグネシウム二次電池は、前記正極、負極、非水電解質の他に、セパレータなどを含むことができる。

[0054] 本発明の電解質は、通常、セパレータ部分と電極の空隙部分に充填ないし含浸して用いられる。

[0055] 上記した各構成要素は、コイン型、円筒型、ラミネートパッケージなどの公知の各種電池外装に封入され、密閉されて、マグネシウム二次電池とすることができる。

実施例

[0056] 以下に、本発明を実施例及び比較例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により限定されるものではない。

[0057] 実施例及び比較例において、以下の略号を用いる。

DME：ジメトキシエタン

EiPSL又はSL2i3：エチルイソプロピルスルホン

G1：モノグライム

G2：ジグライム

G3：トリグライム

G4：テトラグライム

PC：プロピレンカーボネート

AN：アセトニトリル

GBL：γ-ブチロラクトン

SL12又はEMSL：エチルメチルスルホン

SL33：ジn-プロピルスルホン

SL44：ジn-ブチルスルホン

WE：作用電極（Working Electrode）

RE：参照電極（Reference Electrode）

CE：対極(Counter Electrode)

[0058] 比較例1

0.5M $MgTFSA_2$を含む公知の各種単独溶媒(DME、EiPSL、G3、AN、GBL)を電解液として用い、Ar置換グローブボックス中、室温で、以下の条件下にサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

WE: Pt flag (0.5 cm^2)，

CE: Mg ribbon (0.5 cm^2)

RE: Ag線（準参照極、以下 Q.R.E.と略す。）

すべてNilaco製 3N以上

容器 ： ガラスサンプル管

溶液調整時 水分＜50 ppm

結果を図1に示す。リチウムイオン二次電池で使用されているプロピレンカーボネート（PC）やγ-ブチロラクトン（GBL）では、良好なレドックスが観測されず全く使用できないことがわかる。一方、比較的良好なレドックスを示すと報告されているグライム類（DME,G3）でも、室温では、還元電流はほぼMgの理論電位（-2.0から-3.0 V vs Ag Q.R.E.）で流れ始めるが、その後の酸化ピークは 0 から 1 V vs Ag Q.R.E. 近傍で立ち上がっており、溶出時に2V以上の大きな過電圧が存在することから公知の溶媒では、室温ではより少なくとも水溶液系電池の電圧(1.5V)よりも高い電池として作動させることが困難であることを示す。

[0059] 比較例2

非水電解液として0.5M $MgTFSA_2$を含む公知の単独溶媒(G3、EiPSL)を電解液として用い、95℃で比較例1と同様にしてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図2に示す。温度を95℃に上昇させることで溶出過電圧が大きく低下することを確認した（T. Fukutsuka, K. Asaka, A. Inoo, R. Yasui, K. Miyzaki, T. Abe, K. Nishio, Y. Uchimoto, Chem. Lett., 43 (2014)

1788.）。

[0060] 実施例1

非水電解液として0.5M $MgTFSA_2$を含むSL12：G3=1:1の混合溶媒溶液を用い、25℃で比較例１と同様にサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図３に示す。まず異なる溶媒や参照電極間での電位の比較を容易とするため、本発明に使用した溶媒中でのフェロセン(Ferrocene)の酸化還元電位を求めたところ、+0.21 V vs Ag Q.R.E.であった。これを用いると、-2.2 V vs Ag Q.R.E.にみられる大きなピークの酸化還元電位はおよそ -2.4 V vs Fc/Fc^+となるが、この電位はほぼMgの理論電位(Liの酸化還元電位 -3.1 V vs Fc/Fc^+ および LiとMgの電位差が 0.7 VであることからMgの理論電位は -2.4 V vs Fc/Fc^+)と一致していることが明らかとなった。また、酸化電流の立ち上がり電位は +1.6 V vs Ag Q.R.E. であることから、少なくとも4.2 VまでのMg正極材料への適用が期待できることがわかる。本発明の混合溶媒により、ハロゲン（存在すると高電圧正極が使用できなくなる）を含まない電解液でMgの理論電位近傍で明瞭な酸化還元ピークが得られることが明らかになった。

[0061] 実施例2

非水電解液として0.5M $MgTFSA_2$を含むEMSL:G2=1:1混合溶媒を電解液として用い、25℃での定電流析出再溶出試験（作用極：白金、対極：Mg金属、参照電極 Ag線）をbio-logic VMP3ポテンショスタットを用いて行った（20 μAで３分析出あるいは溶出を行い、析出・溶出間の休止時間を 1 分とした。）。Mg対極に対するPt作用極の電位を時間に対して表示したものを図４に示す。これから少なくとも５時間にわたり、白金上で析出・再溶出が継続して起こることが明らかとなった。

[0062] 実施例3

図５に異種溶媒をモル比１：１で混合した場合に得られるサイクリックボルタモグラムを示す（１：１以外の組成の場合のみ組成を明示）。これから、明らかに異なる系統の溶媒の混合（グライム類とスルホン類）でのみ良好な結果が得られ、異種グライム同士（例えば、G2とG3）、また異種スルホン

同士（例えばSL11とSL12）を混合しても、G2とSL12、G3とSL12を混合した場合に得られる良好な結果は得られないことが明らかである。G2とSL12の混合モル比を１：１から変化させることで、0V vs Ag Q.R.E.付近のピークが小さくなることから、混合比の最適化が可能であることが示唆される。

[0063] 実施例4

正極としてMgの挿入脱離が起こると報告されているV_2O_5を下記に従って合剤正極としたものを、負極にはMg金属のかわりに、箔として得られ、Mg金属とほぼ同等の扱いが可能で、より安価でかつ取り扱いやすいMg合金（AZ31）を用いたコイン式セル（CR2032）を組み立て、充放電測定を行った結果を図６に示す。

[0064] 下記の正極活物質、結着剤、導電助剤を溶媒（N-メチルピロリドン）と混合してペースト化し、集電体に塗布し、乾燥して正極を得た。正極は、直径16 mmのシートであり、 活物質重量: 約1.5 mg , 厚み: 約15 μmであった。

正極活物質: V_2O_5 90 wt%

結着剤：ポリイミド（PI） 5 wt%

導電助剤:気相法炭素繊維（VGCF） 2 wt%

ケッチェンブラック（KB） 3 wt%

集電体: アルミニウム箔

すでに報告されているG3では、室温では全く作動せず、60℃でかろうじて7 mAh/gの容量を示すのみであった。一方、本発明の電解液を用いたところ60℃において35 mAh/gと5倍以上の容量を示すのみならず平均電圧もG3の1.8Vから2.1Vと増加した。これは図４で示したように、Mg上での円滑な析出・再溶出が起こりMg上での過電圧がより低く保たれているためである。V_2O_5の理論容量（およそ 295 mAh/g）よりも小さいが、今回用いたV_2O_5電極が必ずしも最適ではないことに由来する。

請求の範囲

[請求項1] 正極と、マグネシウムイオンを放出する負極と、非水電解液を備えたマグネシウム二次電池において、前記非水電解液は、溶媒と下記式（I）

[化1]

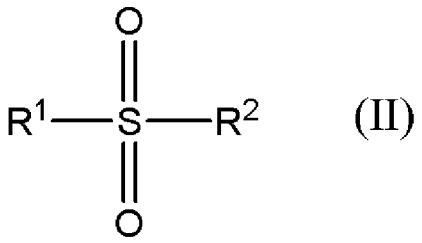
$$Mg\ [X^1-SO_2-N-SO_2-X^2]_2 \qquad (I)$$

（式中、X^1、X^2は同一又は異なって、C_pF_{2p+1}を示すか、X^1とX^2が一緒になってC_qF_{2q}を示す。ｐは０，１，２又は３を示す。ｑは２，３又は４を示す。）

で表されるマグネシウムスルホンアミド塩を含有し、前記溶媒はスルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を含む混合溶媒、あるいは、スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒である、マグネシウム二次電池。

[請求項2] スルホン系溶媒が下記式（II）

[化2]



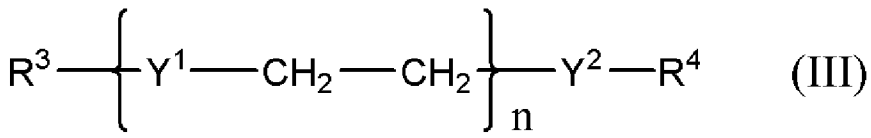
(II)

（式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって炭素数１～４のアルキル基である）

で表される、請求項１に記載のマグネシウム二次電池。

[請求項3] エーテルもしくはチオエーテル系溶媒が下記式（III）

[化3]



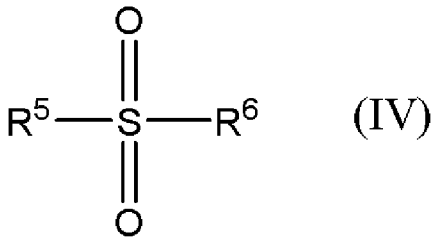
(III)

（式中、Ｙ[1]及びＹ[2]は、同一又は異なってＯ又はＳを示す。Ｒ[3]及びＲ[4]は、同一又は異なってメチル又はエチルである。ｎは１～４の整数を示す。）

で表される、請求項１又は２に記載のマグネシウム二次電池。

[請求項4] スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒が下記式（IV）

[化4]



(IV)

（式中、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって両方とも－Ｒ[7]－（Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）$_m$－ＯＲ[8]-で表される基を示すか、一方が炭素数１～４のアルキル基であり、他方がＲ[7]－（Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）$_m$－ＯＲ[8]で表される基を示す。ｍは０～２の整数を示し、Ｒ[7]はＣＨ$_2$もしくはＣＨ$_2$ＣＨ$_2$を示し、Ｒ[8]はメチルもしくはエチルを示す。）

で表される、請求項１～３のいずれか１項に記載のマグネシウム二次電池。

[請求項5] スルホン系溶媒とエーテルもしくはチオエーテル系溶媒を含む混合溶媒、あるいは、スルホン部分とエーテルもしくはチオエーテル部分を含む溶媒中に、下記式（I）

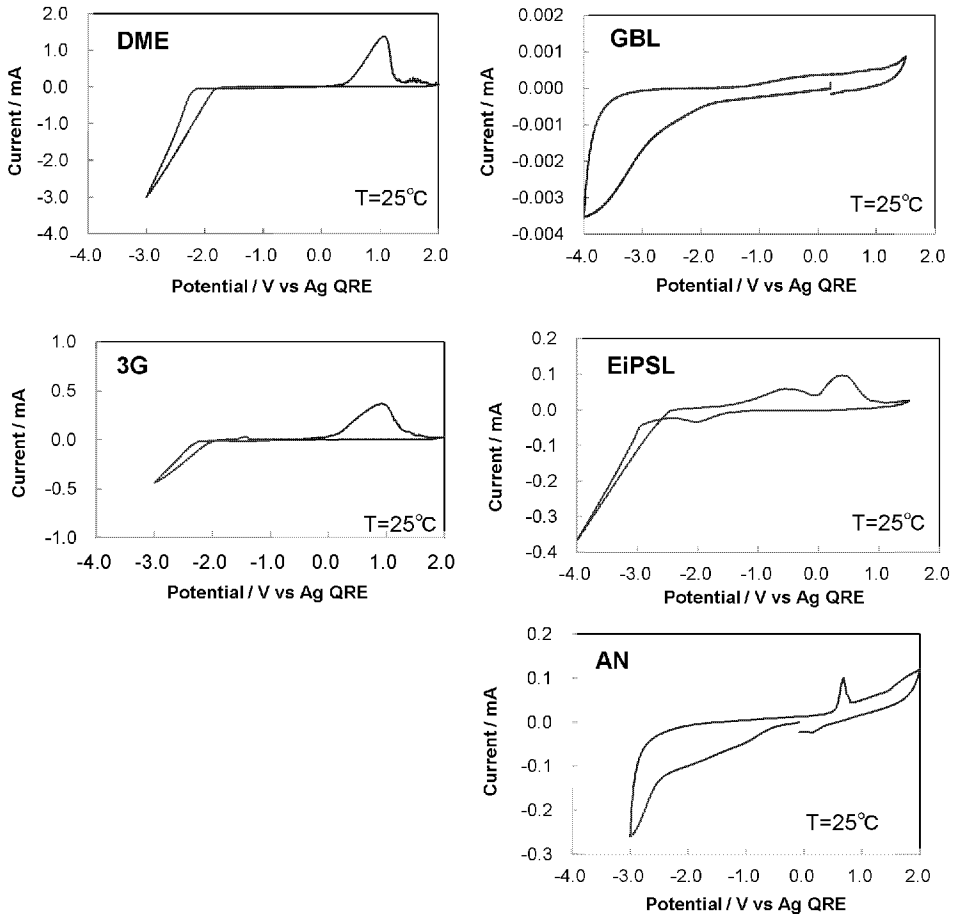
[化5]

$$Mg\ [X^1-SO_2-N-SO_2-X^2]_2 \qquad (I)$$

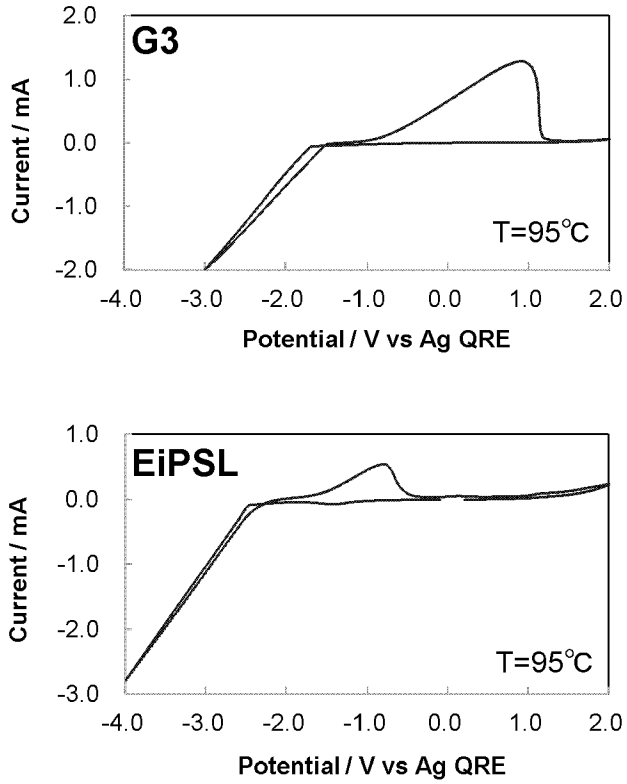
（式中、X^1、X^2は同一又は異なって、C_pF_{2p+1}を示すか、X^1とX^2が一緒になってC_qF_{2q}を示す。ｐは０，１，２又は３を示す。ｑは２，３又は４を示す。）

で表されるマグネシウムスルホンアミド塩を含有することを特徴とするマグネシウム二次電池用非水電解液。

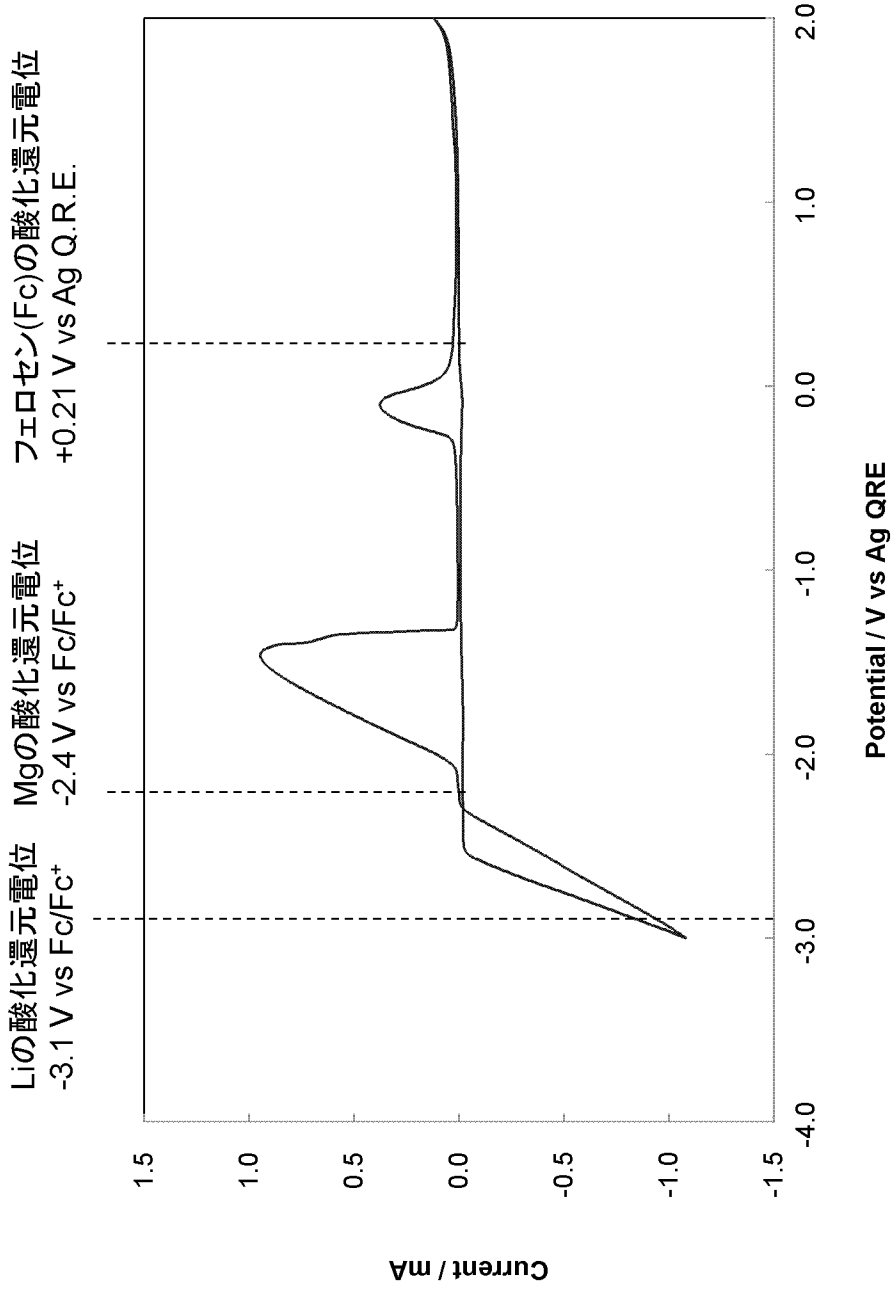
[図1]


DME
T=25℃
Current / mA
Potential / V vs Ag QRE
GBL
T=25℃
3G
T=25℃
EiPSL
T=25℃
AN
T=25℃

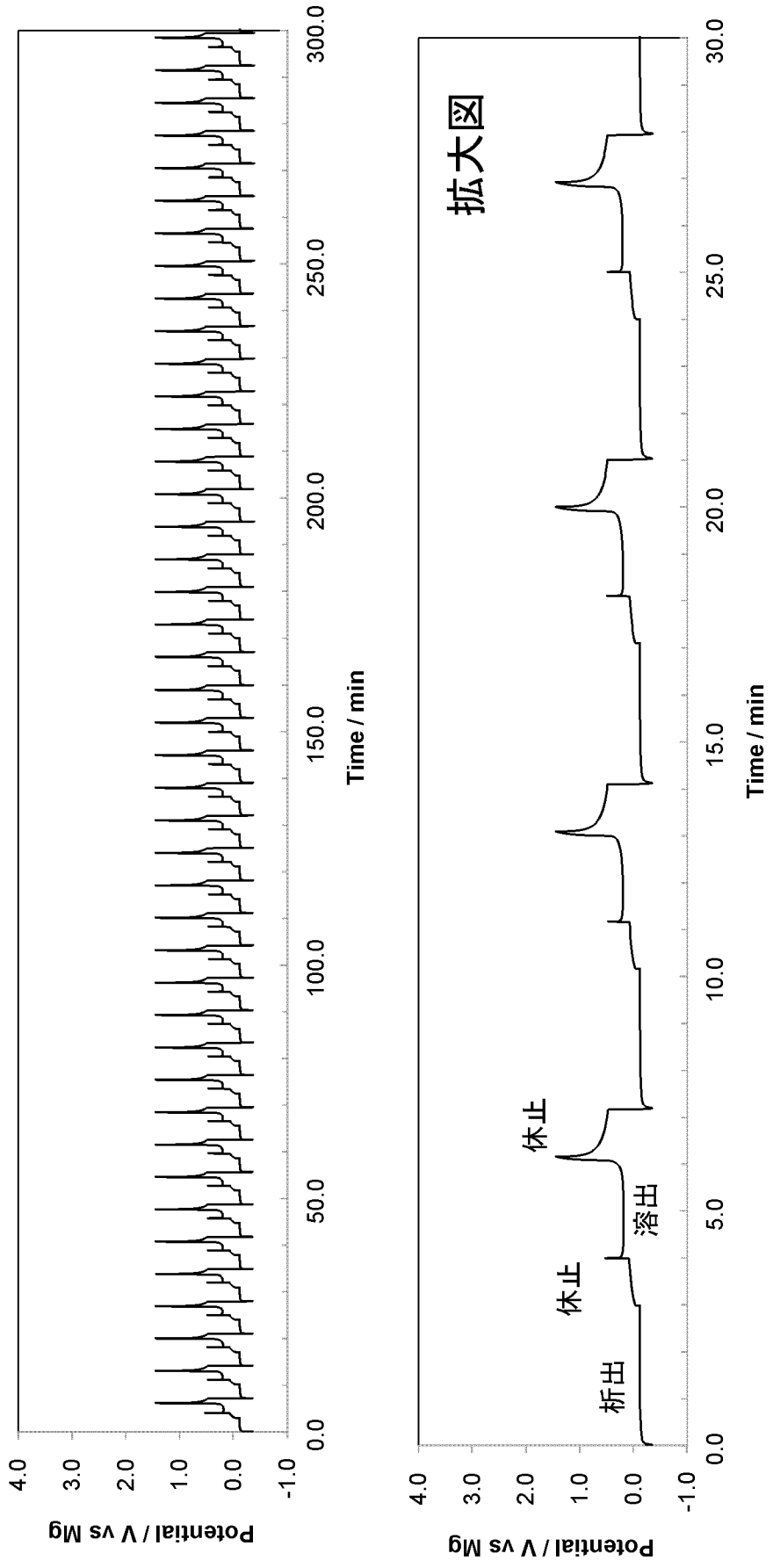
[図2]


G3
T=95℃
Current / mA
Potential / V vs Ag QRE
EiPSL
T=95℃

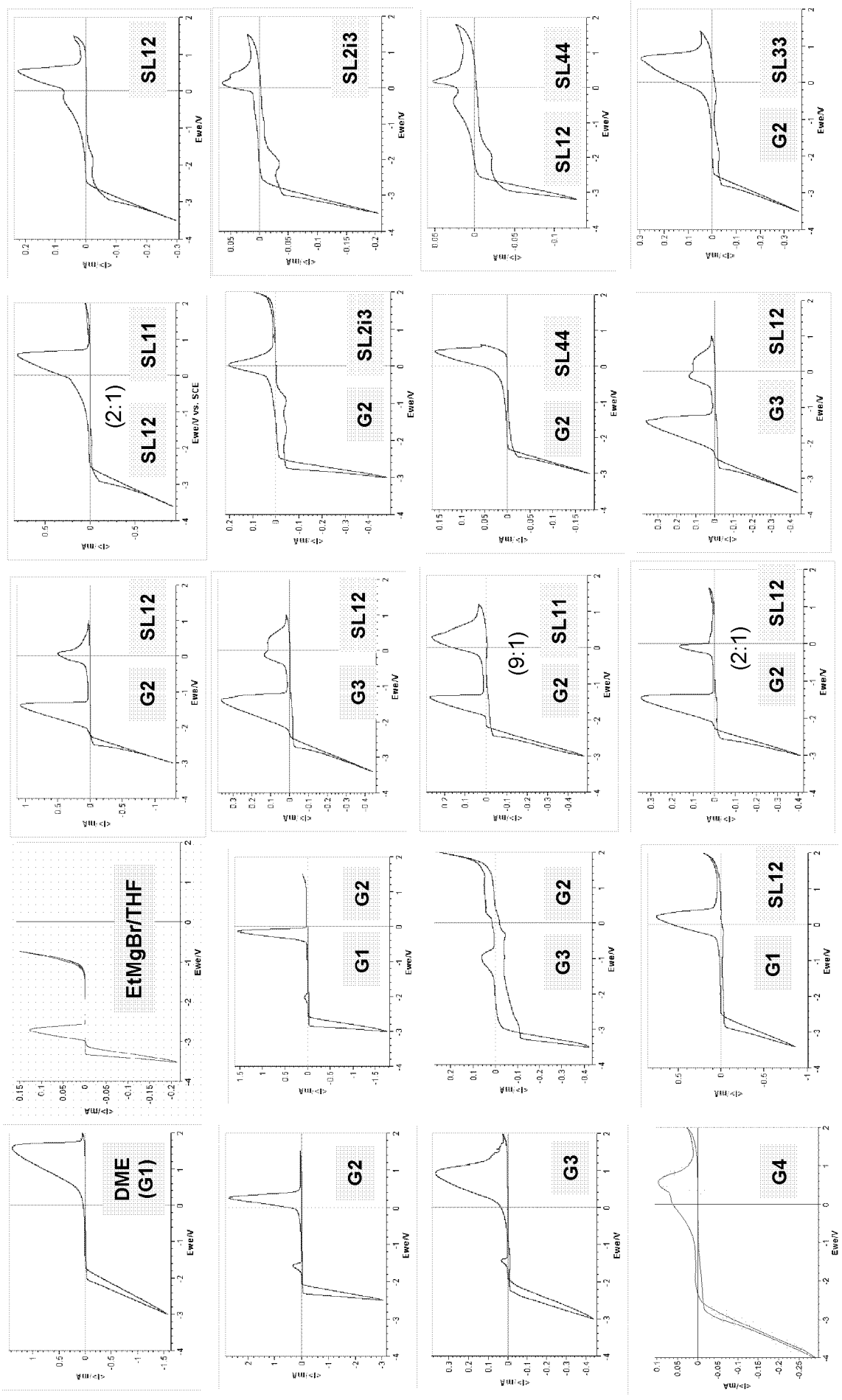
[図3]


Liの酸化還元電位
-3.1 V vs Fc/Fc+
Mgの酸化還元電位
-2.4 V vs Fc/Fc+
フェロセン(Fc)の酸化還元電位
+0.21 V vs Ag Q.R.E.
Potential / V vs Ag QRE
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-4.0
Current / mA
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5

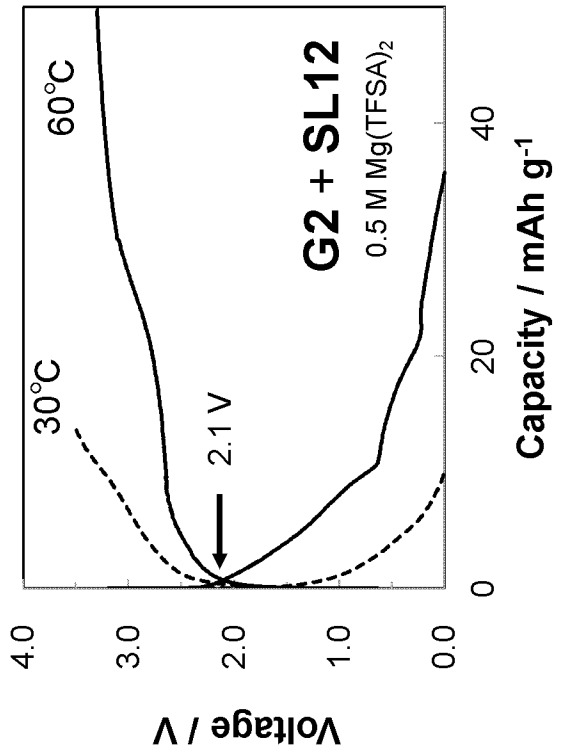
[図4]

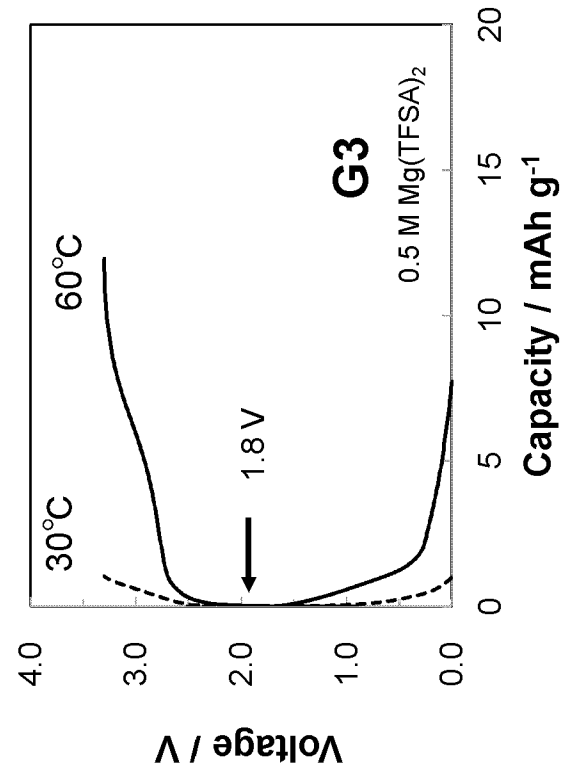

拡大図
析出
休止
溶出
休止
Potential / V vs Mg
Time / min
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
50.0
100.0
150.0
200.0
250.0
300.0

[図5]


EtMgBr/THF
DME
(G1)
G1
G2
G3
G4
SL12
SL11
SL2i3
SL44
SL33
(2:1)
(9:1)
Ewe/V
Ewe/V vs. SCE
<I>/mA

[図6]


G2 + SL12
0.5 M Mg(TFSA)2
60°C
30°C
2.1 V
Voltage / V
Capacity / mAh g-1
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
0
20
40


G3
0.5 M Mg(TFSA)2
60°C
30°C
1.8 V
Voltage / V
Capacity / mAh g-1
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
0
5
10
15
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/007995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0569(2010.01)i, *H01M10/054*(2010.01)i, *H01M10/0568*(2010.01)i

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)
H01M10/0569, H01M10/054, H01M10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-72031 A (Sony Corp.), 21 April 2014 (21.04.2014), claims; paragraphs [0001] to [0011], [0016], [0017], [0037], [0043] & US 2014/0127594 A1 claims; paragraphs [0001] to [0008], [0014], [0015], [0058], [0084] & EP 2713431 A1 & CN 103715455 A & KR 10-2014-0042673 A	1-2,4-5 3
Y	JP 2014-186940 A (Kyoto University), 02 October 2014 (02.10.2014), claims; paragraphs [0001], [0015], [0056], [0067], [0071] (Family: none)	3

☒ 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
"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
22 March 2017 (22.03.17)	04 April 2017 (04.04.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/007995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-213991 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims & US 2004/0137324 A1 claims	1-5
A	JP 2004-265675 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2015-65028 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 09 April 2015 (09.04.2015), claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００７９９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

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））

Int.Cl.　H01M10/0569, H01M10/054, H01M10/0568

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

DWPI (Thomson Innovation)

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
X Y	JP 2014-72031 A（ソニー株式会社）2014.04.21, 特許請求の範囲、段落０００１～００１１、００１６、００１７、００３７、００４３ & US 2014/0127594 A1 特許請求の範囲、段落０００１～０００８、００１４、００１５、００５８、００８４ & EP 2713431 A1 & CN 103715455 A & KR 10-2014-0042673 A	1-2,4-5 3

☑　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
「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矛盾するものではなく、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
２２．０３．２０１７	０４．０４．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３２３９
▲辻▼　弘輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　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 2014-186940 A (国立大学法人京都大学) 2014.10.02, 特許請求の範囲、段落０００１、００１５、００５６、００６７、００７１（ファミリーなし）	3
A	JP 2004-213991 A (三洋電機株式会社) 2004.07.29, 特許請求の範囲 & US 2004/0137324 A1 特許請求の範囲	1-5
A	JP 2004-265675 A (三洋電機株式会社) 2004.09.24, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2015-65028 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2015.04.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5