

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/174087

発行日 令和2年4月2日 (2020. 4. 2)

(43) 国際公開日 平成30年9月27日 (2018. 9. 27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010. 01)	HO 1 M 10/054	5H029
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569	5H050
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 4/134 (2010. 01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

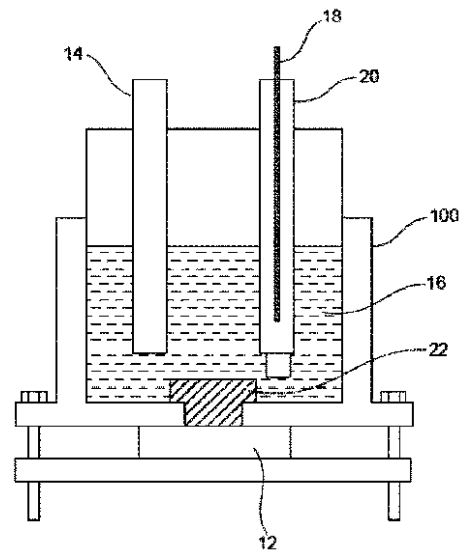
出願番号 特願2019-507705 (P2019-507705)	(71) 出願人 304023318 国立大学法人静岡大学 静岡県静岡市駿河区大谷836
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/011172	(74) 代理人 100079049 弁理士 中島 淳
(22) 国際出願日 平成30年3月20日 (2018. 3. 20)	(74) 代理人 100084995 弁理士 加藤 和詳
(31) 優先権主張番号 特願2017-57318 (P2017-57318)	(74) 代理人 100099025 弁理士 福田 浩志
(32) 優先日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)	(72) 発明者 嵯峨根 史洋 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立 大学法人静岡大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 栴谷 智矢 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立 大学法人静岡大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム二次電池及び無機材料付きマグネシウム二次電池用負極

(57) 【要約】

負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、を備えるマグネシウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、

を備えるマグネシウム二次電池。

【請求項 2】

マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液を更に備える請求項 1 に記載のマグネシウム二次電池。

【化 1】



10

(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基を表し、 n は 1 以上 8 以下の整数を表す。)

【請求項 3】

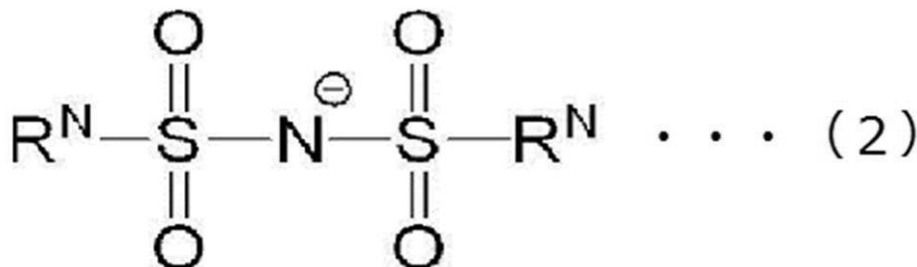
一般式(1)中、 n は 2 以上 4 以下の整数である請求項 2 に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、下記一般式(2)で表されるアニオンを更に含む請求項 2 又は請求項 3 に記載のマグネシウム二次電池。

20

【化 2】



30

(一般式(2)中、 R^N はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 8 以下のハロゲン化アルキル基、又は、炭素数 2 以上 8 以下のハロゲン化アルケニル基を表す。)

【請求項 5】

前記無機材料は、活性アルミナである請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 6】

正極活物質として V_2O_5 、 $MgCo_2O_4$ 、 $MgMnSiO_4$ 、 $MgFeSiO_4$ 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $NiCo_2O_4$ 、 Co_3O_4 、 $ZnCo_2O_4$ 、グラファイト及び活性炭からなる群より選択される少なくとも一つを含む正極を更に備える請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のマグネシウム二次電池。

40

【請求項 7】

前記正極と前記負極との間に位置するセパレータを更に備え、

前記セパレータの表面の少なくとも一部に前記無機材料が配置され、当該無機材料の少なくとも一部が前記負極の表面と接触する請求項 6 に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 8】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有

50

する無機材料と、

を備えるマグネシウム二次電池。

【請求項 9】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、

を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【請求項 10】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、

を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム二次電池及び無機材料付きマグネシウム二次電池用負極に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度（作動電圧と蓄電容量の積）を有することより、携帯電話、スマートフォン等の小型機器、ハイブリッド自動車、電気自動車等の大型デバイスなどの動力源として主要な地位を占めている。

しかしながら、リチウムイオン電池には、使用条件によっては発熱及び発火の危険がある、過充電によりリチウム析出のおそれがある、エネルギー密度が理論値に近づいている、リチウム源、電極等に用いる遷移金属のコストが高い、など課題も多い。

そこで、リチウムの代わりにマグネシウムを用いたマグネシウム二次電池が提案されている。

【0003】

マグネシウム金属は標準電極電位が低く、2価イオンとなるため容量が大きい。このため、エネルギー密度が高く、かつ、大気中で安定な電極材料である。また、マグネシウム資源は地表近くに豊富に存在することから、マグネシウム金属を用いた二次電池は安価な二次電池となることが期待される。

マグネシウム二次電池としては、例えば、マグネシウムカチオンを可逆的に保持および放出する正極と、前記正極とセパレータを介して対向して配置され、負極活物質である金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を含む負極と、電解液とを備えるものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。更に特許文献1では、電解液は、マグネシウムカチオンと、1価のアニオンと、式(I)で表されるポリエーテル化合物（グライム化合物）とを含有する溶液からなることが記載されている。



（式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素基、 n は1～8の整数を示す）

また、非特許文献1には、グライム化合物（対称グリコールジエーテル化合物）と、イオン液体と、マグネシウムカチオンとを含む電解液が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-186940号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Kitada, et.al. "Room Temperature Magnesium Electrodeposition fr

10

20

30

40

50

om Glyme-Coordinated Ammonium Amide Electrolytes” Journal of The Electrochemical Society 162(8) D389-D396 (2015)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1及び非特許文献1に記載のグライム化合物を含む電解液を用いたマグネシウム二次電池は、イオン伝導性、耐酸化性及び化学安定性に優れている。

【0007】

しかしながら、特許文献1及び非特許文献1に記載の電解液を備えるマグネシウム二次電池では、負極反応の過電圧が大きく、特に負極反応の溶解過電圧が大きいという問題がある。

【0008】

本発明の一形態が解決しようとする課題は、負極反応の過電圧が抑制されたマグネシウム二次電池及び無機材料付きマグネシウム二次電池用負極を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触する無機材料と、を備えるマグネシウム二次電池。

<2> マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液を更に備える<1>に記載のマグネシウム二次電池。

【0010】

【化1】



【0011】

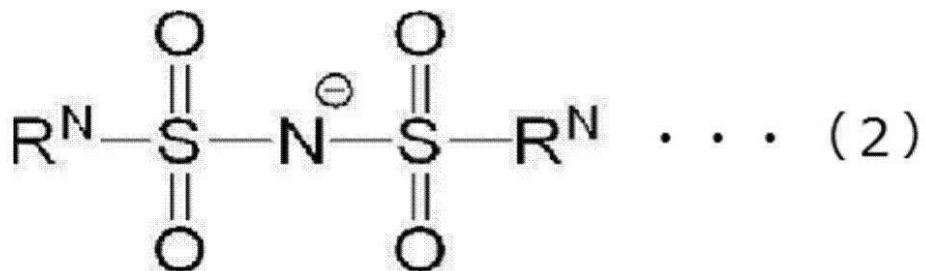
(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

<3> 一般式(1)中、 n は2以上4以下の整数である<2>に記載のマグネシウム二次電池。

<4> 前記電解液は、下記一般式(2)で表されるアニオンを更に含む<2>又は<3>に記載のマグネシウム二次電池。

【0012】

【化2】



【0013】

(一般式(2)中、 R^N はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基、又は、炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基を表す。)

<5> 前記無機材料は、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である<1>~<4>のいずれか1つに記載のマグネシウム二次電池。

<6> 前記無機材料は、活性アルミナである<1>~<4>のいずれか1つに記載のマ

10

20

30

40

50

グネシウム二次電池。

< 7 > 正極活物質として V_2O_5 、 $MgCo_2O_4$ 、 $MgMnSiO_4$ 、 $MgFeSiO_4$ 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $NiCo_2O_4$ 、 Co_3O_4 、 $ZnCo_2O_4$ 、グラファイト及び活性炭からなる群より選択される少なくとも一つを含む正極を更に備える < 1 > ~ < 6 > のいずれか一つに記載のマグネシウム二次電池。

< 8 > 前記正極と前記負極との間に位置するセパレータを更に備え、前記セパレータの表面の少なくとも一部に前記無機材料が配置され、当該無機材料の少なくとも一部が前記負極の表面と接触する < 7 > に記載のマグネシウム二次電池。

< 9 > 負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、を備えるマグネシウム二次電池。

10

【0014】

< 10 > 負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触する無機材料と、を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

< 11 > 負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【発明の効果】

【0015】

本発明の一形態によれば、負極反応の過電圧が抑制されたマグネシウム二次電池及び無機材料付きマグネシウム二次電池用負極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0016】

【図1】実施例1、3～5において使用した電気化学セルを示す概略図である。

【図2】実施例1におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

【図3】実施例1における析出物の電子顕微鏡像である。

【図4】実施例1における析出物のエックス線回折パターンである。

【図5】実施例2において使用した電気化学セル（本発明の一例に係るマグネシウム二次電池）を示す概略図である。

【図6】実施例2における定電流充放電試験の結果である。

【図7】実施例3におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

30

【図8】実施例4におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

【図9】実施例5におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

【図10】比較例1におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

【図11】実施例6における定電流充放電試験の結果である。

【図12】比較例2における定電流充放電試験の結果である。

【図13】実施例7において、粉碎後の酸性活性アルミナ、中性活性アルミナ及び塩基性活性アルミナの粒度分布を示すグラフである。

40

【図14】実施例7におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

【図15】(a)は塩基性活性アルミナのエックス線回折パターンであり、(b)は高温熱処理後の塩基性活性アルミナのエックス線回折パターンである。

【図16】実施例8におけるサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的析出及び溶解の確認結果である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本開示について詳細に説明する。

50

なお、本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

また、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、一般式で表される化合物における基の表記に関して、置換あるいは無置換を記していない場合、上記基が更に置換基を有することが可能な場合には、他に特に規定がない限り、無置換の基のみならず置換基を有する基も包含する。例えば、一般式において、「Rはアルキル基を表す」との記載があれば、「Rは無置換アルキル基又は置換基を有するアルキル基を表す」ことを意味する。なお、置換基としては、特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基などが挙げられる。なお、置換基における炭素数は、アルキル基の炭素数に含めないものとする。

10

本開示において、「マグネシウム二次電池」とは、負極におけるマグネシウム及びマグネシウム合金の少なくとも一方の析出反応と溶解反応により充放電が実現される二次電池をいい、正極における挙動は特に限定されない。そのため、例えば、負極活物質であるマグネシウム及びマグネシウム合金の少なくとも一方を用い、かつ正極活物質である活性炭等を用いたハイブリッドキャパシタも本発明の「マグネシウム二次電池」に包含される。

【0018】

[マグネシウム二次電池]

本開示のマグネシウム二次電池は、負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触する無機材料と、を備える。本開示のマグネシウム二次電池は、更に、マグネシウムカチオンと、後述の一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液、正極等を備えていてもよい。

20

【0019】

本開示のマグネシウム二次電池は、負極の表面と一部が接触する無機材料を備えているため、負極反応の過電圧が抑制され、特に負極反応の溶解過電圧が抑制される。更に、電解液及び正極を備えるマグネシウム二次電池において、無機材料は電解液に不溶であるため、無機材料による正極への悪影響が抑制される。

【0020】

また、本開示のマグネシウム二次電池では、負極反応の溶解過電圧が抑制されるため、放電電圧の低下が抑制され、放電電圧を高めることができる。その結果、充電電圧と放電電圧との差が小さくなり、エネルギー損失を小さくすることができる。

30

例えば、本開示のマグネシウム二次電池では、放電電圧を1.0V以上、好ましくは1.5V以上とすることができる。

【0021】

<負極>

負極は、充放電反応により負極活物質が可逆的に析出及び脱離するものである。負極活物質である金属マグネシウム及びマグネシウム合金の少なくとも一方を含む電極であってもよい。即ち、負極は、負極活物質である金属マグネシウム及びマグネシウム合金の少なくとも一方を含む負極材料を後述する集電体に担持させた電極であってもよく、集電体を備えず、集電機能を兼ねた負極活物質であってもよく、充電反応により負極活物質である金属マグネシウム及びマグネシウム合金の少なくとも一方が析出する集電体であってもよい。

40

マグネシウム合金としては、特に限定されず、例えば、マグネシウムとアルミニウムとの合金、マグネシウムと亜鉛との合金、マグネシウムとマンガンとの合金などが挙げられる。

負極は、集電体に金属マグネシウム又はマグネシウム合金を担持させた電極であってもよく、金属マグネシウム又はマグネシウム合金を電極に適した形状(例えば、板状など)に成形して得られた電極であってもよい。

前記負極材料は、負極活物質を含み、後述する導電助剤及びバインダを更に含有してい

50

てもよい。

【0022】

<無機材料>

無機材料は、負極の表面と少なくとも一部が接触する。無機材料としては、酸化物、窒化物等が挙げられる。より具体的には、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ガリウム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫、酸化ホウ素、酸化チタン等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ガリウム、窒化亜鉛、窒化インジウム、窒化錫、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられる。

無機材料としては、1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0023】

無機材料は、負極反応の過電圧を抑制する点から、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方であることが好ましく、酸化アルミニウムであることがより好ましい。また、無機材料は、負極反応の過電圧を抑制する点から、後述の活性アルミナ及び酸化ケイ素の少なくとも一方であってもよい。

【0024】

無機材料は、負極反応の過電圧を抑制する点から、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料であることが好ましい。このとき、無機材料としては、酸性基を有する酸性の無機材料、塩基性基を有する塩基性の無機材料及び酸性基及び塩基性基を有する中性の無機材料が挙げられる。

なお、酸性の無機材料としては、酸性基及び塩基性を共に有し、酸性基の影響がより大きいものであってもよく、塩基性の無機材料としては、酸性基及び塩基性を共に有し、塩基性基の影響がより大きいものであってもよい。

また、無機材料としては、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する酸化アルミニウムがより好ましい。

【0025】

酸性基としては、具体的には、無機材料である酸化物を MO_x と表記した場合、表面において M^{n+} の部分（ n は正の数を表す）のほか、カルボキシ基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルフィン酸基、等が挙げられる。

【0026】

塩基性基としては、具体的には、無機材料である酸化物を MO_x と表記した場合、表面において $M-OH$ となる部分のほか、アミノ基、アミド基、ヒドラジド基、等が挙げられる。

【0027】

酸性の無機材料のpHは、3.0～5.0が好ましく、3.5～4.5がより好ましい。また、中性の無機材料のpHは、6.0～8.0が好ましく、6.8～7.8がより好ましく、7.0～7.8が更に好ましい。塩基性の無機材料のpHは、8.0超11以下が好ましく、8.5～10.5がより好ましく、8.5～10が更に好ましい。

なお、酸性の無機材料、中性の無機材料及び塩基性の無機材料のpHは、各無機材料を10質量%分散させた水のpH（25℃）を意味する。

【0028】

また、無機材料は、負極反応の過電圧を効率よく抑制する点から、活性アルミナであることが好ましい。活性アルミナは、酸性活性アルミナ（pH 3.0～5.0程度）、中性活性アルミナ（pH 6.0～8.0程度）及び塩基性活性アルミナ（pH 8.0超11以下程度）の少なくともいずれか1種であることがより好ましい。

酸性活性アルミナとしては、前述の酸性基を有する活性アルミナが挙げられ、中性活性アルミナとしては、前述の酸性基及び塩基性基を有する活性アルミナが挙げられ、塩基性活性アルミナとしては、前述の塩基性基を有する活性アルミナが挙げられる。

なお、酸性活性アルミナとしては、酸性基及び塩基性を共に有し、酸性基の影響がより大きいものであってもよく、塩基性活性アルミナとしては、酸性基及び塩基性を共に有し

10

20

30

40

50

、塩基性基の影響がより大きいものであってもよい。

なお、活性アルミナは、多孔質の酸化アルミニウムである。また、活性アルミナは、例えば、酸化アルミニウムの水和物ゲルを300 ~ 500 で脱水することにより製造される。

【0029】

酸性活性アルミナのpHは、3.0 ~ 5.0が好ましく、3.5 ~ 4.5がより好ましい。また、中性活性アルミナのpHは、6.0 ~ 8.0が好ましく、6.8 ~ 7.8がより好ましく、7.0 ~ 7.8が更に好ましい。塩基性活性アルミナのpHは、8.0超11以下が好ましく、8.5 ~ 10.5がより好ましく、8.5 ~ 10が更に好ましい。

なお、酸性活性アルミナ、中性活性アルミナ及び塩基性活性アルミナのpHは、各活性アルミナを10質量%分散させた水のpH(25)を意味する。

【0030】

無機材料は、負極の表面と少なくとも一部が接触していればよく、負極の表面における電解液と接触する部分と接触していることが好ましい。また、無機材料は、マグネシウム二次電池において、電解液が貯留され、かつ正極及び負極が配置される電解液貯留室内に充填される構成であってよい。

【0031】

無機材料は、負極反応の過電圧を抑制する点から、負極の表面における電解液と接触する部分の50%以上と接触していることが好ましく、80%以上と接触していることがより好ましく、90%以上と接触していることが更に好ましい。また、無機材料は、負極の表面における電解液と接触する部分の100%と接触している、すなわち、負極の表面における電解液と接触する部分を覆っていることが特に好ましい。

【0032】

無機材料は、粒子状、膜状であってよい。また、負極反応の過電圧の抑制及び電解液貯留室内への充填性に優れる点から、無機材料は、粒子状であることが好ましい。また、負極反応の過電圧の抑制に優れる点から、膜状の無機材料は多孔質であってよい。

また、無機材料は、負極以外、例えば後述するセパレータの表面の少なくとも一部に無機材料が配置され、この無機材料の少なくとも一部が負極の表面と接触していてもよく、より具体的には、無機材料は、セパレータの表面の少なくとも一部を被覆した状態、又は、セパレータの表面の少なくとも一部に担持された状態にて負極の表面と接触していてもよい。

【0033】

無機材料が粒子状の場合、無機材料の平均粒子径としては、0.001 μm ~ 500 μm であることが好ましく、0.001 μm ~ 200 μm であることがより好ましく、0.001 μm ~ 1 μm であることが更に好ましい。

無機材料の平均粒子径は、レーザー回折法により測定される体積基準の粒度分布において小径側からの累積が50%となる際の粒子径(D50)である。

無機材料は、ボールミル、乳鉢、ジェットミル等を用いて粉碎したものをを用いてもよい。

【0034】

無機材料が酸化アルミニウム、好ましくは活性アルミナである場合、無機材料の平均粒子径としては、1 μm ~ 500 μm であってよく、10 μm ~ 400 μm であってよく、30 μm ~ 300 μm であってよい。また、無機材料が酸化アルミニウム、好ましくは活性アルミナである場合、無機材料の平均粒子径としては、0.001 μm ~ 10 μm であってよく、0.005 μm ~ 1 μm であってよく、0.01 μm ~ 0.5 μm であってよい。

【0035】

無機材料が酸化ケイ素である場合、無機材料の平均粒子径としては、0.001 μm ~ 10 μm であることが好ましく、0.005 μm ~ 1 μm であることがより好ましく、0.01 μm ~ 0.5 μm であることが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

< 正 極 >

正極は、特に限定されず、従来公知の二次電池に用いられる正極を使用してもよい。正極としては、例えば、マグネシウムカチオンを可逆的に保持及び放出する正極活物質を含む正極材料を集電体に担持させた電極であることが好ましい。あるいは、正極は、集電体を備えず、集電機能を兼ねた正極活物質であってもよい。

前記正極材料は、正極活物質を含み、導電助剤及びバインダを更に含有することが好ましい。

【 0 0 3 7 】

正極活物質としては、例えば、マグネシウムカチオンを可逆的に保持及び放出することができる硫化物、マグネシウムカチオンを可逆的に保持及び放出することができる酸化物、マグネシウムカチオンを可逆的に保持及び放出することができる有機化合物などが挙げられる。

10

【 0 0 3 8 】

正極活物質としては、より具体的には、 V_2O_5 、 $MgCo_2O_4$ 、 $MgMnSiO_4$ 、 $MgFeSiO_4$ 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $NiCo_2O_4$ 、 Co_3O_4 、 $ZnCo_2O_4$ 、グラファイト及び活性炭が挙げられる。正極活物質としては、1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【 0 0 3 9 】

〔 集 電 体 〕

20

集電体は、電気化学的に安定な物質からなる集電体であればよい。かかる集電体を構成する物質としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、タングステンなどが挙げられるが、特に限定されない。

【 0 0 4 0 】

〔 導 電 助 剤 〕

導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック、黒鉛、カーボンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。

正極材料中における導電助剤の含有率は、正極活物質の種類、導電助剤の種類などによって異なることから、正極活物質の種類、導電助剤の種類などに応じて適宜決定することが好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

〔 バ イ ン ダ 〕

バインダとしては、特に限定されず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリドなどのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

正極材料中におけるバインダの含有率は、正極活物質の種類、バインダの種類などによって異なることから、正極活物質の種類、バインダの種類などに応じて適宜決定することが好ましい。

【 0 0 4 2 】

< セ パ レ ー タ >

40

本開示のマグネシウム二次電池は、正極と負極との間に位置するセパレータ、好ましくは正極と負極とを分離し電解液を保持するセパレータを備えていてもよい。セパレータを構成する材料としては、特に限定されないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ガラス、セラミックスなどが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

< 電 解 液 >

本開示のマグネシウム二次電池は、マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液を更に備えていてもよい。下記一般式(1)で表される溶媒を含む電解液をマグネシウム二次電池に用いた場合、グリニャール試薬などを含む電解液を

50

用いたマグネシウム二次電池よりも耐酸化性に優れる傾向にある。

【0044】

一方、下記一般式(1)で表される溶媒を含む電解液をマグネシウム二次電池に用いた場合、グリニャール試薬などを含む電解液を用いたマグネシウム二次電池よりも負極反応の過電圧が大きく、特に負極反応の溶解過電圧が大きくなるおそれがある。しかしながら、本開示のマグネシウム二次電池において、前述のように負極の表面と一部が接触する無機材料を備えているため、負極反応の過電圧が抑制される。

【0045】

更に、 $Mg(BH_4)_2$ 、 $MgCl_2$ 等の添加剤を電解液に添加することにより、負極反応の過電圧を抑制する方法も考えられるが、高電位にて電解液の酸化分解が発生しやすくなり、耐酸化性が低下してしまうという問題がある。本開示のマグネシウム二次電池では、電解液に前述の添加剤を添加せずとも、負極反応の過電圧の抑制と、耐酸化性の低下の抑制との両立を図ることができる。

10

【0046】

電解液におけるマグネシウムの電気化学的析出及び溶解の点から、マグネシウムカチオンの電解液の全量に対するモル濃度 $A \text{ mol/L}$ は、 $0.1 \text{ mol/L} \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.3 \text{ mol/L} \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であることがより好ましい。

マグネシウムカチオンの電解液の全量に対するモル濃度 $A \text{ mol/L}$ は、密度測定及び水酸化ナトリウム水溶液中で沈殿する、水酸化マグネシウムの質量により測定される。

20

【0047】

マグネシウムカチオンは、例えば、マグネシウム塩を、下記一般式(1)で表される溶媒、又は、下記一般式(1)で表される溶媒とその他の溶媒との混合液に添加することにより、電解液中に添加される。

マグネシウム塩としては、特に制限されず、無機塩であっても有機塩であってもよく、マグネシウムの電気化学的析出及び溶解の観点から、有機塩であることが好ましい。

【0048】

マグネシウムの無機塩としては、 $Mg(PF_6)_2$ 、 $Mg(BF_4)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(AsF_6)_2$ 等が挙げられる。

【0049】

マグネシウムの有機塩としては、クエン酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、下記一般式(2)で表されるアニオンとの塩が挙げられ、解離性及び耐酸化性の観点から、下記一般式(2)で表されるスルホニウムアミドアニオンとの塩が好ましい。

30

下記一般式(2)で表されるスルホニウムアミドアニオンとの塩を用いることにより、イオン伝導性に優れ、かつ、耐酸化性に優れた電解液が得られる。

【0050】

電解液は、前述のように、マグネシウムカチオンとともに下記一般式(1)で表される溶媒を含んでいてもよい。

【0051】

【化3】

40



【0052】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。

【0053】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上8以下の炭化水素基であることが好ましい。

【0054】

50

炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 2 以上 12 以下のアルケニル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基、炭素数 7 以上 12 以下のアラルキル基などが挙げられる。

【0055】

炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の脂環式アルキル基などが挙げられる。中でも、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

10

【0056】

炭素数 2 以上 12 以下のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

【0057】

炭素数 6 以上 12 以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0058】

炭素数 7 以上 12 以下のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

20

【0059】

一般式 (I) で表される化合物としては、マグネシウムの析出溶解反応を効率よく行う点から、対称グリコールジエーテルであることが好ましく、また、一般式 (1) 中、n は、2 以上 4 以下の整数であることが好ましく、2 又は 3 であることがより好ましい。具体的には、一般式 (I) で表される化合物としては、グライム、ジグライム、トリグライム及びテトラグライムの少なくとも 1 種であることがより好ましく、ジグライム、トリグライム及びテトラグライムの少なくとも 1 種であることが更に好ましい。

一般式 (I) で表される化合物としては、高温環境下での取り扱いの容易性を確保するとともに、充放電反応を効率よく行い、電圧のロスを抑制する点から、ジグライム、トリグライム及びテトラグライムの少なくとも 1 種が好ましく、ジグライム及びトリグライムの少なくとも 1 種がより好ましい。

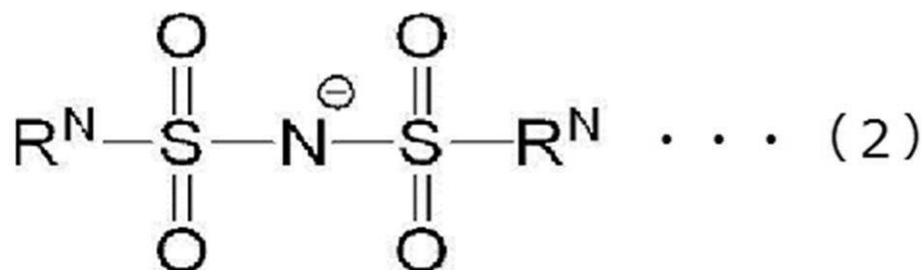
30

【0060】

電解液は、前述のように、イオン伝導性及び耐酸化性の点から、下記一般式 (2) で表されるアニオンを更に含むことが好ましい。

【0061】

【化 4】



40

【0062】

一般式 (2) 中、R^N はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 8 以下のハロゲン化アルキル基、又は、炭素数 2 以上 8 以下のハロゲン化アルケニル基を表す。

【0063】

一般式 (2) 中、R^N におけるハロゲン原子としては、特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。これらのハロゲン原子の中でも、適

50

切な電気陰性度を確保する観点から、フッ素原子が好ましい。

【0064】

一般式(2)中、 R^N における炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基の炭素数は、1以上であり、取り扱いが容易な溶解度、粘性及び融点を確保する観点から、8以下である。

炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基などの炭素数1以上8以下のフルオロアルキル基；パークロロメチル基、パークロロエチル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘプチル基、パークロロオクチル基などの炭素数1以上8以下のクロロアルキル基；

パープロモメチル基、パープロモエチル基、パープロモプロピル基、パープロモブチル基、パープロモペンチル基、パープロモヘプチル基、パープロモオクチル基などの炭素数1以上8以下のプロモアルキル基；パーヨードメチル基、パーヨードエチル基、パーヨードプロピル基、パーヨードブチル基、パーヨードペンチル基、パーヨードヘプチル基、パーヨードオクチル基などの炭素数1以上8以下のヨードアルキル基などが挙げられる。

これらの炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基のなかでは、取り扱いが容易な溶解度、粘性及び融点を確保する観点から、炭素数1以上8以下のパーフルオロアルキル基が好ましく、パーフルオロメチル基がより好ましい。

【0065】

一般式(2)中、 R^N における炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基の炭素数は、2以上であり、取り扱いが容易な溶解度、粘性及び融点を確保する観点から、8以下である。

炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、パーフルオロビニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基、パーフルオロペンテニル基などの炭素数2以上8以下のフルオロアルケニル基などが挙げられる。

これらの炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基のなかでは、取り扱いが容易な溶解度、粘性及び融点を確保する観点から、炭素数2以上8以下のフルオロアルケニル基が好ましく、フルオロアリル基がより好ましい。

【0066】

一般式(2)で表されるスルホニルアミドアニオンの具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン、フルオロスルホニル(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

一般式(2)で表されるスルホニルアミドアニオンのなかでは、取り扱いが容易な溶解度を確保する観点から、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン及びビス(フルオロスルホニル)アミドアニオンが好ましい。

【0067】

電解液は、前述の一般式(1)で表される溶媒以外のその他の溶媒を更に含んでもよい。その他の溶媒としては、特に限定されず、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン等が挙げられる。

更に、その他の溶媒としては、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0068】

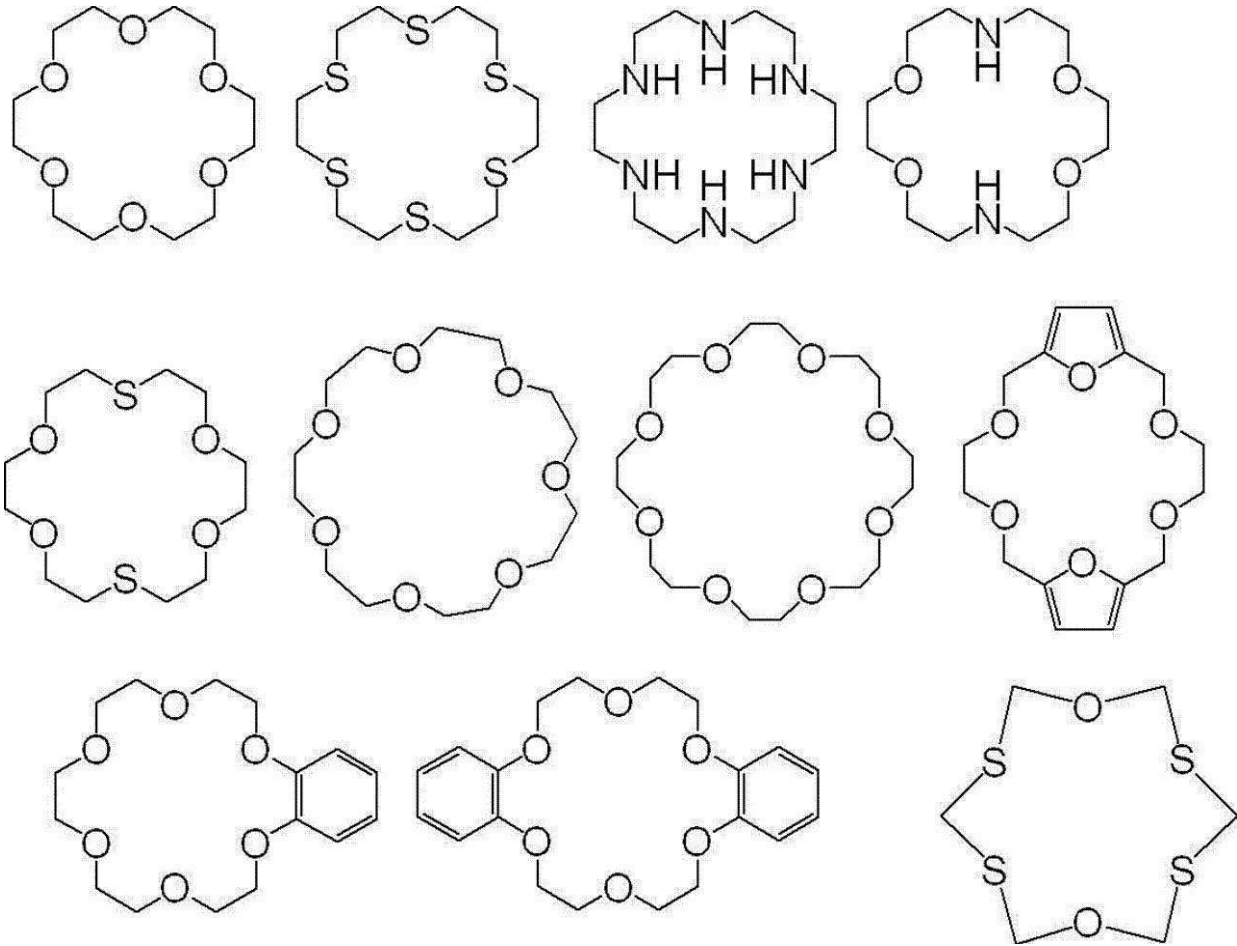
10

20

30

40

【化5】



10

20

【0069】

〔無機材料付きマグネシウム二次電池用負極〕

本開示の無機材料付きマグネシウム二次電池用負極は、負極と、前記負極の表面と少なくとも一部が接触する無機材料と、を備える。この無機材料付きマグネシウム二次電池用負極をマグネシウム二次電池に用いることにより、負極反応の過電圧を抑制することができる。

30

なお、無機材料付きマグネシウム二次電池用負極における負極及び無機材料は、前述のマグネシウム二次電池における負極及び無機材料と同様であるため、その説明を省略する。

【実施例】

【0070】

以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1、3～5及び比較例1では、サイクリックボルタンメトリーにより、マグネシウム二次電池における負極反応の挙動を検討した。

40

【0071】

〔実施例1〕

<電解液の調製>

露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で、 $Mg(TFSA)_2$ ($Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$) と、ジグライム (一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はメチル基、かつ n は 2) とを $Mg(TFSA)_2$ が 0.5 mol/L となるよう混合し、電解液を調製した。

【0072】

<電気化学的析出及び溶解の確認>

〔電気化学セルの構築〕

50

図 1 に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

図 1 は実施例 1 において使用した電気化学セル 100 の概略図であり、対極 14 と参照極 20 とを電解液を貯留する貯留室内に配置し、貯留室の底部の開口部から表面が露出するように作用極 12 を配置した。更に、貯留室内を電解液 16 で満たし、貯留室の底部の開口部に作用極 12 の表面と接触するように無機材料 22 を配置した。

参照極 20 は、ガラス管中にて溶液に浸された銀線 18 を有している。

本実施例において用いた、各構成の詳細は下記の通りである。

- ・作用極：鏡面研磨した白金板
- ・対極：研磨したマグネシウム板
- ・参照極：0.01 mol/L の硝酸銀及び 0.1 mol/L の $Mg(TFSA)_2$ を含んだトリグリム溶液に浸した銀線。参照極の溶液が電解液と混ざり合うのを避けるため、先端に多孔質ガラスを設置したガラス管を用いた。
- ・電解液：上記のようにして調製した電解液
- ・無機材料：酸性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム 90 活性型酸性）、前処理として 250 °C にて 12 時間真空乾燥したもの

【0073】

〔電気化学測定〕

電気化学測定装置として、北斗電工社製 HSV-110 を使用して、サイクリックボルタンメトリーを、走査範囲 -4 V ~ 0 V（参照極に対して）の範囲で還元方向から行った。走査速度は 5 mV/s とした。

測定はアルゴン雰囲気に満たされた密閉容器を用いて行い、室温で行った。

結果を図 2 に示す。

【0074】

〔析出物の確認〕

サイクリックボルタンメトリーの後、-4 V（参照極に対して）で電位保持を 3 時間行い、作用極上に堆積物の有無を目視で確認した。

堆積物が認められた場合は、それをエックス線回折測定及び走査型電子顕微鏡観察によって同定を行った。

エックス線回折測定は、エックス線回折装置 リガク社製 Ultima IV を用いて大気中で測定した。試料は作用極（Pt）板ごと測定した。

走査型電子顕微鏡観察は、走査型電子顕微鏡装置 日本電子社製 JCM-6000 を用いて行った。

また、日本電子社製 JCM-6000 を用いたエネルギー分散型 X 線分析（EDX）により、元素分析を行った。

結果を図 3、4 及び表 1 に示す。

【0075】

10

20

30

【表 1】

元素	質量%	原子数%
C	0.1	0.2
N	0.6	1.0
O	11.5	16.5
F	0.2	0.3
Mg	81.1	76.6
Al	6.1	5.2
S	0.4	0.3
合計	100.0	100.0

10

20

【0076】

図2に示す結果から、作用極12の表面と接触するように無機材料22を配置した実施例1においては、マグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。また、溶解過電圧が0.2V程度であった。

また、図4に示すエックス線回折パターン及び表1に示す元素分析の結果により、析出物は金属マグネシウムを含むことがわかる。

【0077】

[比較例1]

実施例1と同様にして電解液の調製を行った。

次に、無機材料22を配置していない点以外は実施例1と同様にして電気化学セルを構築し、実施例1と同様の条件で電気化学的析出及び溶解の確認を行った。

結果を図10に示す。

【0078】

図10に示す結果から、無機材料22を配置していない比較例1においてもマグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。しかしながら、溶解過電圧が1.0V程度であり、実施例1と比較して非常に大きい値であった。

【0079】

実施例1及び比較例1の結果から、マグネシウムの析出及び溶解を繰り返す作用極の表面と接触するように無機材料を配置することにより、作用極反応の過電圧、特に作用極反応の溶解過電圧が抑制できることが示された。この結果から、マグネシウム二次電池において、マグネシウムの析出及び溶解を繰り返す負極の表面と接触するように無機材料を配置することにより、負極反応の過電圧、特に負極反応の溶解過電圧が抑制できることが推測される。

【0080】

また、比較例1においては、一周目のクーロン効率(放電時の電流×時間/充電時の電流×時間)が2%である一方、実施例1においては、一周目のクーロン効率が33%であり、大きく改善された。

30

40

50

【 0 0 8 1 】

[実施例 2]

実施例 1 と同様にして電解液の調製を行った。

【 0 0 8 2 】

[電気化学セルの構築]

図 5 に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点 - 8 0 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

図 5 は実施例 2 において使用した電気化学セル 2 0 0 の概略図であり、作用極（正極）1 2 と対極（負極）1 4 の間に電解液 1 6 が満たされており、参照極 2 0 が電解液 1 6 中に配置されている。

10

参照極 2 0 は、ガラス管中に溶液に浸された銀線 1 8 を有している。

更に、貯留室内全体に電解液 1 6 が貯留されているとともに、無機材料 2 2 が充填されており、無機材料 2 2 が対極 1 4 の表面と接触するように配置された状態となっている。

本実施例において用いた、各構成の詳細は下記の通りである。

- ・作用極（正極）：A 1 集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極
- ・対極（負極）：A 1 集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極
- ・参照極：0 . 0 1 m o l / L の硝酸銀及び 0 . 1 m o l / L の M g (T F S A) ₂ を含んだトリグライム溶液に浸した銀線。参照極の溶液が電解液と混ざり合うのを避けるため、先端に多孔質ガラスを設置したガラス管を用いた。
- ・電解液：上記のようにして調製した電解液
- ・無機材料：酸性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム 9 0 活性型酸性）、前処理として 2 5 0 ℃ にて 1 2 時間真空乾燥したもの

20

【 0 0 8 3 】

前述のように構築した電気化学セル及び北斗電工社製 H S V - 1 1 0 を使用して、サイクリックボルタンメトリーを、走査範囲 - 4 V ~ 0 V（参照極に対して）の範囲で還元方向から行い、マグネシウムの析出及び溶解を繰り返した。走査速度は 5 m V / s とした。

【 0 0 8 4 】

次に、作用極（正極）1 2 を A 1 集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極から V ₂ O ₅ : アセチレンブラック : ポリビニリデンフルオライド = 8 0 : 1 0 : 1 0（質量比）が A 1 集電体に塗布された電極に取り替え、電気化学セル（本発明の一例に係るマグネシウム二次電池）を構築した。この操作は、露点 - 8 0 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

30

【 0 0 8 5 】

[定電流充放電試験]

次に、北斗電工社製 H J - S D 8 を用いて定電流充放電試験を、電流値 1 μ A、カットオフ電圧 1 . 5 V ~ 3 . 3 V で行った。この試験は、露点 - 8 0 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で室温にて行った。

結果を図 6 に示す。

【 0 0 8 6 】

40

図 6 に示すように、1 ~ 2 0 サイクルにて充放電を安定して行うことが可能であった。また、二次電池としては、放電電圧が高く、かつ充電電圧が低いことが好ましく、また、過電圧が大きいほど充電電圧と放電電圧との差が大きくなり、エネルギー損失が大きくなる。そのため、過電圧を小さくしてエネルギーの無駄を削減することが好ましい。

ここで、図 6 に示すように実施例 2 における電気化学セルでは、放電電圧が 1 . 5 V 超である。一方、例えば、非特許文献（Niya Sa, et.al. “Structural Evolution of Reversible Mg Insertion into a Bilayer Structure of V₂O₅ · nH₂O Xerogel Material” Chem. Mater., 2016, 28 (9), pp 2962-2969）の Figure 1(a) では、放電電圧が 1 . 0 V 以下である。

したがって、実施例 2 では、無機材料 2 2 が作用極 1 2 の表面と接触するように配置さ

50

れた状態となっているため、過電圧が抑制されており、その結果、放電電圧が1.5V超と高い値となっている。

【0087】

[実施例3]

実施例1と同様にして電解液の調製を行った。

【0088】

<電気化学的析出及び溶解の確認>

[電気化学セルの構築]

図1に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点-80以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

本実施例において用いた、各構成の詳細は下記の通りである。なお、本実施例では、無機材料として、酸性活性アルミナ、中性活性アルミナ及び塩基性活性アルミナをそれぞれ単独で用い、アルミナの種類による影響を確認した。

- ・作用極：鏡面研磨した白金板
- ・対極：研磨したマグネシウム板
- ・参照極：0.01mol/Lの硝酸銀及び0.1mol/LのMg(TFSA)₂を含んだトリグライム溶液に浸した銀線。参照極の溶液が電解液と混ざり合うのを避けるため、先端に多孔質ガラスを設置したガラス管を用いた。
- ・電解液：上記のようにして調製した電解液
- ・無機材料：酸性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム90活性型酸性）、中性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム90活性型中性）及び塩基性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム90活性型塩基性）、それぞれ前処理として250にて12時間真空乾燥したもの

【0089】

[電気化学測定]

電気化学測定装置として、北斗電工社製HSV-110を使用して、サイクリックボルタンメトリーを、走査範囲-4V~0V（参照極に対して）の範囲で還元方向から行った。走査速度は5mV/sとした。

測定はアルゴン雰囲気に満たされた密閉容器を用いて行い、室温で行った。

結果を図7に示す。

【0090】

[析出物の確認]

サイクリックボルタンメトリーの後、-4V（参照極に対して）で電位保持を3時間行い、作用極上に堆積物の有無を目視で確認した。

堆積物が認められたため、日本電子社製JCM-6000を用いたエネルギー分散型X線分析(EDX)により元素分析を行った。

結果を表2に示す。

【0091】

10

20

30

【表 2】

酸性アルミナ 原子数%		中性アルミナ 原子数%		塩基性アルミナ 原子数%	
C	0.60	C	0.22	C	0.58
N		N	0.57	N	
O	33.3	O	13.65	O	39.6
F	5.7	F	1.65	F	4.17
Mg	55.7	Mg	83.44	Mg	43.4
Al	0.4	Al		Al	5.68
S	0.8	S	0.47	S	1.04
Pt	3.5	Pt		Pt	5.54

10

【0092】

図7に示す結果から、実施例3においては、アルミナの種類に関係なくマグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。また、表2に示す元素分析の結果により、析出物は金属マグネシウムを含むことがわかる。また、塩基性活性を用いたアルミナ実施例3では、一周目及び五周目のクーロン効率は、それぞれ45.9%及び24.7%であった。

20

【0093】

[実施例4]

実施例1と同様にして電解液の調製を行った。

【0094】

<電気化学的析出及び溶解の確認>

[電気化学セルの構築]

図1に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点-80以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

本実施例において用いた、各構成の詳細は下記の通りである。なお、本実施例では、無機材料として、シリカ(酸化ケイ素)を用いた。

30

- ・作用極：鏡面研磨した白金板
- ・対極：研磨したマグネシウム板
- ・参照極：0.01 mol/Lの硝酸銀及び0.1 mol/LのMg(TFSA)₂を含んだトリグライム溶液に浸した銀線。参照極の溶液が電解液と混ざり合うのを避けるため、先端に多孔質ガラスを設置したガラス管を用いた。
- ・電解液：上記のようにして調製した電解液
- ・無機材料：シリカ(アルドリッチ社製、品名 Silica nanopowder、粒子径12 nm)、それぞれ前処理として250℃にて12時間真空乾燥したもの

【0095】

[電気化学測定]

電気化学測定装置として、北斗電工社製 HSV-110を使用して、サイクリックボルタンメトリーを、走査範囲-4V~0V(参照極に対して)の範囲で還元方向から行った。走査速度は5 mV/sとした。

40

測定はアルゴン雰囲気中に満たされた密閉容器を用いて行い、室温で行った。

結果を図8に示す。

【0096】

図8に示す結果から、実施例4において、マグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。また、比較例1よりも過電圧が減少していることが確認された。

【0097】

[実施例5]

50

< 電解液の調製 >

露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で、 $Mg(TFS A)_2$ ($Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$) と、トリグライム (一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はメチル基、かつ n は 3) とを $Mg(TFS A)_2$ が 0.5 mol/L となるよう混合し、電解液を調製した。

【0098】

< 電気化学的析出及び溶解の確認 >

図 1 に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

実施例 1 において使用した電解液を本実施例にて調製した電解液に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして電気化学的析出及び溶解の確認をサイクリックボルタンメトリーにより行った。

10

結果を図 9 に示す。

【0099】

図 9 に示す結果から、実施例 5 において、マグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。また、比較例 1 よりも過電圧が減少していることが確認された。

【0100】

〔実施例 6〕

実施例 1 と同様にして電解液の調製を行った。

【0101】

20

〔電気化学セルの構築〕

実施例 2 と同様、図 5 に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

本実施例において用いた、各構成の詳細は下記の通りである。

- ・作用極 (正極) : ステンレス集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極
- ・対極 (負極) : ステンレス集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極
- ・参照極 : 0.01 mol/L の硝酸銀及び 0.1 mol/L の $Mg(TFS A)_2$ を含んだトリグライム溶液に浸した銀線。参照極の溶液が電解液と混ざり合うのを避けるため、先端に多孔質ガラスを設置したガラス管を用いた。
- ・電解液 : 上記のようにして調製した電解液
- ・無機材料 : 酸性活性アルミナ (メルク社製、品名 酸化アルミニウム 90 活性型酸性) 、前処理として 250°C にて 12 時間真空乾燥したもの

30

【0102】

前述のように構築した電気化学セル及び北斗電工社製 HSV-110 を使用して、サイクリックボルタンメトリーを、走査範囲 - 4 V ~ 0 V (参照極に対して) の範囲で還元方向から行い、マグネシウムの析出及び溶解を繰り返した。走査速度は 5 mV/s とした。

【0103】

次に、作用極 (正極) をステンレス集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極から $MgCO_2O_4$: アセチレンブラック : ポリビニリデンフルオライド = 80 : 10 : 10 (質量比) がタングステン集電体に塗布された電極に取り替え、電気化学セル (本発明の一例に係るマグネシウム二次電池) を構築した。この操作は、露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

40

【0104】

〔定電流充放電試験〕

次に、北斗電工社製 HJ-SD8 を用いて定電流充放電試験を、 100°C 、電流値 5.2 mA (活物質 1 g 当たり)、カットオフ電圧 $1.0 \text{ V} \sim 3.5 \text{ V}$ で行った。この試験は、露点 - 80 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で電気化学セルを構築し、次いで密閉容器内に電気化学セルを移し、そして、アルゴン雰囲気を保ったまま大気中に設置された恒温槽に移して行った。

50

結果を図 1 1 に示す。

【 0 1 0 5 】

図 1 1 に示すように、1 サイクル目にて充放電を安定して行うことが可能であった。また、図 1 1 の結果から、本実施例のマグネシウム二次電池では、Mg の理論容量を 2 2 0 5 m A h / g、Mg C o ₂ O ₄ の理論容量を 2 6 0 m A h / g 及び作動電圧を 2 . 2 V としたとき、エネルギー密度 (理論値) は、5 1 1 m W · h / g であった。リチウムイオン二次電池では、黒鉛の理論容量を 3 7 2 m A h / g、コバルト酸リチウムの理論容量を 1 4 0 m A h / g 及び作動電圧を 3 . 6 V としたとき、エネルギー密度 (理論値) は、3 6 7 m W · h / g である。そのため、本実施例のマグネシウム二次電池のエネルギー密度 (理論値) は、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度 (理論値) の約 1 . 5 倍である。

10

【 0 1 0 6 】

[比較例 2]

実施例 1 と同様にして電解液の調製を行った。

次に、無機材料を配置していない点以外は実施例 6 と同様にして電気化学セルを構築し、実施例 6 と同様の条件で電気化学的析出及び溶解の確認を行った。

【 0 1 0 7 】

次に、作用極 (正極) をステンレス集電体に研磨したマグネシウム板を担持させた電極から Mg C o ₂ O ₄ : アセチレンブラック : ポリビニリデンフルオライド = 8 0 : 1 0 : 1 0 (質量比) がタングステン集電体に塗布された電極に取り替え、実施例 6 と同様の方法及び条件にて電気化学セル (比較例に係るマグネシウム二次電池) を構築し、かつ、定電流充放電試験を行った。

20

結果を図 1 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

図 1 2 に示すように、放電時は負極反応の過電圧が大きく、すぐに電圧下限に達した。また、放電反応がほとんど起こらなかったため、その後の充電反応も起こらず、2 サイクル目の充放電ができなかった。

【 0 1 0 9 】

前述の実施例 6 及び比較例 2 の結果より、無機材料を負極の表面と接触させることにより、負極反応の過電圧を低減することができ、電気化学セルの充放電への影響が非常に大きいことが示された。

30

【 0 1 1 0 】

[実施例 7]

実施例 1 と同様にして電解液の調製を行った。

【 0 1 1 1 】

< 電気化学的析出及び溶解の確認 >

[電気化学セルの構築]

図 1 に記載の電気化学セルを構築した。セルの構築は露点 - 8 0 以下のアルゴン雰囲気中に保たれたグローブボックス内で行った。

本実施例において用いた、各構成の詳細は下記の通りである。なお、本実施例では、無機材料として、酸性活性アルミナ、中性活性アルミナ及び塩基性活性アルミナを、それぞれ粉碎したものを単独で用い、アルミナの種類による影響を確認した。粉碎後の酸性活性アルミナ、中性活性アルミナ及び塩基性活性アルミナの粒度分布を図 1 3 に示す。また、図 1 3 に示すように、粉碎後にて、酸性活性アルミナ、中性活性アルミナ及び塩基性活性アルミナのメジアン径 (D 5 0、体積平均粒子径) は、それぞれ 1 . 4 2 μ m、0 . 9 5 μ m 及び 1 . 7 4 μ m であった。

40

・作用極：鏡面研磨した白金板

・対極：研磨したマグネシウム板

・参照極：0 . 0 1 m o l / L の硝酸銀及び 0 . 1 m o l / L の M g (T F S A) ₂ を含んだトリグリム溶液に浸した銀線。参照極の溶液が電解液と混ざり合うのを避けるため

50

、先端に多孔質ガラスを設置したガラス管を用いた。

・電解液：上記のようにして調製した電解液

・無機材料：酸性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム 90 活性型酸性）、中性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム 90 活性型中性）及び塩基性活性アルミナ（メルク社製、品名 酸化アルミニウム 90 活性型塩基性）、それぞれ前処理として 250 にて 12 時間真空乾燥した後に、メタノールを分散媒として 1 mm のジルコニアビーズを用いて遊星型ボールミルで、200 rpm（回転/分）、400 rpm、600 rpm 及び 800 rpm の順でそれぞれ 2 分間の攪拌を 30 回繰り返して行うことにより粉碎したもの

【0112】

〔電気化学測定〕

電気化学測定装置として、北斗電工社製 HSV-110 を使用して、サイクリックボルタンメトリーを、走査範囲 -4 V ~ 0 V（参照極に対して）の範囲で還元方向から行った。走査速度は 5 mV / s とした。

測定はアルゴン雰囲気満たされた密閉容器を用いて行い、室温で行った。

結果を図 14 に示す。

【0113】

図 14 に示す結果から、実施例 7 においては、アルミナの種類に関係なくマグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。また、一周目、五周目及び十周目のクーロン効率（放電時の電流 × 時間 / 充電時の電流 × 時間）の結果を表 3 に示す。

【0114】

【表 3】

		酸性活性アルミナ	中性活性アルミナ	塩基性活性アルミナ
クーロン効率 (%)	一周目	6.2	30.1	53.5
	五周目	17.1	41.9	65.6
	十周目	19.1	44.2	57.9

【0115】

図 14 及び表 3 に示すように、塩基性活性アルミナを用いた実施例 7 にて負極反応の過電圧をより好適に低減することができ、かつクーロン効率に優れていた。更に、実施例 3 と比較すると、実施例 7 にて活性アルミナの粒子径をより小さくすることにより、負極反応の過電圧をより好適に低減することができ、かつクーロン効率に優れていた。

【0116】

〔実施例 8〕

無機材料として実施例 3 で用いた塩基性活性アルミナを 1200 にて 12 時間真空乾燥したものを除いた以外は、実施例 7 と同様の実験を行った。このとき、塩基性活性アルミナについて高温熱処理の前後における結晶構造の変化を、エックス線回折法により分析した。結果を図 15 に示す。図 15 において、(a) は、高温熱処理前の塩基性活性アルミナにおけるエックス線回折パターンであり、(b) は、高温熱処理後の塩基性活性アルミナにおけるエックス線回折パターンである。図 15 から、塩基性活性アルミナの結晶構造が高温熱処理により 型（図 15 の (a)）から 型（図 15 の (b)）に変化していることがわかる。また、高温熱処理後の塩基性活性アルミナの pH を、高温熱処理後の塩基性活性アルミナを 10 質量% 分散させた水の pH（25）を pH 試験紙（pH 1 ~ 14）を用いて測定したところ、pH は約 9 であった。この結果から、高温熱処理後の塩基性活性アルミナ中に塩基性基が残存していることを確認した。

【0117】

次に、実施例 7 と同様の条件で行った電気化学測定の結果を図 16 に示す。図 16 に示す結果から、実施例 8 においては、アルミナの種類に関係なくマグネシウムの析出及び溶解が繰り返されることがわかる。

【0118】

10

20

30

40

50

2017年3月23日に出願された日本国特許出願2017-057318の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

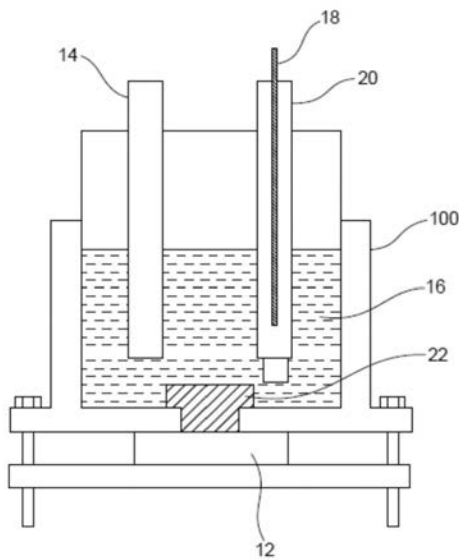
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

【符号の説明】

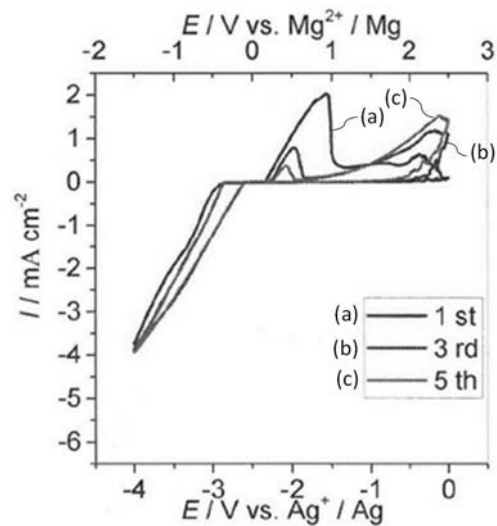
【0119】

- 12 作用極
- 14 対極
- 16 電解液
- 18 銀線
- 20 参照極
- 22 無機材料
- 100 電気化学セル
- 200 電気化学セル（本発明の一例に係るマグネシウム二次電池）

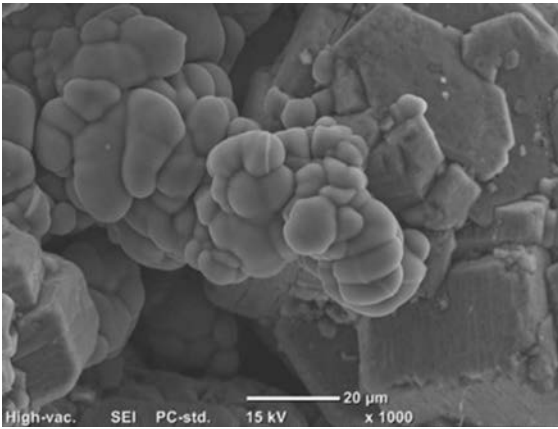
【図1】



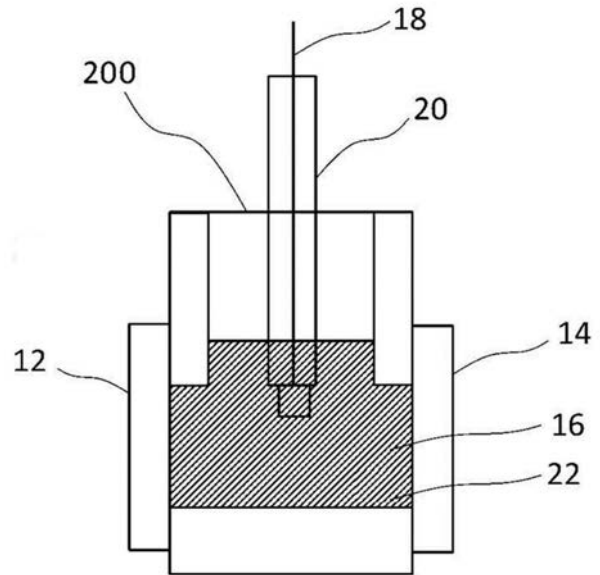
【図2】



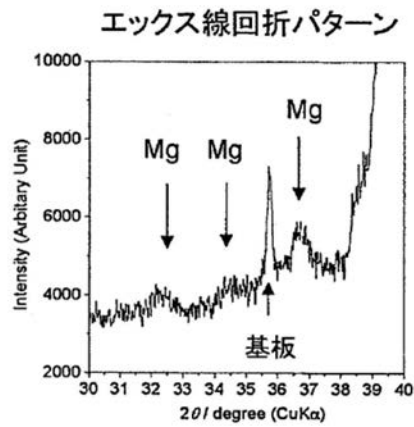
【 図 3 】



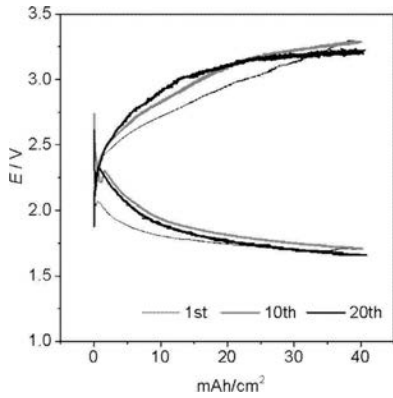
【 図 5 】



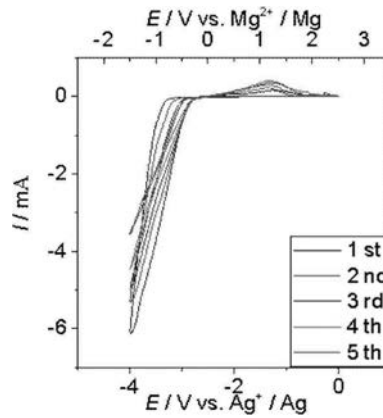
【 図 4 】



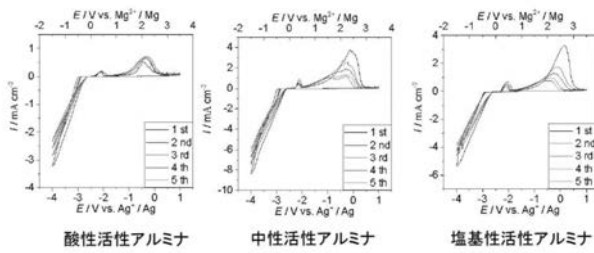
【 図 6 】



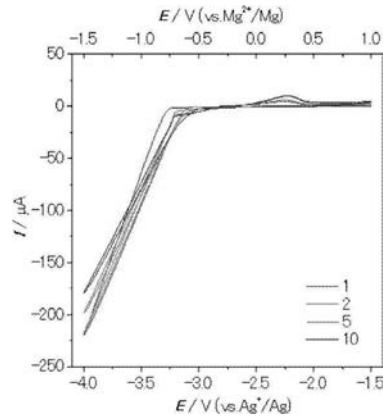
【 図 8 】



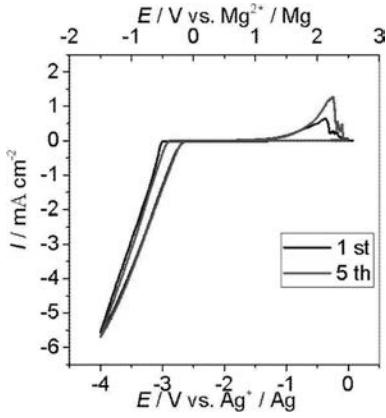
【 図 7 】



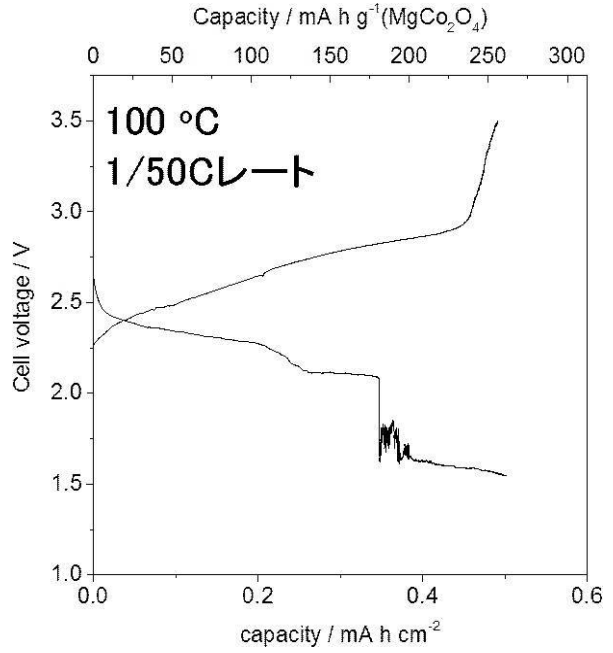
【 図 9 】



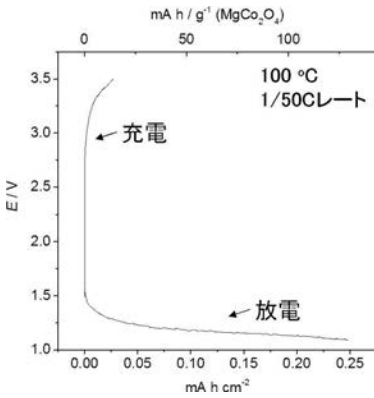
【 図 1 0 】



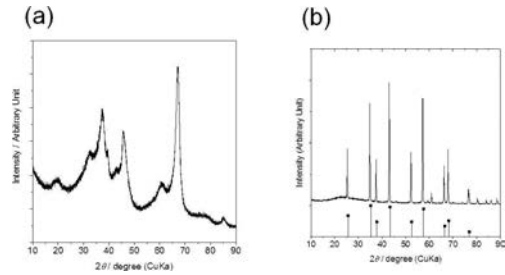
【 図 1 1 】



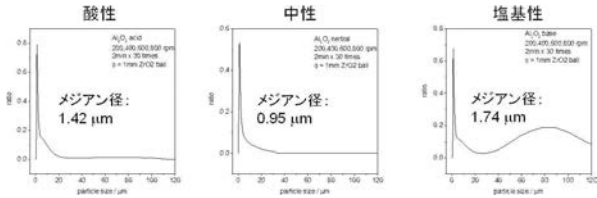
【 図 1 2 】



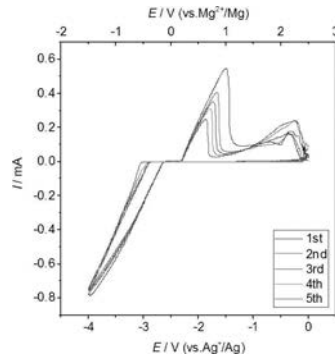
【 図 1 5 】



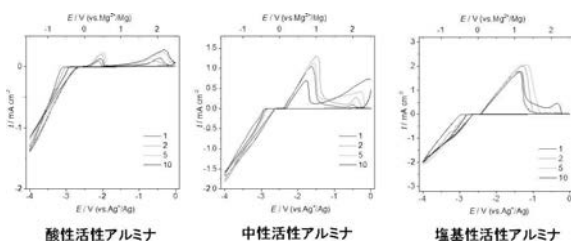
【 図 1 3 】



【 図 1 6 】



【 図 1 4 】



【手続補正書】

【提出日】平成30年8月8日(2018.8.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、

マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液と、

を備えるマグネシウム二次電池。

【化1】



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

【請求項2】

(削除)

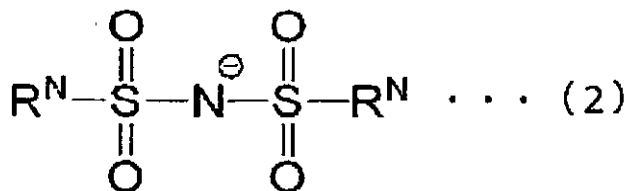
【請求項3】

一般式(1)中、 n は2以上4以下の整数である請求項1に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項4】

前記電解液は、下記一般式(2)で表されるアニオンを更に含む請求項1又は請求項3に記載のマグネシウム二次電池。

【化2】



(一般式(2)中、 R^N はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基、又は、炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基を表す。)

【請求項5】

前記無機材料は、活性アルミナである請求項1、請求項3及び請求項4のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項6】

正極活物質として V_2O_5 、 $MgCo_2O_4$ 、 $MgMnSiO_4$ 、 $MgFeSiO_4$ 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $NiCo_2O_4$ 、 Co_3O_4 、 $ZnCo_2O_4$ 、グラファイト及び活性炭からなる群より選択される少なくとも一つを含む正極を更に備える請求項1及び請求項3～請求項5のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項7】

前記正極と前記負極との間に位置するセパレータを更に備え、

前記セパレータの表面の少なくとも一部に前記無機材料が配置され、当該無機材料の少なくとも一部が前記負極の表面と接触する請求項6に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 8】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、

を備えるマグネシウム二次電池。

【請求項 9】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、

を備え、

マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液と用いる無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【化 3】



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

【請求項 10】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、

を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【手続補正書】

【提出日】平成30年12月13日(2018.12.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触する活性アルミナ及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、

マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液と、

を備えるマグネシウム二次電池。

【化 1】



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

【請求項 2】

(削除)

【請求項 3】

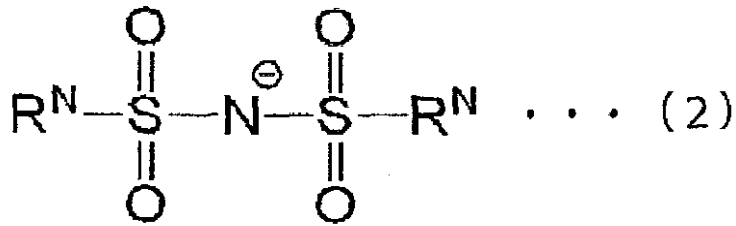
一般式(1)中、 n は2以上4以下の整数である請求項1に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、下記一般式(2)で表されるアニオンを更に含む請求項1又は請求項3

に記載のマグネシウム二次電池。

【化2】



(一般式(2)中、 R^{N} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基、又は、炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基を表す。)

【請求項5】

(削除)

【請求項6】

正極活物質として V_2O_5 、 MgCo_2O_4 、 MgMnSiO_4 、 MgFeSiO_4 、 MnO_2 、 MoO_3 、 NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、 ZnCo_2O_4 、グラファイト及び活性炭からなる群より選択される少なくとも一つを含む正極を更に備える請求項1、請求項3及び請求項4のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項7】

前記正極と前記負極との間に位置するセパレータを更に備え、

前記セパレータの表面の少なくとも一部に前記無機材料が配置され、当該無機材料の少なくとも一部が前記負極の表面と接触する請求項6に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項8】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、

を備えるマグネシウム二次電池。

【請求項9】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触する活性アルミナ及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、

を備え、

マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液と用いる無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【化3】



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

【請求項10】

負極と、

前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、

を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【手続補正書】

【提出日】令和1年7月29日(2019.7.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、
前記負極の表面と少なくとも一部が接触する活性アルミナ及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、
マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液と、
を備えるマグネシウム二次電池。

【化 1】



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

【請求項 2】

負極と、
前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、
マグネシウムカチオンと、下記一般式(1)で表される溶媒と、を含む電解液と、
を備えるマグネシウム二次電池。

【化 2】



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上12以下の炭化水素基を表し、 n は1以上8以下の整数を表す。)

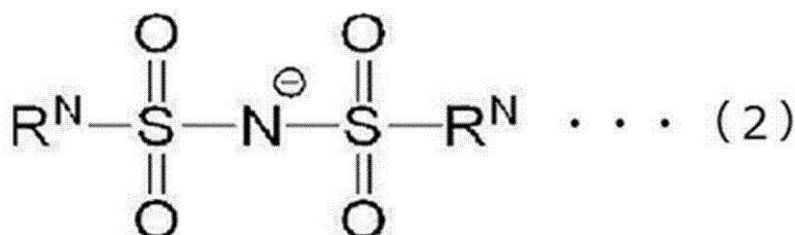
【請求項 3】

一般式(1)中、 n は2以上4以下の整数である請求項1又は請求項2に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、下記一般式(2)で表されるアニオンを更に含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のマグネシウム二次電池。

【化 3】



(一般式(2)中、 R^N はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1以上8以下のハロゲン化アルキル基、又は、炭素数2以上8以下のハロゲン化アルケニル基を表す。)

【請求項 5】

正極活物質として V_2O_5 、 $MgCo_2O_4$ 、 $MgMnSiO_4$ 、 $MgFeSiO_4$ 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $NiCo_2O_4$ 、 Co_3O_4 、 $ZnCo_2O_4$ 、グラファイト及び活性炭からなる群より選択される少なくとも一つを含む正極を更に備える請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 6】

前記正極と前記負極との間に位置するセパレータを更に備え、
前記セパレータの表面の少なくとも一部に前記無機材料が配置され、当該無機材料の少なくとも一部が前記負極の表面と接触する請求項 5 に記載のマグネシウム二次電池。

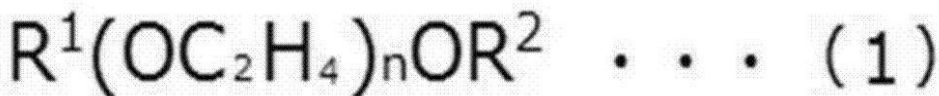
【請求項 7】

負極と、
前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、
を備えるマグネシウム二次電池。

【請求項 8】

負極と、
前記負極の表面と少なくとも一部が接触する活性アルミナ及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、
を備え、
マグネシウムカチオンと、下記一般式 (1) で表される溶媒と、を含む電解液と用いる無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【化 4】

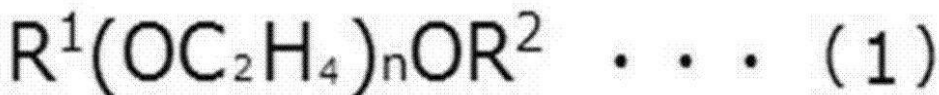


(一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基を表し、 n は 1 以上 8 以下の整数を表す。)

【請求項 9】

負極と、
前記負極の表面と少なくとも一部が接触する酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも一方である無機材料と、
を備え、
マグネシウムカチオンと、下記一般式 (1) で表される溶媒と、を含む電解液と用いる無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【化 5】



(一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基を表し、 n は 1 以上 8 以下の整数を表す。)

【請求項 10】

負極と、
前記負極の表面と少なくとも一部が接触し、酸性基及び塩基性基の少なくとも一方を有する無機材料と、
を備える無機材料付きマグネシウム二次電池用負極。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. H01M10/054(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(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)		
Int.Cl. H01M10/054, H01M2/16, H01M4/134, H01M4/48, H01M4/525, H01M4/58, 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 1971-2018		
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018		
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018		
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.
X Y A	WO 2016/069749 A1 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 06 May 2016, claims & US 2017/0338522 A1 & EP 3213359 A1 & KR 10-2017-0070239 A	1, 9 6-7 2-5, 8, 10
X Y A	US 2010/0279174 A1 (YOUNG, E. D.) 04 November 2010, claims, paragraph [0065], fig. 2 (Family: none)	1, 9 6-7 2-5, 8, 10
Y	JP 2016-81930 A (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA INC.) 16 May 2016, claims & US 2016/0111720 A1, claims & DE 102015116867 A1 & CN 105529454 A	6-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 21.05.2018		Date of mailing of the international search report 05.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-209427 A (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA INC.) 24 November 2015, claim 23 & US 2015/0311565 A1, claim 23 & DE 102015106453 A1 & CN 105047987 A	6-7
Y	WO 2014/017461 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 30 January 2014, claims (Family: none)	6-7
A	JP 2014-186940 A (KYOTO UNIVERSITY) 02 October 2014, claims (Family: none)	1-10
A	JP 2008-523211 A (DARAMIC LLC) 03 July 2008, claims & US 2006/0121269 A1, claims & JP 2011-105947 A & JP 5085335 B2 & WO 2006/062739 A2 & EP 2586609 A1 & KR 10-2007-0085740 A & CN 101072671 A	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 1 1 1 7 2	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/054(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(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. H01M10/054, H01M2/16, H01M4/134, H01M4/48, H01M4/525, H01M4/58, 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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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	
X Y A	WO 2016/069749 A1 (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 2016.05.06, 請求の範囲 & US 2017/0338522 A1 & EP 3213359 A1 & KR 10-2017-0070239 A	1,9 6-7 2-5, 8, 10	
X Y A	US 2010/0279174 A1 (EDGAR D. YOUNG) 2010.11.04, 特許請求の範囲、段落 0065、図2 (ファミリーなし)	1,9 6-7 2-5, 8, 10	
	JP 2016-81930 A (トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュフ		
☞ 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、一般的な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 21.05.2018		国際調査報告の発送日 05.06.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 2930

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 1 1 1 7 2
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	アクチャリング ノース アメリカ, インコーポレイティド) 2016.05.16, 特許請求の範囲 & US 2016/0111720 A1 特許請求の範囲 & DE 102015116867 A1 & CN 105529454 A	6-7
Y	JP 2015-209427 A (トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリング ノース アメリカ, インコーポレイティド) 2015.11.24, 請求項2 3 & US 2015/0311565 A1 請求項2 3 & DE 102015106453 A1 & CN 105047987 A	6-7
Y	WO 2014/017461 A1 (国立大学法人京都大学) 2014.01.30, 請求の範囲 (ファミリーなし)	6-7
A	JP 2014-186940 A (国立大学法人京都大学) 2014.10.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-523211 A (ダラミック エルエルシー) 2008.07.03, 特許請求の範囲 & US 2006/0121269 A1 特許請求の範囲 & JP 2011-105947 A & JP 5085335 B2 & WO 2006/062739 A2 & EP 2586609 A1 & KR 10-2007-0085740 A & CN 101072671 A	1-10

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JO, 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

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成24~28年度国立研究開発法人科学技術振興機構「戦略的創造研究推進事業(“その場形成”概念に基づく高出力型全固体電池の創成)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(72)発明者 昆野 昭則

静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立大学法人静岡大学内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK01 AK02 AK03 AL11 AM01 AM02 AM03 AM04 AM06
AM07 BJ13 DJ04 HJ02
5H050 AA02 BA15 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CB11 DA09 DA19
EA01 FA04 HA02

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。