

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-182124

(P2012-182124A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 4	5H021
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	5H029
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5H050
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 8	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-24163 (P2012-24163)
 (22) 出願日 平成24年2月7日(2012.2.7)
 (31) 優先権主張番号 201110056952.1
 (32) 優先日 平成23年2月28日(2011.2.28)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (71) 出願人 507190994
 上海交通大学
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (72) 発明者 努麗 燕娜
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学 化学化工学院 内

最終頁に続く

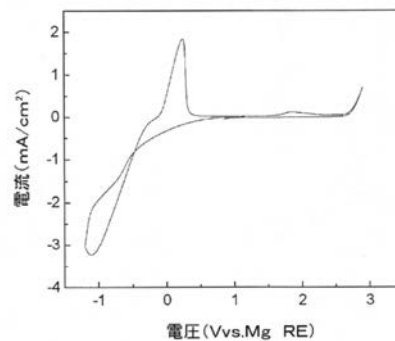
(54) 【発明の名称】 マグネシウム二次電池、電解液のマグネシウム二次電池における使用方法、及びマグネシウム二次電池用電解液

(57) 【要約】

【課題】低コストで性能の高いマグネシウム二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明は、含窒素複素環マグネシウムハライド及び有機エーテル溶剤を含有する電解液を使用したマグネシウム二次電池を開示した。この電解液は濃度が0.2~2mol/Lである。同電解液は、導電率が0.5~2mS/cmで、陽極酸化分解電位が最高2.7Vvs.Mg以上になる。初回サイクルにおいて、マグネシウムの析出-溶出率は92%を超えており、安定したサイクル過程において、効率が98%以上に維持できる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、隔膜と、電解液とを含むマグネシウム二次電池であって、前記電解液は、含窒素複素環マグネシウムハライド及び有機エーテル溶剤を含有することを特徴とするマグネシウム二次電池。

【請求項 2】

前記電解液は、濃度が $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 3】

前記含窒素複素環マグネシウムハライドは、N-Mg 結合を含み、かつピロリジニルマグネシウムプロミド、ピロリジニルマグネシウムクロリド、ピロリルマグネシウムプロミド、ピロリルマグネシウムクロリド、ピラゾリルマグネシウムプロミド、ピラゾリルマグネシウムクロリド、ペリリジルマグネシウムプロミド、ペリリジルマグネシウムクロリド、イミダゾリルマグネシウムプロミド、イミダゾリルマグネシウムクロリド、カルバゾリルマグネシウムプロミド、カルバゾリルマグネシウムクロリド、インドリルマグネシウムプロミド、インドリルマグネシウムクロリド、プリンマグネシウムプロミド、プリンマグネシウムクロリド、ペリリジルマグネシウムプロミド、ペリリジルマグネシウムクロリド、イミダゾリニルマグネシウムプロミド、イミダゾリニルマグネシウムクロリド、ベンズイミダゾリルマグネシウムプロミド、ベンズイミダゾリルマグネシウムクロリド、フェノチアジニルマグネシウムプロミド、フェノチアジニルマグネシウムクロリド、テトラヒドロキノリニルマグネシウムプロミド、テトラヒドロキノリニルマグネシウムクロリド、イミダゾピリジンマグネシウムプロミド、イミダゾピリジンマグネシウムクロリド、チエニルピリジンマグネシウムプロミド、チエニルピリジンマグネシウムクロリド、1,4,7-トリアザシクロノナンマグネシウムプロミド、及び 1,4,7-トリアザシクロノナンマグネシウムクロリドからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 4】

前記有機エーテルは、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマグネシウム二次電池。

【請求項 5】

含窒素複素環マグネシウムハライド及び有機エーテル溶剤を含有する電解液のマグネシウム二次電池における使用方法。

【請求項 6】

前記電解液は、濃度が $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の電解液のマグネシウム二次電池における使用方法。

【請求項 7】

正極材料 6.7 ~ 9.0 重量部に、導電剤 0.6 ~ 1.8 重量部と、接着剤 0.4 ~ 1.5 重量部とを添加し、均一に攪拌してから $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さで集電体に塗布し、 $60 \sim 90$ のオープンに入れて乾燥した後、直径 $10 \sim 16 \text{ mm}$ のプレスヘッドで極片にプレスし、 $0.5 \sim 2 \text{ MPa}$ の圧力で極片を押圧した後、 $70 \sim 130$ で $5 \sim 12$ 時間真空乾燥を行うことにより正極を作製して、該正極をアルゴン雰囲気グローブボックスに移転し、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレン膜を隔膜とし、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ の電解液を 5 ~ 30 重量部入れて、充電可能なマグネシウム電池を組み立てることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の電解液のマグネシウム二次電池における使用方法。

【請求項 8】

前記含窒素複素環マグネシウムハライドは、N-Mg 結合を含み、かつピロリジニルマ

10

20

30

40

50

グネシウムブロミド、ピロリジニルマグネシウムクロリド、ピロリルマグネシウムブロミド、ピロリルマグネシウムクロリド、ピラゾリルマグネシウムブロミド、ピラゾリルマグネシウムクロリド、ピペリジルマグネシウムブロミド、ピペリジルマグネシウムクロリド、イミダゾリルマグネシウムブロミド、イミダゾリルマグネシウムクロリド、カルバゾリルマグネシウムブロミド、カルバゾリルマグネシウムクロリド、インドリルマグネシウムブロミド、インドリルマグネシウムクロリド、プリンマグネシウムブロミド、プリンマグネシウムクロリド、ピペリジルマグネシウムブロミド、ピペリジルマグネシウムクロリド、イミダゾリニルマグネシウムブロミド、イミダゾリニルマグネシウムクロリド、ベンズイミダゾリルマグネシウムブロミド、ベンズイミダゾリルマグネシウムクロリド、フェノチアジニルマグネシウムブロミド、フェノチアジニルマグネシウムクロリド、テトラヒドロキノリニルマグネシウムブロミド、テトラヒドロキノリニルマグネシウムクロリド、イミダゾピリジンマグネシウムブロミド、イミダゾピリジンマグネシウムクロリド、チエニルピリジンマグネシウムブロミド、チエニルピリジンマグネシウムクロリド、1, 4, 7-トリアザシクロノナンマグネシウムブロミド、及び1, 4, 7-トリアザシクロノナンマグネシウムクロリドからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項5又は6に記載の電解液のマグネシウム二次電池における使用方法。

10

【請求項9】

前記有機エーテルは、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項5又は6に記載の電解液のマグネシウム二次電池における使用方法。

20

【請求項10】

含窒素複素環マグネシウムハライド及び有機エーテル溶剤を含有することを特徴とするマグネシウム二次電池用電解液。

【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、電解液のマグネシウム二次電池における使用方法、及びマグネシウム二次電池用電解液に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

マグネシウムは、地球において埋蔵量が最も多い金属元素の一つであり、優れた機械、物理及び化学性能を有し、様々分野で応用されている。元素周期表において、マグネシウムとリチウムとは、対角線に位置しており、イオン半径が同じ程度で、化学性質も似ている。マグネシウムは、リチウムに比べて、電位が高く（リチウムは -3.03V であり、マグネシウムは -2.37V （酸性）、 -2.69V （アルカリ性）である）、理論比容量（*theoretical specific capacity*）が低い（リチウムは 3862mAh/g であり、マグネシウムは 2205mAh/g である）が、安価で加工処理しやすいし、安全性も高いため、マグネシウムを負極とするマグネシウム二次電池は新型電池系の研究テーマとして注目されている（非特許文献1-4）。

40

【0003】

マグネシウム二次電池の電解液は、マグネシウムの可逆的電着に緊密に関係しており、様々の電解液におけるマグネシウムの性質に関する研究も幅広く行われている。マグネシウムの可逆的析出-溶出率の高い電解液として、有機エーテルのグリニャール試薬系が周知されている。しかし、グリニャール試薬系の導電率（ 0.5mS/cm 未満）及び陽極安定性（陽極酸化分解電位が 2.3V vs. Mg 未満）が低い。例えば、エチルマグネシウムブロミド（クロリド）/THF系は、導電率が僅か 0.26mS/cm であり、陽極酸化分解電位は 1.5V vs. Mg である（非特許文献5-7）。グリニャール試薬電解液系の陽極安定性は、グリニャール試薬におけるC-Mg結合によって決められる。C-

50

Mg 結合の安定性が低いため、充電可能な電池の電解液として使用される場合、その陽極安定性、特に正極材との適合性の向上が期待されている (Aurbach D, Moshkovich M, Schechter A, Turgeaman R, Magnesium Deposition and Dissolution Processes in Ethereal Grignard Salt Solutions Using Simultaneous EQCM-EIS and In Situ FTIR Spectroscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (2000) 31-34)。

【0004】

現在、マグネシウム二次電池の電解液系として最も成熟したものは、イスラエルの科学者 Aurbach が提案した $0.25 \text{ mol/L Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu}_2)$ / テトラヒドロフラン系 (ここで、Et はエチル、Bu はブチル) であり、その陽極酸化分解電位は、 2.5 V vs. Mg である (Aurbach D, Lu Z, Schechter A, Gofar Y, Gizbar H, Turgemann R, Cohen Y, Moshkovich M, Levi E, *Nature*, 407 (2000) 724-727)。

10

【0005】

低コストで性能の高いマグネシウム二次電池の発展を促進し、高い陽極酸化分解電位、高い導電率、高いマグネシウム可逆的析出 - 溶出率、及び優れたサイクル性能のうちの少なくとも一つを有する低コストの電解液系を追求するのは、現在のマグネシウム二次電池の主な発展方向である。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Gregory T D, Hoffman R J, Winter ton, Development of an ambient secondary magnesium battery, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 775-780

【非特許文献2】Aurbach D, Lu Z, Schechter A, Gofar Y, Gizbar H, Turgemann R, Cohen Y, Moshkovich M, Levi E, Prototype systems for rechargeable magnesium batteries *Nature*, 407 (2000): 724-727

30

【非特許文献3】袁華堂, 吳峰, 武緒麗, 李強, マグネシウム二次電池の研究及び発展動向, *電池*, 2002, 32(6): 14-17

【非特許文献4】馮真真, 努麗燕娜, 王久林, 楊軍, マグネシウム二次電池研究発展, *化学與物理電源系統*, 2007, 1; 73-79

【非特許文献5】Genders J D, Pletcher D, Studies using microelectrodes of the Mg(II)/Mg couple in tetrahydrofuran and propylene carbonate, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 93-100; 93-100

40

【非特許文献6】Lu Z, Schechter A, Moshkovich M, Aurbach D, On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 466 (1999) 203-217

【非特許文献7】Guo Y S, Yang J, Nuli Y N, Wang J L, Study of electronic effect of Grignard reagents on their electrochemical beha

50

vi or , E l e c t r o c h e m . C o m m u n . , 1 2 (2 0 1 0) , 1 6 7 1 - 1 6 7 3)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、低コストで性能の高いマグネシウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第1の態様によれば、マグネシウム二次電池は、正極と、負極と、隔膜と、電解液とを含むマグネシウム二次電池であって、前記電解液は、含窒素複素環マグネシウムハライド及び有機エーテル溶剤を含有する。

10

【0009】

一実施形態において、電解液は、濃度が0.2~2mol/Lである。なお、本明細書において、電解液の濃度とは、電解液全体に対する溶質の濃度を指す。

別の実施形態において、含窒素複素環マグネシウムハライドはN-Mg結合を含み、かつピロリジニルマグネシウムプロミド、ピロリジニルマグネシウムクロリド、ピロリルマグネシウムプロミド、ピロリルマグネシウムクロリド、ピラゾリルマグネシウムプロミド、ピラゾリルマグネシウムクロリド、ペリリジニルマグネシウムプロミド、ペリリジニルマグネシウムクロリド、イミダゾリルマグネシウムプロミド、イミダゾリルマグネシウムクロリド、カルバゾリルマグネシウムプロミド、カルバゾリルマグネシウムクロリド、インドリルマグネシウムプロミド、インドリルマグネシウムクロリド、プリンマグネシウムプロミド、プリンマグネシウムクロリド、ペリリジニルマグネシウムプロミド、ペリリジニルマグネシウムクロリド、イミダゾリルマグネシウムプロミド、イミダゾリルマグネシウムクロリド、ベンズイミダゾリルマグネシウムプロミド、ベンズイミダゾリルマグネシウムクロリド、フェノチアジニルマグネシウムプロミド、フェノチアジニルマグネシウムクロリド、テトラヒドロキノリルマグネシウムプロミド、テトラヒドロキノリルマグネシウムクロリド、イミダゾピリジンマグネシウムプロミド、イミダゾピリジンマグネシウムクロリド、チエニルピリジンマグネシウムプロミド、チエニルピリジンマグネシウムクロリド、1,4,7-トリアザシクロノナンマグネシウムプロミド、及び1,4,7-トリアザシクロノナンマグネシウムクロリドからなる群より選ばれた少なくとも1種である。

20

30

【0010】

別の実施形態において、有機エーテルは、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも1種である。

【0011】

本発明の第2の態様によれば、含窒素複素環マグネシウムハライドと有機エーテル溶剤を含有する電解液のマグネシウム二次電池における使用方法が提供される。

一実施形態において、電解液は、濃度が0.2~2mol/Lである。

【0012】

別の実施形態において、正極材料6.7~9.0重量部に、導電0.6~1.8重量部と、結着剤0.4~1.5重量部とを添加し、均一に攪拌してから50~100μmの厚さで集電体に塗布し、60~90のオーブンに入れて乾燥した後、直径10~16mmのプレスヘッドで極片にプレスし、0.5~2MPaの圧力で極片を押圧した後、70~130で5~12時間真空乾燥を行うことにより正極を作製して、該正極をアルゴン雰囲気グローブ・ボックスに移転し、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレン膜を隔膜とし、電解液5~30重量部を入れて、マグネシウム二次電池を組み立てる。

40

【0013】

本発明で使用される結着剤は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン又はスチレンブタジエンゴムである。

50

本発明で使用される集電体は、銅箔、アルミニウム箔又は発泡ニッケルである。

【0014】

本発明のマグネシウム二次電池の測定方法は以下のとおりである。

(導電率の測定)

アルゴン雰囲気グローブ・ボックスに、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ の電解液を in Lab 710 導電率測定セル (Mettler Toledo, Switzerland) に入れて、FE30 導電率計により導電率を測定する。

(サイクル電圧 - 電流試験)

三電極管において、金属片を作用電極とし、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ の電解液を $2 \sim 5 \text{ ml}$ 入れ、金属マグネシウムを対電極及び参照電極とし、三電極系を組み立てる。そして、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、 $1 \sim 300 \text{ mV/S}$ のスキャン速度でサイクル電圧 - 電流試験を行う。

10

(マグネシウムの析出 - 溶出性能の測定)

金属片を正極とし、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ の電解液を $0.1 \sim 0.5 \text{ ml}$ 入れ、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレンを隔膜として、ボタン型電池を組み立てる。そして、充放電電流 $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 、放電時間 $5 \sim 120$ 分、充電オフ電圧 0.8 V vs. Mg の条件で、マグネシウムの析出 - 溶出性能を測定する。

(X線回折(XRD)及び走査型電子顕微鏡(SEM))

金属片を正極とし、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ の電解液を $0.1 \sim 0.5 \text{ ml}$ 入れ、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレンを隔膜として、ボタン型電池を組み立てる。そして、析出電流密度 $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 、析出時間 $5 \sim 24$ 時間の条件で、電気化学析出を行う。その後、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて電池を分解してテトラヒドロフランで洗浄し、析出物に対してX線回折(XRD)及び走査型電子顕微鏡(SEM)により測定を行う。

20

【0015】

本発明で使用される金属片は、白金、銅、アルミニウム、ニッケル又は銀である。

本発明におけるマグネシウム二次電池は、電解液として、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ の含窒素複素環マグネシウムハライド/有機エーテル溶液を使用する。含窒素複素環マグネシウムハライドは、N-Mg 結合力の大きいイオン結合性能により、電解液の陽極安定性が向上し、陽極酸化電位は最高 2.7 V vs. Mg 以上になる。該体系の陽極安定性によりマグネシウムの析出 - 溶出サイクルにおける初回効率が大幅に向上し、最高 92% 以上になる。15回のサイクルを経た後、マグネシウムの析出 - 溶出率は、 98% 以上に維持でき、サイクル回数が350回以上に達することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1及び3で得られた 1 mol/L のピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液及び 1 mol/L のピロリジニルマグネシウムクロリド/テトラヒドロフラン電解液がマグネシウムの可逆的析出 - 溶出電解液として使用される場合の Pt 作用電極におけるサイクル電圧 - 電流曲線を比較する図である。

【図2】実施例2で得られた 1 mol/L のピラゾリルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液の Pt 作用電極におけるサイクル電圧 - 電流曲線を示す。

40

【図3】実施例1で得られた 1 mol/L のピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液のサイクル初期の充放電効率を示す曲線図である。

【図4】実施例1で得られた 1 mol/L のピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液の充放電サイクル性能を示す曲線図である。

【図5】実施例1で得られた 1 mol/L のピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液を Cu 片に電着した後の X 線回折スペクトル及び走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図6】比較例1で得られた 0.25 mol/L の $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu}_2)$ /テトラヒドロフラン電解液の Pt 作用電極におけるサイクル電圧 - 電流曲線を示す。

50

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明は以下の実施例に限られない。なお、実施例で用いた試薬はすべて市販されているものであるが、当該技術分野の周知技術により製造可能である。

実施例

実施例 1

ケイ酸コバルトマグネシウム75mgに、導電剤としてアセチレンブラック15mg、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10mgを添加して、均一に攪拌した後、100 μ mの厚さで銅箔に塗布した。こうした銅箔を、80のオープンに入れて乾燥した後、直径12mmのプレスヘッドで極片にプレスし、1MPaの圧力で極片を押圧し、80で10時間真空乾燥を行うことで、正極を作製した後、同正極をアルゴン雰囲気グローブ・ボックスに移転した。金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレン膜を隔膜とし、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液を0.3ml入れて、マグネシウム二次電池を組み立てた。LAND電池測定システム(武漢藍電電子有限公司)により定電流充放電性能を測定した結果、Mg/Mg²⁺に対する充放電オフ電圧が0.5~2.1Vであり、マグネシウム二次電池の0.1C倍率での放電容量は50mAh/gを超えた。

【0018】

アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液4mlをinLab710導電率測定セル(Mettler Toledo, Switzerland)に入れて、FE30導電率計により導電率を測定した。測定された電解液の導電率は0.647mS/cmであった。

【0019】

白金を作用電極とし、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液を3ml入れ、金属マグネシウムを対電極及び参照電極として、三電極系を組み立てた。そして、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、50mV/Sのスキャン速度でサイクル電圧-電流試験を行った。サイクル電圧-電流結果は、図1に示すように、0Vvs.Mgの付近で現れた還元酸化過程は、マグネシウムの析出及び溶出に対応し、陽極酸化電位は2.3Vvs.Mgになった。

【0020】

Cuを正極とし、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液を0.3ml入れ、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレンを隔膜として、ボタン型電池を組み立てた。そして、充放電電流1mA/cm²、放電時間30分、充電オフ電圧0.8Vvs.Mgの条件で、マグネシウムの析出-溶出性能を測定した。サイクル初期のマグネシウムの析出-溶出率結果は、図3に示すように、初回のサイクル効率が92.6%であった。15回サイクルした後のサイクル効率は98%に近づいた。サイクル回数は350以上であった。図4は、安定したサイクル過程におけるマグネシウムの析出-溶出曲線を示し、析出電位が-0.07Vvs.Mgであり、溶出電位は0.065Vvs.Mgである。

【0021】

金属片を正極とし、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン電解液を0.3ml入れ、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレンを隔膜として、ボタン型電池を組み立てた。そして、析出電流密度0.2mA/cm²、析出時間10時間の条件で、電気化学析出を行った。その後、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて電池を分解してテトラヒドロフランで洗浄し、析出物に対してX線回折(XRD)及び走査型電子顕微鏡(SEM)により測定を行った。XRD結果は、図5に示すように、基質であるCuの回折峰(それぞれ43.2、50.3、及び73.9にある)を除き、32.0、34.3、36.4、及び47.7で現れた回折峰は金属マグネシウムの

峰 (J C P D S 35 - 0821) であった。SEM 結果 (図 5 における挿図) によれば、析出されたマグネシウム層は緊密で平坦であった。

実施例 2

ケイ酸コバルトマグネシウム 75 mg に、導電剤としてアセチレンブラック 15 mg、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 mg を添加して、均一に攪拌した後、100 μm の厚さで銅箔に塗布した。こうした銅箔を、80 のオープンに入れて乾燥した後、直径 12 mm のプレスヘッドで極片にプレスし、1 MPa の圧力で極片を押圧し、80 で 10 時間真空乾燥を行うことで、正極を作製した後、同正極をアルゴン雰囲気グローブ・ボックスに移転した。金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレン膜を隔膜とし、1 mol / L のピラゾリルマグネシウムブロミド / テトラヒドロフラン電解液を 0.3 ml 入れて、マグネシウム二次電池を組み立てた。LAND 電池測定システム (武漢藍電電子有限公司) により定電流充放電性能を測定した結果、Mg / Mg²⁺ に対する充放電オフ電圧が 0.5 ~ 2.5 V であり、マグネシウム二次電池の 0.1 C 倍率での放電容量は 120 mAh / g を超えた。

【0022】

白金を作用電極とし、1 mol / L のピラゾリルマグネシウムブロミド / テトラヒドロフラン電解液を 3 ml 入れ、金属マグネシウムを対電極及び参照電極として、三電極系を組み立てた。そして、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、50 mV / S のスキャン速度でサイクル電圧 - 電流試験を行った。サイクル電圧 - 電流結果は、図 2 に示すように、0 V vs . Mg の付近で現れた還元酸化過程は、マグネシウムの析出及び溶出に対応し、2 つの窒素の導入によって電解液系の電気化学窓 (electrochemical window) が拡大され、陽極酸化電位は 2.7 V vs . Mg になった。現時点で性能の一番優れた充電可能なマグネシウム電解液である 0.25 mol / L Mg (AlCl₂EtBu₂) / テトラヒドロフラン系 (陽極酸化分解電位が最高 2.5 V vs . Mg である) よりも高い。

【0023】

Cu を正極とし、1 mol / L のピラゾリルマグネシウムブロミド / テトラヒドロフラン電解液を 0.3 ml 入れ、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレンを隔膜として、ボタン型電池を組み立てた。そして、充放電電流 1 mA / cm²、放電時間 30 分、充電オフ電圧 0.8 V vs . Mg の条件で、マグネシウムの析出 - 溶出性能を測定した。初回サイクル効率が 60 % 以上で、15 回サイクルした後のサイクル効率が 90 % 以上で、100 回サイクルした後のサイクル効率が 98 % 以上であった。

【0024】

Cu を正極とし、1 mol / L のピラゾリルマグネシウムブロミド / テトラヒドロフラン電解液を 0.3 ml 入れ、金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレンを隔膜として、ボタン型電池を組み立てた。そして、析出電流密度 0.2 mA / cm²、析出時間 10 時間の条件で、電気化学析出を行った。その後、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて電池を分解してテトラヒドロフランで洗浄し、析出物に対して X 線回折 (XRD) により測定を行った結果、電着された Mg 結晶の存在が検出された。

実施例 3

ケイ酸コバルトマグネシウム 75 mg に、導電剤としてアセチレンブラック 15 mg、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 mg を添加して、均一に攪拌した後、100 μm の厚さで銅箔に塗布した。こうした銅箔を、80 のオープンに入れて乾燥した後、直径 12 mm のプレスヘッドで極片にプレスし、1 MPa の圧力で極片を押圧し、80 で 10 時間真空乾燥を行うことで、正極を作製した後、同正極をアルゴン雰囲気グローブ・ボックスに移転した。金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレン膜を隔膜とし、1 mol / L のピロリジニルマグネシウムクロリド / テトラヒドロフラン電解液を 0.3 ml 入れて、マグネシウム二次電池を組み立てた。LAND 電池測定システム (武漢藍電電子有

10

20

30

40

50

限公司)により定電流充放電性能を測定した結果、 Mg/Mg^{2+} に対する充放電オフ電圧が0.5~2.1Vであり、マグネシウム二次電池の0.1C倍率での放電容量は50mAh/gを超えた。

【0025】

アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムクロリド/テトラヒドロフラン電解液4mlをinLab710導電率測定セル(Mettler Toledo, Switzerland)に入れて、FE30導電率計により導電率を測定した。測定された電解液の導電率は0.702mS/cmであった。

【0026】

白金を作用電極とし、1mol/Lのピロリジニルマグネシウムクロリド/テトラヒドロフラン電解液を3ml入れ、金属マグネシウムを対電極及び参照電極として、三電極系を組み立てた。そして、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、50mV/Sのスキャン速度でサイクル電圧-電流試験を行った。サイクル電圧-電流結果は、図1に示すように、0Vvs.Mgの付近で現れた還元酸化過程は、マグネシウムの析出及び溶出に対応し、陽極酸化電位は2.3Vvs.Mg以上になった。

比較例1

ケイ酸コバルトマグネシウム75mgに、導電剤としてアセチレンブラック15mg、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10mgを添加して、均一に攪拌した後、銅箔に塗布した。こうした銅箔を、80のオープンに入れて乾燥した後、直径12mmのプレスヘッドで極片にプレスし、1MPaの圧力で極片を押圧し、80で10時間真空乾燥を行うことで、正極を作製した後、同正極をアルゴン雰囲気グローブ・ボックスに移転した。金属マグネシウムを負極とし、ポリエチレン膜を隔膜とし、0.25mol/LのMg(AlCl₂EtBu₂)/テトラヒドロフラン電解液を0.3ml入れて、マグネシウム二次電池を組み立てた。LAND電池測定システム(武漢藍電電子有限公司)により定電流充放電性能を測定した結果、 Mg/Mg^{2+} に対する充放電オフ電圧が0.5~2.1Vであり、マグネシウム二次電池の0.1C倍率での放電容量は100mAh/gを超えた。

【0027】

白金を作用電極とし、0.25mol/LのMg(AlCl₂EtBu₂)/テトラヒドロフラン電解液を3ml入れ、金属マグネシウムを対電極及び参照電極として、三電極系を組み立てた。そして、該三電極系に対して、アルゴン雰囲気グローブ・ボックスにおいて、50mV/Sのスキャン速度でサイクル電圧-電流試験を行った。サイクル電圧-電流結果は、図6に示すように、0Vvs.Mgの付近で現れた還元酸化過程は、マグネシウムの析出及び溶出に対応し、陽極酸化電位は2.5Vvs.Mgになった。

【0028】

実施例1~3及び比較例1から明らかであるように、ピロリジニルマグネシウムプロミドなどの含窒素複素環マグネシウムハライドを含有する電解液を使用したマグネシウム二次電池は、陽極酸化分解電位などの性能が高く、従来のMg(AlCl₂EtBu₂)/テトラヒドロフラン電解液を使用したマグネシウム二次電池と同等レベルである。また、ピロリジニルマグネシウムプロミドなどの含窒素複素環マグネシウムハライドは製造しやすいため、低価で提供できる。したがって、ピロリジニルマグネシウムプロミドなどの含窒素複素環マグネシウムハライドを含有する電解液を使用したマグネシウム二次電池を低価で提供できる。

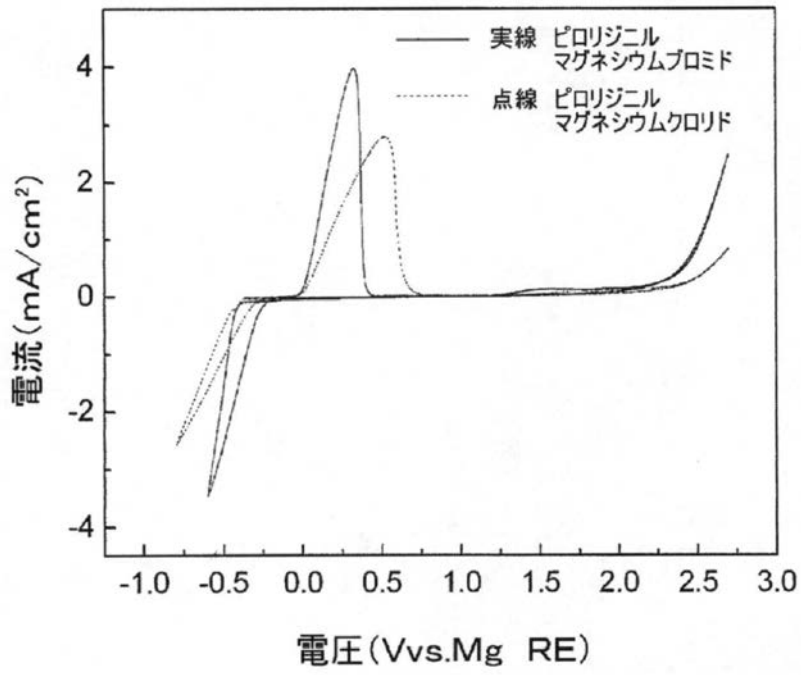
10

20

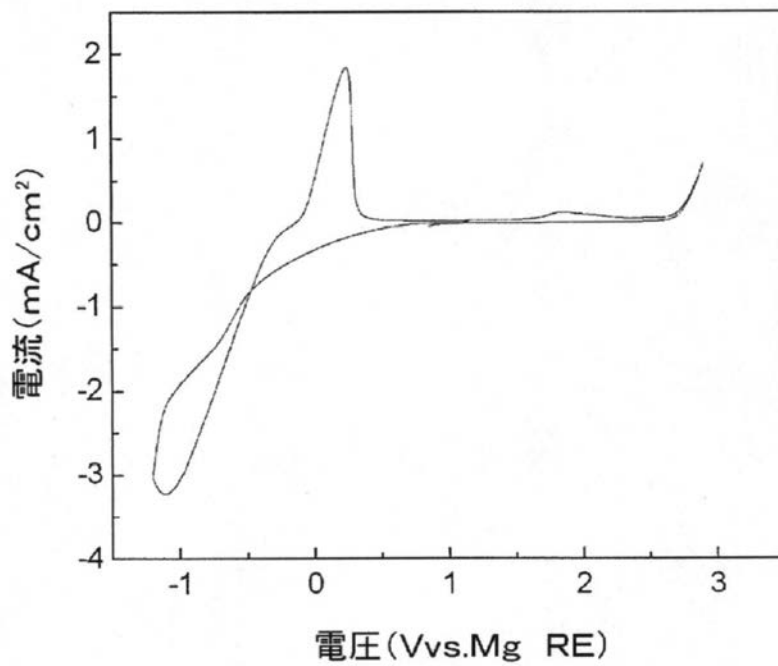
30

40

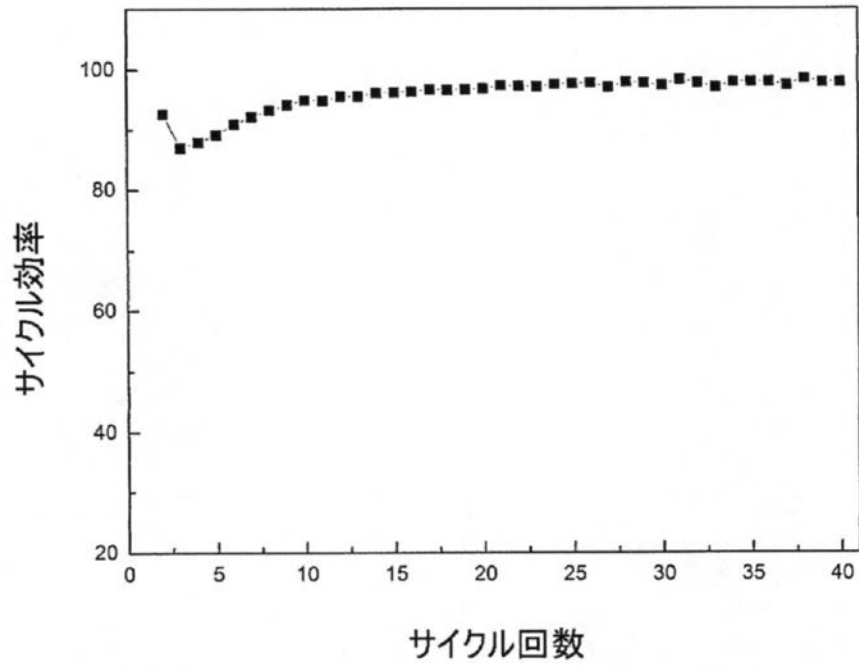
【 図 1 】



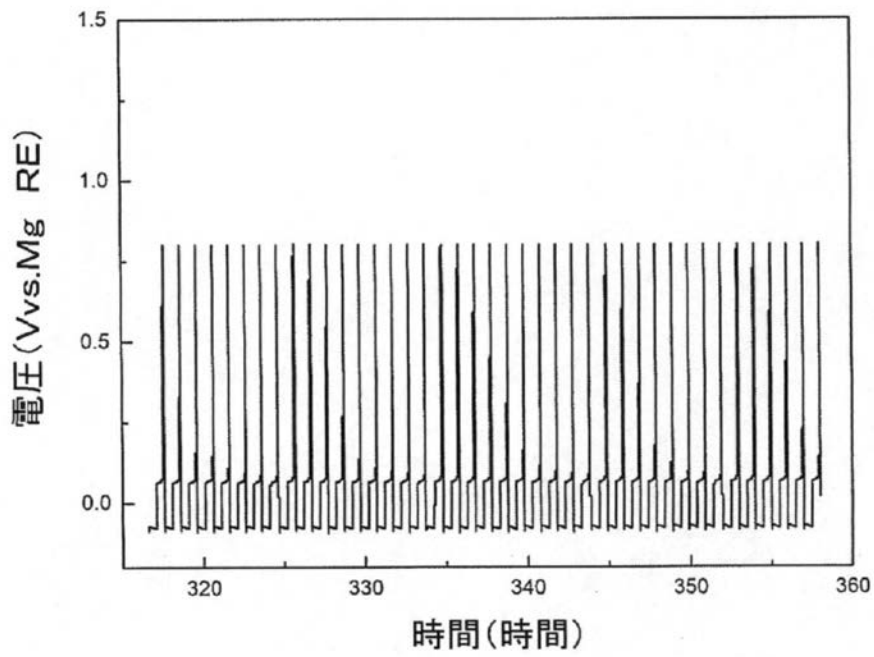
【 図 2 】



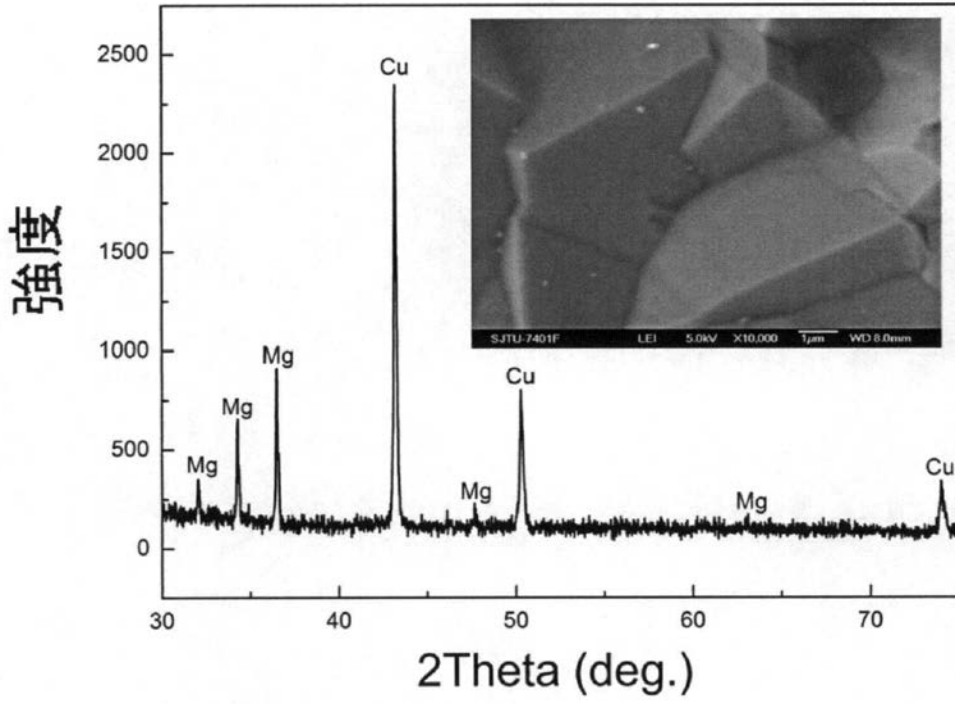
【 図 3 】



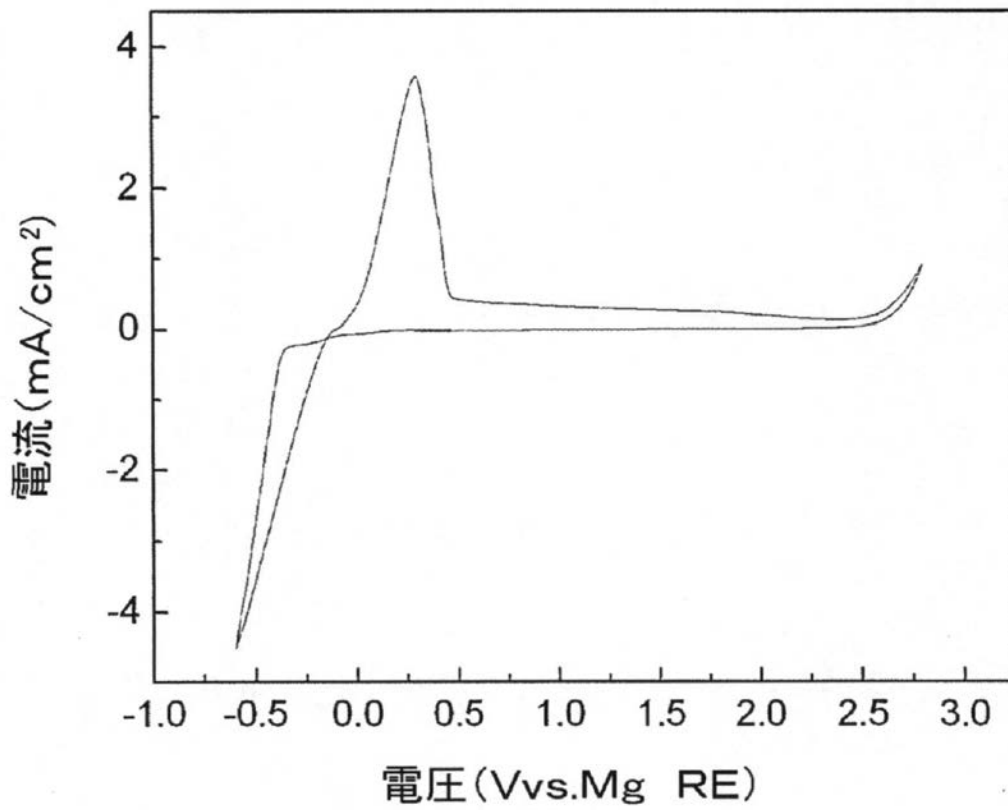
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 M 4/46 (2006.01)	H 0 1 M	4/46		
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M	2/16		P
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/02	1 0 1	

(72)発明者 趙 青松
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学 化学化工学院 内

(72)発明者 楊 軍
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学 化学化工学院 内

(72)発明者 郭 永勝
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学 化学化工学院 内

F ターム(参考) 5H021 EE04

5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AK01 AL11 AM04 AM07 CJ02 CJ03 CJ08
 CJ22 CJ28 CJ30 HJ00 HJ01 HJ04 HJ10 HJ14 HJ15 HJ18
 HJ19

5H050 AA02 AA07 AA19 CA01 CB11 EA10 EA24 GA02 GA03 GA10
 GA22 GA27 GA30 HA01 HA04 HA10 HA14 HA15 HA18 HA19
 HA20