

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5471036号

(P5471036)

(45) 発行日 平成26年4月16日 (2014. 4. 16)

(24) 登録日 平成26年2月14日 (2014. 2. 14)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/054 (2010. 01)	HO 1 M 10/054
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/133

請求項の数 14 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-126007 (P2009-126007)
(22) 出願日	平成21年5月26日 (2009. 5. 26)
(65) 公開番号	特開2010-15979 (P2010-15979A)
(43) 公開日	平成22年1月21日 (2010. 1. 21)
審査請求日	平成24年2月13日 (2012. 2. 13)
(31) 優先権主張番号	特願2008-148401 (P2008-148401)
(32) 優先日	平成20年6月5日 (2008. 6. 5)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願2008-148402 (P2008-148402)
(32) 優先日	平成20年6月5日 (2008. 6. 5)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願2008-148403 (P2008-148403)
(32) 優先日	平成20年6月5日 (2008. 6. 5)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000002185
	ソニー株式会社
	東京都港区港南1丁目7番1号
(74) 代理人	100118290
	弁理士 吉井 正明
(74) 代理人	100094363
	弁理士 山本 孝久
(72) 発明者	山本 賢太
	東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
	式会社内
(72) 発明者	中山 有理
	東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
	式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムイオン含有非水電解液及びこれを用いた電気化学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸アルキル (RCF_3SO_3) と、第四級アンモニウム塩 ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) 又は／及び1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩 ($[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$) とがエーテル系有機溶媒に添加されてなり、マグネシウムイオンがエーテル系有機溶媒に溶解している、マグネシウムイオン含有非水電解液であって、

前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルが、前記金属マグネシウム1. 0mol に対し0. 8mol 以上、1. 2mol 以下の割合で添加され、

前記第四級アンモニウム塩又は前記1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩が、前記金属マグネシウム1. 0mol に対し1. 0mol 以上、2. 0mol 以下の割合で添加された、若しくは、前記第四級アンモニウム塩と前記1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を合わせて、前記金属マグネシウム1. 0mol に対し1. 0mol 以上、2. 0mol 以下の割合で添加され、

50～80℃の範囲で加熱処理が施されている、
マグネシウムイオン含有非水電解液。

(但し、前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを表す一般式 RCF_3SO_3 中、R はメチル基又はエチル基である。また、前記第四級アンモニウム塩を表す一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$ 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基又はアリール基であり、 Z^- は、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、酢酸イオン (CH_3C

10

20

O^- ）、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、パーフルオロアルキルスルホン酸イオン (RfSO_3^- ; Rf はパーフルオロアルキル基)、パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオン ($(\text{Rf}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$; Rf はパーフルオロアルキル基) の何れかである。また、1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を表す一般式 $[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$ 中、 R はメチル基、エチル基又はブチル基であり、 X^- はテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) 又はビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$) の何れかである。)

【請求項 2】

ハロゲン化アルミニウム (AlY_3) が前記エーテル系有機溶媒に添加された、請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。(但し、前記ハロゲン化アルミニウムを表す一般式 AlY_3 中、 Y は、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) の何れかである。)

10

【請求項 3】

前記ハロゲン化アルミニウムが塩化アルミニウムであり、このハロゲン化アルミニウムが、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 以下の割合で添加された、請求項 2 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

【請求項 4】

トリフルオロボラン-ジメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-エチルメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-n-ジブチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-テトラヒドロフラン錯塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種のトリフルオロボラン-エーテル錯塩 ($\text{BF}_3(\text{ether})$) が添加された、請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

20

【請求項 5】

前記トリフルオロボラン-エーテル錯塩が、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 4.0 mol 以下の割合で添加された、請求項 4 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

【請求項 6】

前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルが、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

30

【請求項 7】

前記第四級アンモニウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリブチルメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリエチルメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリブチルメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリブチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリエチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、前記 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩が、1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

40

【請求項 8】

前記エーテル系有機溶媒が 1, 2-ジメトキシエタンである、請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

50

【請求項 9】

前記金属マグネシウムが、前記エーテル系有機溶媒に対し 0.25 mol/l 以上、 1.0 mol/l 以下の割合で添加された、請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のマグネシウムイオン含有非水電解液と、

第 1 極と、

第 2 極と

を有し、前記第 2 極の活物質は、酸化されてマグネシウムイオンを生成するように構成されている、電気化学デバイス。

10

【請求項 11】

前記第 1 極の活物質が、前記マグネシウムイオンと反応する化合物又は前記マグネシウムイオンを吸蔵する化合物からなり、前記第 2 極の前記活物質が、マグネシウムの金属単体又はマグネシウムを含有する合金である、請求項 10 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 12】

前記第 1 極はフッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤を具備する正極であり、前記第 2 極は負極活物質としてマグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極である、請求項 10 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 13】

前記第 1 極はフッ化黒鉛からなる正極活物質を含む正極合剤を具備する正極であり、前記第 2 極は負極活物質としてマグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極であり、銅で被覆された導電材料又は／及び銅からなる正極集電体、又は／及び、内面が銅で被覆されておりこの銅が前記正極活物質に接している正極缶を有する、請求項 10 に記載の電気化学デバイス。

20

【請求項 14】

電池として構成されている、請求項 10 に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウムイオン含有非水電解液及びこれを用いた電気化学デバイスに関する。

30

【背景技術】

【0002】

電池の基本的な構成材料の一つである負極活物質に適切な材料として、電子を放出して陽イオンになりやすい金属、即ち、イオン化傾向の大きい金属が挙げられる。非水電解液を用いた電池においては、金属リチウムがその例である。金属リチウムを負極活物質とする電池は、酸化物や硫化物等の様々な正極活物質と組み合わせ、非水電解液を用いた電池として構成され、製品化され、主に小型携帯用電子機器の電源として用いられている。

【0003】

近年、小型携帯用電子機器は、利便性を高めるために、小型化、軽量化、薄型化、及び高機能化が年々着実に進んでおり、これに伴い、これらの機器の電源として用いられる電池には、小さく、軽く、薄型で、特に高容量であることが求められている。従って、電池を構成する負極活物質及び正極活物質の、単位質量当たりの容量 (mAh/g) 或いは単位体積当たりの容量 (mAh/cm^3) が大きければ大きいほどよい、とすることができる。

40

【0004】

単位質量あたりのエネルギー容量の大きさを比較すると、金属リチウム (Li) のエネルギー容量は他の金属のエネルギー容量に比べて大きく、優れている。このため、従来、リチウム二次電池に関する研究が数多く報告されている。しかし、リチウム二次電池は安全性に問題があり、また、リチウムは資源的に限られており、高価である。

50

【0005】

次世代高容量電池として、リチウム (Li) よりも高いエネルギー密度を有する金属である、マグネシウム (Mg) を負極活物質に用いた非水電解液系電池の研究例が報告されている (例えば、後記の非特許文献1を参照。)。

【0006】

マグネシウムは資源的に豊富であり、リチウムに比べてはるかに安価である。また、金属マグネシウムは単位体積あたりのエネルギー容量が大きく、金属リチウムよりも高いエネルギー密度を有する。しかも電池に用いた場合に高い安全性が期待できる。このように、マグネシウム二次電池は、リチウム二次電池の欠点を補うことができる二次電池である。これらの点を踏まえて、現在、次世代高容量電池として負極活物質に金属マグネシウムを用いる非水電解液電池の開発が重要視されている。この例のように、金属マグネシウム及びマグネシウムイオンは、それぞれ、電気化学デバイスにおける電極活物質、及び電解液における電荷キャリアとして非常に有望な材料である。

10

【0007】

金属マグネシウムやマグネシウムイオンを用いる電気化学デバイスを設計する上で、電解液の選択は極めて重要である。例えば、電解液を構成する溶媒として、水やプロトン性有機溶媒のみならず、エステル類やアクリロニトリル等の非プロトン性有機溶媒も用いることができない。その理由は、これらを用いると、金属マグネシウムの表面にマグネシウムイオンを通さない不動態膜が生じるからである。この不動態膜の発生の問題はマグネシウム二次電池を実用化する上での障害の一つになっている。

20

【0008】

不動態膜発生の問題がなく、マグネシウムを電気化学的に利用可能な電解液として、グリニャール試薬 (RMgX: Rはアルキル基又はアリール基であり、Xは塩素、臭素、ヨウ素の何れかである。) のエーテル溶液が古くから知られている。この電解液を用いると金属マグネシウムを可逆的に析出・溶解させることができる。しかし、電解液の酸分解電位が金属マグネシウムの平衡電位に対して+1.5V程度と低く、電気化学デバイスに用いるには電位窓が不十分である (後記の非特許文献1の図1中のaを参照。)。

【0009】

グリニャール試薬を使用しない非水性電解液に関して、非特許文献1、後記の特許文献1、特許文献2等がある。

30

【0010】

まず、「高エネルギー、再充電可能、電気化学的セルの非水性電解液」と題する後記の特許文献1には、次の記載がある。

【0011】

電気化学セルには使用するための非水性電解液は、(a) 少なくとも1つの有機溶剤、(b) 式 $M'^{+m}(ZR_nX_{q-n})_m$ によって表される少なくとも1つの電解液活性塩から構成される。但し、 M' は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチウム及びナトリウムから成る群から選択される。Zは、アルミニウム、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素から成る群から選択される。Rは、以下の群、即ち、アルキル、アルケニル、アリール、フェニル、ベンジル、そしてアミドからなる群から選択される基を表わす。Xはハロゲン (I、Br、Cl、F) である。 $m=1\sim3$ である。Z=リン、アンチモン及びヒ素の場合、 $n=0\sim5$ 、 $q=6$ である。Z=アルミニウム及びホウ素の場合、 $n=0\sim3$ 、 $q=4$ である。

40

【0012】

また、特許文献1の発明の実施例3として、次の記載がある。

【0013】

電気化学セルは、シェブレル相陰極、マグネシウム金属陽極、及び、THF中のMg (AlCl₂BuEt)₂塩を含んでいる電解液から構成されて準備された。25.7mgの陰極は、ステンレススチールメッシュに広げられたバインダーとして10重量%カーボンブラック及び10重量%PVDFを含んでいる、銅を浸出したシェブレル相材料の混合物

50

から作られた。その溶液は、THF中の0.25モルの $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 塩から準備された。陽極は、直径16mm、厚さ0.2mmの純粋なマグネシウム金属のディスクであった。セルは、ガラスファイバーから作られた紙セパレータを備えたステンレススチール「コインセル」形状に包まれていた。セルは23.3ミリアンペア/グラムの電流密度を備えた標準の充電-放電で循環された。循環のための電位限度は完全に放電された状態での0.5Vと完全に充電された状態での1.8Vの間にあった。

【0014】

電池は3か月以上続けて循環された。循環の優れた循環可能性は、特許文献1の図3から明らかに明白であり、サイクル340~345は最初の5つのサイクル(サイクル1~5)の隣に示されている。循環の成果は実験の全体を通して強いままである。各放電において得られた充電密度は、陰極材料のグラム当たり61mAhである。

10

【0015】

また、非特許文献1に、 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ のテトラヒドロフラン(THF)溶液中の $\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ 電極の電位差ダイナミクス挙動に関する記載がある。更に、 $\text{Mg}-\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ コインセル型電池(電解質はTHF中の0.25M $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ である。)の典型的な充電-放電挙動が、サイクル数と比放電容量(mAh g^{-1})の関係によって示されている。

【0016】

次に、「マグネシウム二次電池」と題する後記の特許文献2には、次の記載がある。

【0017】

20

特許文献2の発明は、負極活物質がマグネシウム金属、正極活物質がマグネシウムイオンのインターカレーションが可能な遷移金属化合物であって、電解液が、マグネシウム原子に芳香族原子団及び一つのハロゲン原子が結合した原子団を含む化合物を含む電解質と、エーテル系化合物液からなる溶媒とからなる二次電池に関する。この二次電池は、充電電圧を2.3V以上とすることが可能であるとされている。

【0018】

前記電解質は、ハロゲンフェニルマグネシウム($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br))であることが好ましい。また、前記電解質は、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br)及びポリエチレンオキサイド(PEO)を含むポリマーゲル電解質であることが好ましいとされている。

30

【0019】

電解液を $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ のTHF溶液とした実施例では分解開始電圧が約3.8Vであったのに対して、電解液を $\text{Mg}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2]_2$ のTHF溶液とした比較例では分解開始電圧が約2.3Vで、2.2Vでも電解液が酸化し茶色に変化している。従って、実施例に示す二次電池は、高電圧での充電が可能であることが判った。また、二次電池に使用する電解液は、分解電圧が高いことが示された。

【0020】

つまり、特許文献2の発明によれば、負極活物質をマグネシウム金属、正極活物質をマグネシウムイオンのインターカレーションが可能な遷移金属化合物とし、電解液を、マグネシウム原子に芳香族原子団及び一つのハロゲン原子が結合した原子団を含む化合物を電解質と、エーテル系化合物液を溶媒と、を含む電解液とすることにより、高い安全性を有し、安価で、高い電気容量密度を有し、且つ、高い充電電圧が可能な二次電池を得ることができる。

40

【0021】

また、モリブデン硫化物よりも高容量が期待できる正極活物質として、フッ化黒鉛に関する研究が報告されている(例えば、後記の非特許文献2を参照)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

グリニャール試薬のエーテル溶液からなる電解液は、その酸化分解電位が金属マグネシ

50

ウムの平衡電位に対して+1.5 V程度と低く、電気化学デバイスに用いるには電位窓が不十分であるという問題がある。

【0023】

特許文献1に報告されている電解液は、電解液の合成に不安定な原料と様々な溶媒を用い、作製工程が非常に煩雑である。例えば、電解質塩として用いられているジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウム ($\text{Mg}[\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$) は、大気中で不安定であるため、電池の製造工程は、アルゴンボックス内等の不活性雰囲気中で行わなければならない。このため、この電池を、有機非水電解液を用いる電池の一般的な製造環境であるドライルームで製造することができない。従って、特許文献1に報告されているマグネシウム電池をそのまま製品化することは、実際的には不可能であると考えられる。

10

【0024】

また、特許文献2に分解開始電位が+3.8 Vであると記載されているが、本発明者が詳細に追試したところ、臭化フェニルマグネシウム ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) の濃度1.0 mol/lのTHF溶液は、実際には+2.0 V付近から分解し始めることが明らかとなり、分解開始電位は特許文献2に記載のように高いものではないことが判明した。

【0025】

非特許文献1においては、正極活物質にモリブデン硫化物、負極にマグネシウム金属、電解液に有機ハロアルミネートマグネシウムのテトラヒドロフラン溶液を用いた電池システムが提案されている。しかし、この電池システムは、正極活物質であるモリブデン硫化物の容量が小さく、電池システムとしては、既存電池に対して高容量化を実現することは、非常に困難である。

20

【0026】

非特許文献2に記載のフッ化黒鉛は、一電子還元反応による理論容量が約860 mAh/g (2000 mAh/cc以上) と、非特許文献1に記載のモリブデン硫化物のそれを大きく上回っており、マグネシウム電池として非常に大きな容量を実現できる可能性を秘めている。なお、非特許文献2においては、フッ化黒鉛の放電容量は572 mAh/gが得られているが、理論容量の66.5%にとどまっており、今後、更なる容量向上が望まれている。

【0027】

本発明は、上述したような課題を解決するためになされたものであって、その目的は、負極活物質としての金属マグネシウムの優れた特性を十分に引き出すことができ、且つ、ドライルーム等の一般的な製造環境で製造することができる、マグネシウムイオン含有非水電解液及びこれを用いた電気化学デバイスを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0028】

即ち、本発明は、金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸アルキル (RCF_3SO_3) (例えば、後述の実施の形態におけるトリフルオロメタンスルホン酸メチル) と、第四級アンモニウム塩 ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) (例えば、後述の実施の形態におけるテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム) 又は/及び1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩 ($[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$) (例えば、後述の実施の形態における1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド) とがエーテル系有機溶媒に添加されてなり、マグネシウムイオンがエーテル系有機溶媒 (例えば、後述の実施の形態における1,2-ジメトキシエタン) に溶解している、マグネシウムイオン含有非水電解液に係るものである。

40

【0029】

但し、前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを表す一般式 RCF_3SO_3 中、Rはメチル基又はエチル基である。また、前記第四級アンモニウム塩を表す一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$ 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基又はアリール基であり、 Z^- は、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、酢酸イオン (CH_3C

50

OO^- ）、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、パーフルオロアルキルスルホン酸イオン (Rf1SO_3^- ; Rf1 はパーフルオロアルキル基)、パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオン ($(\text{Rf2SO}_2)_2\text{N}^-$; Rf2 はパーフルオロアルキル基)の何れかである。

【0030】

また、1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を表す一般式 $[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$ 中、 R はメチル基、エチル基又はブチル基であり、 X^- はテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) 又はビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$) の何れかである。

10

【0031】

また、本発明は、上記のマグネシウムイオン含有非水電解液(例えば、後述の実施の形態における電解液7)と、第1極(例えば、後述の実施の形態における正極11)と、第2極(例えば、後述の実施の形態における負極12)とを有し、前記第2極の活物質は、酸化されてマグネシウムイオンを生成するように構成されている、電気化学デバイスに係るものである。

【0032】

また、本発明は、マグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極活物質と、フッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤(例えば、後述の実施の形態における正極活物質、導電材、結着剤、銅粉末からなる)とを有し、マグネシウム電池として構成されている電気化学デバイスに係るものである。

20

【0033】

また、本発明は、マグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極活物質と、フッ化黒鉛からなる正極活物質含む正極合剤(例えば、後述の実施の形態における正極活物質、導電材、結着剤からなる)と、銅で被覆された導電材料又は/及び銅からなる正極集電体、又は/及び、内面が銅で被覆されておりこの銅が前記正極活物質に接している正極缶とを有し、マグネシウム電池として構成されている電気化学デバイスに係るものである。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸アルキル (RCF_3SO_3) と、第四級アンモニウム塩 ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) 又は/及び1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩 ($[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$) とがエーテル系有機溶媒に添加されてなり、マグネシウムイオンがエーテル系有機溶媒に溶解しているので、負極活物質としての金属マグネシウムの優れた特性を十分に引き出すことができ、しかも、ドライルーム等の一般的な製造環境で製造することができるマグネシウムイオン含有非水電解液を提供することができる。

30

【0035】

また、本発明によれば、上記のマグネシウムイオン含有非水電解液と、第1極と、第2極とを有し、前記第2極の活物質は、酸化されてマグネシウムイオンを生成するように構成されているので、金属マグネシウムの優れた特性を十分に引き出すことができる電気化学デバイスを提供することができる。

40

【0036】

また、本発明によれば、マグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極活物質と、フッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤とを有しており、銅は、前記正極活物質と混合され、又は、前記正極活物質に被覆され前記正極合剤に含まれ、前記正極活物質に接しており、前記正極合剤が前記銅を含有している構成(以下、第1の構成と言う。)であるので、フッ化黒鉛の放電容量を大幅に向上させることができ、一電子還元反応による理論容量に対して最大約99%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池として構成されている電気化学デバイスを提供することができる。

【0037】

50

また、本発明によれば、マグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極活物質と、フッ化黒鉛からなる正極活物質含む正極合剤と、銅で被覆された導電材料又は／及び銅からなる正極集電体、又は／及び、内面が銅で被覆されておりこの銅が前記正極活物質に接している正極缶とを有しているので、前記正極集電体が銅で被覆された導電材料又は／及び銅から構成されている場合（以下、第2の構成と言う。）には、銅は前記正極活物質に接しており、電池の容積を増大させることなしに、上記理論容量に対して95.8%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池として構成されている電気化学デバイスを提供することができる。前記正極缶の内面が銅で被覆されておりこの銅が前記正極活物質に接するように構成されている場合（以下、第3の構成と言う。）には、電池の容積を増大させることなしに、上記理論容量に対して93.3%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池を提供することができる。また、電池の内容積を増大させないので、単位体積当りの放電容量を低下させることがなく、更に、第2の構成では、前記銅で被覆された前記正極集電体を使用するだけでよく、第3の構成では、内面が前記銅で被覆された前記正極缶を使用するだけでよいので、電池の製造方法の大幅変更を伴わず、製造コストの増加を生じることがない。

10

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の実施の形態における、マグネシウム電池の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

20

【図3】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とMeTFS濃度との関係を示す図である。

【図4】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とTBABF₄濃度との関係を示す図である。

【図5】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とAlCl₃濃度との関係を示す図である。

30

【図6】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とMg濃度との関係を示す図である。

【図7】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量と加熱温度との関係を示す図である。

【図8】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とBF₃DEE濃度との関係を示す図である。

40

【図9】同上、実施例1のトリフルオロメタンスルホン酸アルキルの種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【図10】同上、実施例1の第四アンモニウム塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【図11】同上、実施例1のトリフルオロボランーエーテル錯塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【図12】同上、実施例1において、合成された電解液に含まれると考えられる錯体の構

50

造の例を示す図である。

【図13】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【図14】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とMeTFS濃度との関係を示す図である。

【図15】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とEMITFSI濃度との関係を示す図である。

10

【図16】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とAlCl₃濃度との関係を示す図である。

【図17】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とMg濃度との関係を示す図である。

20

【図18】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量と加熱温度との関係を示す図である。

【図19】同上、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示し、正極活物質の放電容量とBF₃DEE濃度との関係を示す図である。

【図20】同上、実施例11のトリフルオロメタンスルホン酸アルキルの種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

30

【図21】同上、実施例11の1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【図22】同上、実施例11のトリフルオロボラン-エーテル錯塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【図23】同上、実施例11において、合成された電解液に含まれると考えられる錯体の構造を示す図である。

【図24】同上、正極合剤中に銅を添加した場合の、銅とフッ化黒鉛の質量比（銅／フッ化黒鉛）とフッ化黒鉛の放電容量の関係を示す図である。

【図25】同上、比較例15と実施例21-10に関する正極の放電容量の変化を示す図である。

40

【図26】同上、銅製の正極集電体を使用した場合のフッ化黒鉛の放電容量を示す図である。

【図27】同上、正極缶の内面を銅で被覆した場合のフッ化黒鉛の放電容量を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明のマグネシウムイオン含有非水電解液では、ハロゲン化アルミニウム（AlY₃）が前記エーテル系有機溶媒に添加された構成とするのがよい。但し、前記ハロゲン化アルミニウムを表す一般式AlY₃中、Yは、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I）の何れかである。この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグ

50

ネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる。

【0040】

また、前記ハロゲン化アルミニウムが塩化アルミニウムであり、このハロゲン化アルミニウムが、前記金属マグネシウム1.0molに対し1.0mol以下の割合で添加された構成とするのがよい。この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。前記金属マグネシウム1.0molに対し1.0molを超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0041】

また、前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩 ($\text{BF}_3(\text{ether})$) が前記エーテル系有機溶媒に添加された構成とするのがよい。この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる。

10

【0042】

また、トリフルオロボラン－ジメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－エチルメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－ジエチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－*n*-ジブチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－テトラヒドロフラン錯塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のトリフルオロボラン－エーテル錯塩 ($\text{BF}_3(\text{ether})$) が添加された構成とするのがよい。前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩を表す一般式 $\text{BF}_3(\text{ether})$ 中、 ether は、ジメチルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$)、エチルメチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$)、ジエチルエーテル ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)、*n*-ジブチルエーテル ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$)、テトラヒドロフラン ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) の何れかである。この構成によれば、前記一般式 $\text{BF}_3(\text{ether})$ で表される前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩の何れかが添加された電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。

20

【0043】

また、前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩が、前記金属マグネシウム1.0molに対し4.0mol以下の割合で添加された構成とするのがよい。この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。前記金属マグネシウム1.0molに対し4.0molを超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

30

【0044】

また、前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルが、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチルからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルが、前記金属マグネシウム1.0molに対し0.8mol以上、1.2mol以下の割合で添加された構成とするのがよい。

【0045】

40

この構成によれば、前記群の何れのトリフルオロメタンスルホン酸アルキルを用いて製造した電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。前記金属マグネシウムと前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとからグリニャール試薬に類似した化合物が生成される反応における前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルの前記金属マグネシウムに対する化学量論比が1であるためと考えられ、前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを、前記金属マグネシウム1.0molに対し0.8mol以上、1.2mol以下の範囲の割合で加える構成とするので、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液

50

を提供することができる。前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 0.8 mol 未満、1.2 mol を超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0046】

また、前記第四級アンモニウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、トリフルオロメタンスルホン酸トリブチルメチルアンモニウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$)、トリフルオロメタンスルホン酸トリエチルメチルアンモニウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$)、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム ($\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、テトラフルオロホウ酸トリブチルメチルアンモニウム ($\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$)、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム ($\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$)、テトラブチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、トリブチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$)、トリエチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、前記 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩が、1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩 ($[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩 ($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]\text{BF}_4$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩 ($[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]\text{BF}_4$)、1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である構成とするのがよい。

【0047】

この構成によれば、前記群の何れの第四級アンモニウム塩、又は／及び、前記群の何れの 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を用いた電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。

【0048】

また、前記第四級アンモニウム塩又は前記 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩が、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 以上、2.0 mol 以下の割合で添加された、若しくは、前記第四級アンモニウム塩と前記 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を合わせて、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 以上、2.0 mol 以下の割合で添加された構成とするのがよい。

【0049】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。前記第四級アンモニウム塩又は前記 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 未満、2.0 mol を超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0050】

また、前記エーテル系有機溶媒が 1, 2-ジメトキシエタンである構成とするのがよい。エーテル類有機化合物は、電極反応によるマグネシウムの溶解及び析出に際して不動態膜を形成することがなく、また、マグネシウムイオンと配位結合を形成して、マグネシウムイオンを溶かし込むことができる。従来、マグネシウム電池の電解液を構成するエーテル類有機化合物として、テトラヒドロフラン (THF) が多く用いられてきたが、THF の沸点は 6.6℃であり、高温環境におけるマグネシウム電池の実使用条件を想定した場合

に、マグネシウム電池の温度がTHFの沸点より高くなる可能性があり、THFの蒸気圧が大気圧をこえる可能性がある。

【0051】

1, 2-ジメトキシエタンを用いる構成のマグネシウムイオン含有非水電解液を用いるマグネシウム電池では、1, 2-ジメトキシエタンの沸点は84℃でTHFの沸点より20℃程度高いため、マグネシウム電池の温度が沸点より高くなる可能性は、従来、多用されていたテトラヒドロフラン（THF）に比べて著しく小さくなり、高温環境における安全性が向上する。

【0052】

また、前記金属マグネシウムが、前記エーテル系有機溶媒に対し0.25mol/l（10
リットル）以上、1.0mol/l以下の割合で添加された構成とするのがよい。この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液を提供することができる。前記金属マグネシウムを、前記エーテル系有機溶媒に対し0.25mol/l未満、1.0mol/lを超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0053】

本発明の電気化学デバイスでは、前記第1極の活物質が、前記マグネシウムイオンと反応する化合物又は前記マグネシウムイオンを吸蔵する化合物からなり、前記第2極の前記活物質が、マグネシウムの金属単体又はマグネシウムを含有する合金である構成とするのがよい。マグネシウムの金属単体（純粋な金属）を負極に用いる構成による電気化学デバ
20
イスがマグネシウム電池として構成される場合、電池の放電容量（エネルギー容量）を大きくすることができる。

【0054】

或いは、マグネシウムを含有する合金を負極に用いる構成による電気化学デバイスがマグネシウム電池として構成される場合、例えば、充放電の繰り返しに対し負極を安定化させること等ができ、充放電に伴うマグネシウムの析出／溶解を伴わない（マグネシウムがイオンとして取り込まれるため）ので、サイクル特性を向上させることができる。

【0055】

また、前記第1極はフッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤を具備する正極であり、前記第2極は負極活物質としてマグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極である構成とするのがよい。この構成（第1の構成）によれば、銅は、前記正極活物質と混合され、又は、前記正極活物質に被覆され前記正極合剤に含まれ、前記正極活物質に接しており、前記正極合剤が前記銅を含有しているので、フッ化黒鉛の放電容量を大幅に向上させることができ、一電子還元反応による理論容量に対して最大約99%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池として構成されている電気化学デバイスを提供することができる。

【0056】

また、前記第1極はフッ化黒鉛からなる正極活物質を含む正極合剤を具備する正極であり、前記第2極は負極活物質としてマグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極であり、銅で被覆された導電材料又は／及び銅からなる正極集電体、又は／及び、内面が銅
40
で被覆されておりこの銅が前記正極活物質に接している正極缶を有する構成とするのがよい。

【0057】

前記正極集電体が銅で被覆された導電材料又は／及び銅から構成されている場合（第2の構成）には、銅は前記正極活物質に接しており、電池の容積を増大させることなしに、上記理論容量に対して95.8%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池として構成されている電気化学デバイスを提供することができる。前記正極缶の内面が銅で被覆されておりこの銅が前記正極活物質に接するように構成されている場合（第3の構成）には、電池の容積を増大させることなしに、上記理論容量に対して93.3%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池を提供することができる。

10

20

30

40

50

【0058】

また、電池の内容積を増大させないので、単位体積当りの放電容量を低下させることなく、更に、第2の構成では、前記銅で被覆された前記正極集電体を使用するだけでよく、第3の構成では、内面が前記銅で被覆された前記正極缶を使用するだけでよいので、電池の製造方法の大幅変更を伴わず、製造コストの増加を生じることがない。

【0059】

また、電池として構成されている構成とするのがよい。この構成によれば、例えば、電気化学デバイスをマグネシウム電池として構成した場合、マグネシウムイオン含有非水電解液は酸化電位が十分高く、前記第1極と前記第2極との間に発生する大きな起電力によって前記電解質が酸化分解されることがないので、イオン化傾向の大きな金属であるマグネシウムの特徴を生かして、出力電圧の大きい電池を実現することができる。

10

【0060】

また、逆反応によって充電可能な二次電池として構成されているのがよい。この構成によれば、前記二次電池は、放電の場合の逆向きに電流を流すことによって充電し、使用後の電池を放電前の状態に戻すことができるので、繰り返し用いることができ、資源を有効に利用することができ、放電後の電池を充電して再利用する場合においても、マグネシウム電池の大きなエネルギー容量を十分に活用することができる。また、電池は、薄型の二次電池として構成された構成とするのがよい。この構成によれば、内容積が小さく扁平でありしかも小型の電池を構成することができる。

【0061】

20

本発明の電気化学デバイスでは、前記正極合剤中に、前記フッ化黒鉛が100に対して、前記銅が3以上、15以下の質量比で含有された構成とするのがよい。この構成によれば、前記銅を含有しない場合よりもフッ化黒鉛の放電容量を大きくすることができ、前記銅の質量比を前記フッ化黒鉛に対して15とする場合には、電池の容積サイズをとくに増加させることなく、放電容量を大幅に向上させることができ、上記理論容量に対して約99%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池を提供することができる。

【0062】

また、前記正極合剤中に、前記フッ化黒鉛が100に対して、前記銅が少なくとも15の質量比で含有された構成とするのがよい。この構成によれば、上記理論容量に対して98.8%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池を提供することができる。前記銅の質量比を前記フッ化黒鉛に対して15以上とすると、放電容量はほぼ一定であるので、前記銅を少なくとも15の質量比で含有させればよいので、単位体積当りの放電容量を低下させることがない。

30

【0063】

また、セパレータを有し、この一方側に前記負極活物質、他方側に前記正極合剤が配置された構成とするのがよい。この構成によれば、前記セパレータを平面状とすることによって、前記負極活物質と前記正極合剤を前記セパレータによって分離し薄型の電池を構成することができ、内容積が小さく扁平でありしかも小型の電池を構成することができる。

【0064】

本発明によるマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法は、以下に説明する特徴を有しており、負極活物質としての金属マグネシウムの優れた特性を十分に引き出すことができるマグネシウムイオン含有非水電解液を得ることができる。

40

【0065】

(1) 金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸アルキル (RCF_3SO_3) と、第四級アンモニウム塩 ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) 又は/及び1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩 ($[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$) とを少なくともエーテル系有機溶媒に添加する第1の工程と、この第1の工程で得られた溶液を加熱する第2の工程とを有し、マグネシウムイオンがエーテル系有機溶媒に溶解している、マグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0066】

50

但し、前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを表す一般式 RCF_3SO_3 中、R はメチル基又はエチル基である。また、前記第四級アンモニウム塩を表す一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$ 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基又はアリール基であり、 Z^- は、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、酢酸イオン (CH_3COO^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、パーフルオロアルキルスルホン酸イオン (Rf1SO_3^- ; Rf1 はパーフルオロアルキル基)、パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオン ($(\text{Rf2SO}_2)_2\text{N}^-$; Rf2 はパーフルオロアルキル基) の何れかである。

【0067】

10

また、1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を表す一般式 $[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$ 中、R はメチル基、エチル基又はブチル基であり、 X^- はテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) 又はビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$) の何れかである。

【0068】

本発明によれば、マグネシウムイオンがエーテル系有機溶媒に溶解しており、負極活物質としての金属マグネシウムの優れた特性を十分に引き出すことができ、しかも、ドライルーム等の一般的な製造環境で製造することができるマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法を提供することができる。

【0069】

20

(2) 前記第1の工程において、ハロゲン化アルミニウム (AlY_3) を添加する、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。但し、前記ハロゲン化アルミニウムを表す一般式 AlY_3 中、Y は、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) の何れかである。

【0070】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

【0071】

(3) 前記ハロゲン化アルミニウムとして塩化アルミニウムを用いる、前記(2)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

30

【0072】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

【0073】

(4) 前記ハロゲン化アルミニウムを、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 以下の割合で加える、前記(2)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0074】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol を超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

40

【0075】

(5) 前記第1の工程において、トリフルオロボラン-ジメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-エチルメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-n-ジブチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-テトラヒドロフラン錯塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のトリフルオロボラン-エーテル錯塩 ($\text{BF}_3(\text{ether})$) を添加する、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0076】

50

但し、前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩を表す一般式 $\text{BF}_3(\text{ether})$ 中、 ether は、ジメチルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$)、エチルメチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$)、ジエチルエーテル ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)、 n －ジブチルエーテル ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$)、テトラヒドロフラン ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) の何れかである。

【0077】

この構成によれば、前記一般式 $\text{BF}_3(\text{ether})$ で表される前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩の何れを用いて製造した電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

10

【0078】

(6) 前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩として、トリフルオロボラン－ジメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－エチルメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－ジエチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－ n －ジブチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン－テトラヒドロフラン錯塩からなる群から選ばれた少なくとも1種を用いる、前記(5)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0079】

この構成によれば、前記一般式 $\text{BF}_3(\text{ether})$ で表される前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩の何れを用いて製造した電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

20

【0080】

(7) 前記トリフルオロボラン－エーテル錯塩を、前記金属マグネシウム 1.0mol に対し 4.0mol 以下の割合で加える前記(5)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0081】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。前記金属マグネシウム 1.0mol に対し 4.0mol を超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

30

【0082】

(8) 前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとして、トリフルオロメタンスルホン酸メチル ($\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$)、トリフルオロメタンスルホン酸エチル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_3\text{SO}_3$) からなる群から選ばれた少なくとも1種を用いる、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0083】

この構成によれば、前記群の何れのトリフルオロメタンスルホン酸アルキルを用いて製造した電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

40

【0084】

(9) 前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを、前記金属マグネシウム 1.0mol に対し 0.8mol 以上、 1.2mol 以下の割合で加える、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0085】

前記金属マグネシウムと前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとからグリニャール試薬に類似した化合物が生成される反応における前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルの前記金属マグネシウムに対する化学量論比が1であるためと考えられ、前記トリ

50

フルオロメタンスルホン酸アルキルを、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 0.8 mol 以上、1.2 mol 以下の範囲の割合で加える構成とするので、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

【0086】

前記トリフルオロメタンスルホン酸アルキルを、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 0.8 mol 未満、1.2 mol を超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0087】

(10) 前記第四級アンモニウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリブチルメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリエチルメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリブチルメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリブチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリエチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩が、1,3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1,3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドからなる群から選ばれた少なくとも1種である、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0088】

この構成によれば、前記群の何れの第四級アンモニウム塩、又は、前記群の何れの1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を用いて製造した電解液を使用したマグネシウム電池の場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を得ることができる。また、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。

【0089】

(11) 前記第四級アンモニウム塩又は前記1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 以上、2.0 mol 以下の割合で加える、若しくは、前記第四級アンモニウム塩と前記1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を合わせて、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 以上、2.0 mol 以下の割合で加える、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0090】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。前記第四級アンモニウム塩又は前記1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を、前記金属マグネシウム 1.0 mol に対し 1.0 mol 未満、2.0 mol を超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0091】

(12) 前記エーテル系有機溶媒として1,2-ジメトキシエタンを用いる、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0092】

エーテル類有機化合物は、電極反応によるマグネシウムの溶解及び析出に際して不動態膜を形成することがなく、また、マグネシウムイオンと配位結合を形成して、マグネシウムイオンを溶かし込むことができる。従来、マグネシウム電池の電解液を構成するエーテ

ル類有機化合物として、テトラヒドロフラン（THF）が多く用いられてきたが、THFの沸点は66℃であり、高温環境におけるマグネシウム電池の実使用条件を想定した場合に、マグネシウム電池の温度がTHFの沸点より高くなる可能性があり、THFの蒸気圧が大気圧をこえる可能性がある。

【0093】

1, 2-ジメトキシエタンを用いる構成のマグネシウムイオン含有非水電解液を用いるマグネシウム電池では、1, 2-ジメトキシエタンの沸点は84℃でTHFの沸点より20℃程度高いため、マグネシウム電池の温度が沸点より高くなる可能性は、従来、多用されていたテトラヒドロフラン（THF）に比べて著しく小さくなり、高温環境における安全性が向上する。

10

【0094】

(13) 前記金属マグネシウムを、前記エーテル系有機溶媒に対し0.25mol/l以上、1.0mol/l以下の割合で加える、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0095】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。前記金属マグネシウムを、前記エーテル系有機溶媒に対し0.25mol/l未満、1.0mol/lを超える割合で加える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

20

【0096】

(14) 前記第2の工程において、前記溶液の加熱温度を50℃以上、80℃以下とする、前記(1)のマグネシウムイオン含有非水電解液の製造方法。

【0097】

この構成によれば、マグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池の正極の放電容量を大きくすることができる電解液の製造方法を提供することができる。前記溶液の加熱温度を50℃未満、80℃を超える構成では、マグネシウム電池の放電容量は低下してしまう。

【0098】

本発明者は、様々なマグネシウムイオン含有非水電解液の電気化学特性、及び作製工程中も含めた大気中での安定性について詳細に検討した結果、マグネシウム電池用電解液の製造方法として、以下の方法が好適であることが判明した。

30

【0099】

マグネシウム電池は、正極缶、正極活物質等からなる正極ペレット、及び、金属網からなる金属網状体（金属網支持体）で構成された正極、負極カップ、及び、負極活物質で構成された負極、内部にマグネシウムイオン含有非水電解液が含浸され正極ペレットと負極活物質の間に配置されたセパレータを有する。

【0100】

マグネシウムイオン含有非水電解液は、金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルと、第四級アンモニウム塩又は／及び1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩と、より好ましくはハロゲン化アルミニウムとをエーテル系有機溶媒に添加し、これらを攪拌しながら加熱処理し、その後、更に好ましくは、トリフルオロボラン-エーテル錯塩を添加することによって、ドライルーム等の一般的な製造環境で製造することができる。なお、エーテル系有機溶媒として、エーテル類有機化合物を少なくとも1種類含む純溶媒又は混合溶媒を使用することができる。

40

【0101】

このマグネシウムイオン含有非水電解液と、正極と、負極とを有し、負極の活物質が、酸化されてマグネシウムイオンを生成するように構成された電気化学デバイスであるマグネシウム電池は、金属マグネシウムの優れた特性を十分に引き出すことができ、大きな放電容量を示す。

50

【0102】

また、本発明のマグネシウム電池では、銅と正極活物質が接している構成、即ち、正極合剤に銅を含有させる構成、正極集電体を銅又は銅で被覆された材料より形成する構成、正極缶の内面を銅で被覆する構成の少なくとも1以上を採用することによって、大きな放電容量をもつマグネシウム電池を実現することができる。

【0103】

以下、図面を参照しながら本発明による実施の形態について詳細に説明する。

【0104】

〔実施の形態〕

本実施の形態では、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液、及び、その電解液を用いた電気化学デバイスの例としてマグネシウム電池について説明する。ちなみに、ここでの説明はあくまでも一例であり、本発明はこれに限定されるものではないことを予めことわっておく。以下では、コイン型（ボタン型ともいう。）電池について説明するが、セパレータで挟まれた薄型の正極及び負極を渦巻き型に捲いた捲回構造を内部に有する筒型、角型の電池にも適用することができ、コイン型電池と同様の効果を得ることができる。

【0105】

図1は、本発明の実施の形態における、マグネシウム電池10の構造を示す断面図である。

【0106】

図1に示すように、マグネシウム電池10は、薄形円盤状の外形形状をもつコイン型電池として形成されている。第1極である正極11は、正極缶1、正極ペレット2、金属網からなる金属網状体3（以下、金属網支持体3とも言う。）から構成され、第2極である負極12は、負極カップ4と負極活物質5から構成されている。正極ペレット2と負極活物質5は、それぞれセパレータ6に接し、セパレータ6によって互いの短絡が防止されるように配置され、セパレータ6内には電解液7が含浸、注入されている。

【0107】

正極活物質、導電剤、結着剤からなる正極合剤が金属網支持体3と共に円盤状に加圧成型されてなる正極ペレット2が、正極缶1の内部に配置され、正極ペレット2の上に多孔質（性）のセパレータ6が設けられ、セパレータ6に電解液7が含浸される。続いて、正極ペレット2と同様にして円盤状に成型してなる負極活物質5が、セパレータ6の上に置かれ、負極カップ4と正極缶1が、封止（封口）ガasket 8を介して嵌合され、密封されたコイン型電池が形成される。

【0108】

正極缶1は、集電体及び電池の外部正極端子として機能する。正極ペレット2は、正極活物質、導電剤、結着剤からなる正極合剤が、金属網支持体3と共に円盤状に加圧成型されたもので、正極缶1の内部に配置されている。金属網支持体3は、正極ペレット2の支持体及び集電体（正極集電体）として機能する。

【0109】

正極活物質は、例えば、フッ化黒鉛（ $(CF)_n$ ）の他に、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）等の金属元素の酸化物やハロゲン化物等からなる。

【0110】

導電剤として、例えば、グラファイト類、炭素繊維又は金属繊維等の導電性繊維類、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、有機導電性材料等が使用される。

【0111】

結着剤として、例えば、フッ化ビニリデン（PVdF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、テトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有高分子材料、或いは、これら高分子材料の共重合体、例えば、フッ化

ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等が使用される。

【0112】

負極カップ4は、集電体（負極集電体）及び電池の外部負極端子として機能する。負極活物質5は、例えば、円盤状に成型された金属マグネシウム板であって、負極カップ4に接するように配置されている。負極12のエネルギー容量をできるだけ大きくするためには、負極活物質5に純粋な金属マグネシウムを用いるのが望ましいが、例えば、充放電の繰り返しに対し負極活物質5を安定化させる等、エネルギー容量以外の電池性能を向上させるために、負極活物質5の材料として合金を用いることもできる。

【0113】

セパレータ6には、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系の微多孔性フィルム等を用いることができる。正極缶1と負極カップ4は封止（封口）ガスケット8を介して嵌合されている。封止ガスケット8は、正極11と負極12とを電氣的に絶縁しつつ、マグネシウム電池10内部を密封する働きをする。

【0114】

電解液7は、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液である。この電解液を製造する第1の調製例では、エーテル系有機溶媒として1、2-ジメトキシエタンを用い、この溶媒に対し金属マグネシウムを0.25mol/l（リットル）～1.0mol/lの割合で加える。そして、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとしてトリフルオロメタンスルホン酸メチルを用い、マグネシウム1.0molに対し0.8mol～1.2molの割合で加え、第四級アンモニウム塩としてテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを用い、マグネシウム1.0molに対し1.0mol～2.0molの割合で加え、更に好ましくはハロゲン化アルミニウムとして塩化アルミニウムを用い、マグネシウム1.0molに対し1.0molの割合で加える。これらを攪拌しながら50℃～80℃で加熱処理することによって、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとをエーテル系有機溶媒である1、2-ジメトキシエタンに溶解させる。

【0115】

なお、0.25mol/l～1.0mol/lの濃度、50℃～80℃の温度は、0.25mol/l以上、1.0mol/l以下の濃度範囲、50℃以上、80℃以下の温度範囲を意味するものであり、以下の説明では、範囲を示す記号「～」はその記号の両側の数値を含む範囲を示すものとする。

【0116】

より好ましくはその後、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を、金属マグネシウム1.0molに対し4.0mol以下の割合で加える。

【0117】

本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液を製造する第2の調製例では、エーテル系有機溶媒として1、2-ジメトキシエタンを用い、この溶媒に対し金属マグネシウムを0.25mol/l～1.0mol/lの割合で加える。そして、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとしてトリフルオロメタンスルホン酸メチルを用い、マグネシウム1.0molに対し0.8mol～1.2molの割合で加え、1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン酸）イミドを用い、マグネシウム1.0molに対し1.0mol～2.0molの割合で加え、更に好ましくはハロゲン化アルミニウムとして塩化アルミニウムを用い、マグネシウム1.0molに対し1.0molの割合で加える。これらを攪拌しながら50℃～80℃で加熱処理することによって、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとをエーテル系有機溶媒である1、2-ジメトキシエタンに溶解させる。

【0118】

より好ましくはその後、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を、金属マグネシウム1.0molに対し4.0mol以下の割合で加える。

【0119】

以上説明した第1の調製例、第2の調製例ではそれぞれ、第四級アンモニウム塩、1、

10

20

30

40

50

3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を使用しているが、第四級アンモニウム塩と1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を同時に使用してもよい（第3の調製例）。第1の調製例における第四級アンモニウム塩、或いは、第2の調製例における1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩にかえて、第四級アンモニウム塩と1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を同時に使用し、これら両塩の合計モル数が、マグネシウム1.0molに対し1.0mol～2.0molの割合となるように加えて、第1の例、第2の例と同様にして、非水電解液を調製することによって、第1の例、第2の例と同等の性能を有する非水電解液を製造することができる。

【0120】

本発明のマグネシウム電池では、次に説明するように、銅と正極活物質が接している構成をとることができる。（1）正極活物質、導電剤、結着剤とからなる正極合剤に銅粉末を混合させ、又は、正極活物質に銅を被覆させて、銅を正極合剤に含有させてこの銅を正極活物質に接触させて使用する。（2）銅で被覆された導電材料、又は／及び、銅からなる正極集電体を使用し、この銅を正極活物質に接触させて使用する。（3）内面が銅で被覆された正極缶を使用し、この銅を正極活物質に接触させて使用する。これら3つの態様で銅が使用され、銅と正極活物質が接触している構成によって、正極活物質であるフッ化黒鉛の放電性能を効率よく発現させることができ、放電容量を大幅に大きくすることができる。

【0121】

上記の3つの態様は、正極活物質が銅と接している構成を有していれば、コイン型（ボタン型ともいう。）電池、セパレータで挟まれた薄型の正極及び負極を渦巻き型に捲いた捲回構造を内部に有する筒型電池や角型電池等に適用することができる。なお、上記の3つの態様の何れか1以上の採用によって、電池を形成することもできる。

【0122】

上記の（1）の態様を使用する電池、即ち、正極合剤に銅を含有させる構成を有する電池では、正極合剤におけるフッ化黒鉛に対する銅の質量比、即ち、（銅の質量／フッ化黒鉛の質量）×100によって表わされる比をそれぞれ、8.5、10.0、12.3、15.0とすれば、理論容量（約860mAh/g）の70%、80%、90%、98.8%の放電容量を有する電池を実現することができる。フッ化黒鉛100に対して銅が少なくとも約15の質量比で含有されるようにすれば、理論容量に対して約99%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池を実現することができる。

【0123】

マグネシウム電池10の負極12では、放電時には、下記の反応式



に従って、負極活物質5である金属マグネシウム或いはその合金が酸化され、負極カップ4を通じて外部回路に電子を放出する。この反応で生じたマグネシウムイオンは、電解液7中に溶解し、電解液7中を拡散して、正極11側へ移動すると考えられる。

【0124】

正極11へ移動したマグネシウムイオンは、正極活物質である酸化物やハロゲン化物の表面や、酸化物やハロゲン化物に形成されている空孔内の内壁面で捕捉され、正極活物質と反応する。これと共に正極活物質を構成する元素が還元され、正極缶1等を通じて外部回路から電子が取り込まれると考えられる。

【0125】

本発明によるマグネシウム電池は、工場内や家庭内に固定設置され使用される装置の電源、電話やPC等の携帯用の可搬型の情報機器に使用される電源、自動車等の移動体装置に搭載される電源として使用することができる。

【0126】

以下、本発明に基づく実施例について説明する。

【実施例】

【0127】

〔実施例 1〕

実施例 1 では、金属マグネシウムを負極活物質 5 として用い、マンガン酸化物を正極活物質として用い、本発明に基づく電解液を用いて、図 1 に示すコイン型マグネシウム電池 10 を作製し、電解液の性能について検討した。

【0128】

＜マグネシウムイオン含有非水電解液 7 の合成＞

1、2-ジメトキシエタン 10 ml に対し金属マグネシウム 0.12 g を加えた。更に、トリフルオロメタンスルホン酸メチル (MeTFS) 0.55 ml、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム (TBABF₄) 2.47 g、塩化アルミニウム (AlCl₃) 0.33 g を加えた。これは、1、2-ジメトキシエタンに金属マグネシウムを 0.50 mol/l の割合で、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを 0.50 mol/l の割合で、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを 0.75 mol/l の割合で、塩化アルミニウムを 0.25 mol/l の割合で加えたことに相当する。これらを攪拌しながら 20 時間、60℃で加熱処理することによって、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを 1、2-ジメトキシエタンに溶解させた。

10

【0129】

その後、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩 (BF₃DEE) を 1.26 ml 加え、十分攪拌した。これは、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を 1.00 mol/l の割合で加えたことに相当する。

20

【0130】

＜正極ペレット 2 及び負極活物質 5 の形成＞

まず、過マンガン酸カリウム 2 g を濃度 4 mol/l の塩酸 50 ml に加え、室温で 15 分間攪拌し静置後、生成した沈殿物を濾別し、十分水洗した後、300℃で 2 時間加熱処理して、マンガン酸化物を合成した。

【0131】

次に、上記マンガン酸化物、導電剤であるグラファイト、結着剤 (バインダー) であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、78:20:2 の質量比で混合した。この混合物に、溶媒として N-メチルピロリドン (NMP) を加え、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶解させ、生じた溶液中にマンガン酸化物とグラファイトを分散させて、正極合剤スラリーとした。得られたスラリーを温度 120℃で 2 時間加熱処理し、スラリーから NMP を蒸発させ、固化させた。この固化物を乳鉢で粉末状に破碎し、正極合剤を得た。

30

【0132】

この正極合剤 0.1 g をはかり取り、ニッケル製の金属網支持体 3 に所定の圧力で圧着して、円盤状に加圧成型し、直径 15.5 mm、厚さ 250 μm の正極ペレット 2 を形成した。

【0133】

一方、マグネシウム板を加工して直径 15.5 mm、厚さ 800 μm の円盤状に成型し、負極活物質 5 を形成した。

【0134】

＜マグネシウム電池 10 の作製＞

40

ドライルーム内でマグネシウム電池 10 を組み立てた。まず、正極缶 1 の内部に正極ペレット 2 を配置し、その上に厚さ 25 μm のポリエチレン製の微多孔性の膜からなるセパレータ 6 を配置した後、セパレータ 6 に電解液 7 を一定量、含浸、注入した。次に、セパレータ 6 の上に負極活物質 5 であるマグネシウム板を重ね、更に、封止ガasket 8 と負極カップ 4 を所定の位置に配置した。最後に、正極缶 1 と負極カップ 4 と封止ガasket 8 を介して嵌合し、外径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型マグネシウム電池 10 を作製した。

【0135】

＜放電試験＞

上記のようにして作製した実施例 1 のマグネシウム電池 10 について、0.5 mA の定

50

電流で、電池電圧が0.2 Vになるまで放電試験を行った。

【0136】

図2は、本発明の実施例1、及び、後述する比較例1～比較例6、比較例7-1、比較例7-2において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0137】

図2、及び、後述する図3～図8において、MeTFS濃度とは、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度、TBABF₄濃度とは、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムの濃度、BF₃DEE濃度とは、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩濃度のことである。

10

【0138】

なお、負極活物質5として過剰量の金属マグネシウムが使用されているため、ここで求められる放電容量は正極活物質の放電容量及び電解液の性能によって決まるものとみなすことができる。

【0139】

[比較例1～6]

比較例1～6では、電解液7の作製の際に用いた、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、塩化アルミニウム、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩について、その有無の影響を調べた。その有無以外は実施例1と同様にして、図1に示すマグネシウム電池10と同様の構造をもつマグネシウム電池を作製し、このマグネシウム電池について放電試験を行った。

20

【0140】

その結果、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを用いていない電解液を使用した、比較例2、比較例3、比較例6では、全く放電容量が得られないか、若しくは非常に小さな放電容量しか得られなかった。また、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを用いた電解液を使用した、比較例1、比較例4、比較例5では、大きな放電容量が得られたが、その値は、実施例1よりも小さかった。

【0141】

[比較例7]

30

比較例7では、電解液として、本発明に基づく電解液の代わりに、非特許文献1にマグネシウム電池用電解液として記載されている、ジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウム(Mg[AlCl₂(C₂H₅)(C₄H₉)]₂)のTHF溶液(濃度0.25mol/l)を用いた。このTHF溶液以外は実施例1と同様にして、マグネシウム電池10と同様の構造をもつマグネシウム電池を作製した。この際、比較例7-1では実施例1と同様にドライルーム内でマグネシウム電池を組み立てた。一方、比較例7-2ではアルゴングローブボックス内の不活性ガス雰囲気中でマグネシウム電池を組み立てた。

【0142】

これらのマグネシウム電池について実施例1と同様に放電試験を行ったが、比較例7-1では全く放電容量が得られなかった。比較例7-2の電池で得られた放電容量を図2に示す。

40

【0143】

比較例2、比較例3、比較例6の各電池において、放電容量が得られない、若しくは非常に小さかったことから、本発明に基づく電解液において、第四級アンモニウム塩である、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムが必須の成分であることがわかる。また、比較例7-1の電池において有効な放電容量が得られなかったことから、非特許文献1に記載されているジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウムを用いるには、アルゴングローブボックス等、不活性ガス雰囲気中でマグネシウム電池を組み立て得る設備が必要であることがわかる。

【0144】

50

一方、実施例 1、比較例 1、比較例 4、比較例 5、比較例 7-2 の各電池は、ほぼ同程度の放電容量を示した。後述する実施例 5 の結果から、これらの放電容量は主として正極活物質の放電容量によって決められたものであり、電解液は問題なくその機能を発揮したと考えられる。従って、以下に説明する実施例の電池では、実施例 1 の電池、又は、比較例 1、比較例 4、比較例 5、比較例 7-2 の各電池とほぼ同程度の放電容量が得られれば、その電池の電解液は良好であると判定することにした。

【0145】

次に、実施例 2～実施例 6 では、本発明に基づく電解液がマグネシウム電池の電解液として良好である合成条件を検討した。

【0146】

[実施例 2]

実施例 2 では、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度を $0\text{ mol/l} \sim 0.80\text{ mol/l}$ の範囲で変化させ、電解液を調製し、それ以外は実施例 1 と同様にして、電解液を用いたマグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0147】

図 3 は、本発明の比較例 2-1、実施例 2-1～実施例 2-7、実施例 1 において、電解液の合成に用いた Mg 、 MeTFS 、 TBAHF_4 、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0148】

図 3 (A) は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図 3 (B) は図 3 (A) に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量 (mAh/g)、横軸は MeTFS 濃度 (mol/l) を示す。

【0149】

図 3 (B) は、実施例 2 で電解液の合成に用いたトリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図 3 からわかるように、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度が $0.40\text{ mol/l} \sim 0.60\text{ mol/l}$ である (トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度の添加量が、 $\text{Mg } 1.00\text{ mol}$ に対し $0.80\text{ mol} \sim 1.20\text{ mol}$ である) 場合に、実施例 2 で合成した電解液はマグネシウム電池 10 の電解液として良好である。

【0150】

[実施例 3]

実施例 3 では、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムの濃度を $0\text{ mol/l} \sim 1.20\text{ mol/l}$ の範囲で変化させ、電解液を調製し、それ以外は実施例 1 と同様にして、マグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0151】

図 4 は、本発明の比較例 3-1、実施例 3-1～実施例 3-6、実施例 1 において、電解液の合成に用いた Mg 、 MeTFS 、 TBAHF_4 、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0152】

図 4 (A) は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図 4 (B) は図 4 (A) に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量 (mAh/g)、横軸は TBAHF_4 濃度 (mol/l) を示す。

【0153】

図 4 (B) は、実施例 3 で電解液の合成に用いたテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムの濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図 4 からわかるように、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムの濃度が $0.50\text{ mol/l} \sim 1.00\text{ mol/l}$ である (テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムの添加量が、 $\text{Mg } 1.00\text{ mol}$ に対し $1.00\text{ mol} \sim 2.00\text{ mol}$ である) 場合に、

10

20

30

40

50

実施例 3 で合成した電解液はマグネシウム電池 10 の電解液として良好である。

【0154】

[実施例 4]

実施例 4 では、塩化アルミニウムの濃度を $0\text{ mol/l} \sim 1.00\text{ mol/l}$ の範囲で変化させ、電解液を調製し、それ以外は実施例 1 と同様にして、マグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0155】

図 5 は、本発明の実施例 4-1 ~ 実施例 4-7、実施例 1 において、電解液の合成に用いた Mg 、 MeTFS 、 TBA BF_4 、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

10

【0156】

図 5 (A) は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図 5 (B) は図 5 (A) に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量 (mAh/g)、横軸は AlCl_3 濃度 (mol/l) を示す。

【0157】

図 5 (B) は、実施例 4 で電解液の合成に用いた塩化アルミニウムの濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図 5 からわかるように、塩化アルミニウムの濃度が 0.50 mol/l 以下である（塩化アルミニウムの添加量が、 $\text{Mg } 1.00\text{ mol/l}$ に対し 1.00 mol/l 以下である）場合に、実施例 4 で合成した電解液はマグネシウム電池 10 の電解液として良好である。

20

【0158】

[実施例 5]

実施例 5 では、マグネシウムの濃度を $0.10\text{ mol/l} \sim 1.50\text{ mol/l}$ の範囲で変化させ、電解液を調製した。この際、トリフルオロメタンスルホン酸メチルと塩化アルミニウムの濃度は Mg 濃度に等しく、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムとトリフルオロボランジエチルエーテル錯塩の濃度は Mg 濃度のそれぞれ 2 倍になるようにして、電解液を調製し、それ以外は実施例 1 と同様にして、マグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0159】

図 6 は、本発明の実施例 5-1 ~ 実施例 5-9 において、電解液の合成に用いた Mg 、 MeTFS 、 TBA BF_4 、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

30

【0160】

図 6 (A) は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図 6 (B) は図 6 (A) に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量 (mAh/g)、横軸は Mg 濃度 (mol/l) を示す。

【0161】

図 6 (B) は、実施例 5 で電解液の合成に用いた Mg の濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図 6 から、 Mg の濃度が $0\text{ mol/l} \sim 0.25\text{ mol/l}$ である領域では、放電容量が Mg 濃度にほぼ比例して増加し、その後、 $0.25\text{ mol/l} \sim 1.00\text{ mol/l}$ である領域では、放電容量が 320 (mAh/g) 程度のほぼ一定値となることがわかる。

40

【0162】

これは、 Mg の濃度が $0\text{ mol/l} \sim 0.25\text{ mol/l}$ である場合には、電解液の Mg 濃度によってマグネシウム電池の放電容量が制限されており、電解液の Mg 濃度が不足していると考えられる。一方、 Mg の濃度が $0.25\text{ mol/l} \sim 1.00\text{ mol/l}$ である場合には、電解液の Mg 濃度は十分大きいため、マグネシウム電池の放電容量は Mg 濃度に依存せず、放電容量は主として正極活物質の放電容量によって決定されていると考えられる。

【0163】

50

従って、本実施例のマグネシウム電池10では、放電容量が320 (mA h / g) 程度に達しているMg濃度が0.25 mol / l ~ 1.00 mol / lである場合には、電解液は問題なくその機能を発揮していると考えることができる。

【0164】

[実施例6]

実施例6では、電解液を合成するときの加熱温度を20℃~90℃の範囲で変化させ、それ以外は実施例1と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0165】

図7は、本発明の実施例6-1~実施例6-7、実施例1において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

10

【0166】

図7(A)は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図7(B)は図7(A)に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量 (mA h / g)、横軸は加熱温度 (℃) を示す。

【0167】

図7(B)は、実施例6で電解液を合成したときの加熱温度と、その電解液を用いて作製した電池のマグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図7に示したように、実施例6で合成した電解液は、加熱温度が50~80℃の範囲である場合に良好な放電容量を示すことがわかる。

20

【0168】

[実施例7]

実施例7では、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩の濃度を0 mol / l ~ 2.50 mol / l の範囲で変化させ、電解液を調製し、それ以外は実施例1と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0169】

図8は、本発明の実施例7-1~実施例7-7、実施例1において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、TBABF₄、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

30

【0170】

図8(A)は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図8(B)は図8(A)に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量 (mA h / g)、横軸はBF₃DEE濃度 (mol / l) を示す。

【0171】

図8(B)は、実施例7で電解液の合成に用いたトリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩の濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図8からわかるように、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩の濃度が2.00 mol / l 以下である (トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩の添加量が、Mg 1.00 mol に対し4.00 mol 以下である) 場合に、実施例7で合成した電解液はマグネシウム電池10の電解液として良好である。

40

【0172】

[実施例8]

実施例8では、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとして、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの代わりに、トリフルオロメタンスルホン酸エチルを用い、電解液を調製し、それ以外は実施例1と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0173】

図9は、本発明の実施例8において、実施例1のトリフルオロメタンスルホン酸アルキルの種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である

50

。なお、図9中、RTFSとは、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルの種類のこ
である。

【0174】

図9に示したように、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、上記の
うちのどのトリフルオロメタンスルホン酸アルキルを用いて作製した場合でも、放電容量に
関してほぼ同等の性能を示す。

【0175】

[実施例9]

実施例9では、四級アンモニウム塩として、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモ
ニウムの代わりに、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トリフル
10 オロメタンスルホン酸トリブチルメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ト
リエチルメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸トリブチルメチルアンモニウム、テ
トラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムビス（ト
リフルオロメタンスルホニル）イミド、トリブチルメチルアンモニウムビス（トリフルオ
ロメタンスルホニル）イミド、トリエチルメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタン
スルホニル）イミドを用いた。

【0176】

四級アンモニウム塩の種類以外は実施例1と同様にして、電解液を調製してこれを用い
マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0177】

図10は、本発明の実施例9-1～実施例9-8において、実施例1の第四アンモニ
ム塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図であ
る。

【0178】

図10に示したように、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、上記の
うちのどの第四級アンモニウム塩を用いて作製した場合でも、放電容量に関してほぼ同等
の性能を示す。

【0179】

[実施例10]

実施例10では、トリフルオロボラン-エーテル錯塩として、トリフルオロボラン-ジ
30 エチルエーテル錯塩の代わりに、トリフルオロボラン-ジメチルエーテル錯塩、トリフル
オロボラン-エチルメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-n-ジブチルエーテル錯
塩、トリフルオロボラン-テトラヒドロフラン錯塩を用いた。

【0180】

トリフルオロボラン-エーテル錯塩の種類以外は実施例1と同様にして、電解液を調製
してこれを用いマグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0181】

図11は、同上、本発明の実施例10-1～実施例10-4において、実施例1のトリ
フルオロボラン-エーテル錯塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電
池の放電容量を示す図である。

【0182】

図11に示したように、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、上記の
うちのどのトリフルオロボラン-エーテル錯塩を用いて作製した場合でも、放電容量に関
してほぼ同等の性能を示す。

【0183】

比較例7で示したように、非特許文献1にマグネシウム電池用電解液として記載されて
いるジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウムのTHF溶液は、アルゴングローブボ
ックス内の不活性ガス雰囲気中で取り扱う必要があるのに対し、本発明に基づくマグネシ
ウムイオン含有非水電解液は、一般的な設備であるドライルーム内で取り扱うことができ
る。

10

20

30

40

50

【0184】

また、実施例2～実施例7で示したように、溶媒である1, 2-ジメトキシエタンに対し金属マグネシウムを $0.25\text{mol/l} \sim 1.00\text{mol/l}$ の割合で加え、マグネシウム 1.00mol に対し、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを $0.80 \sim 1.20\text{mol}$ 、塩化アルミニウムを 1.00mol 以下、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを $1.00 \sim 2.00\text{mol}$ 加え、攪拌しながら $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で反応させ、その後、より好ましくはマグネシウム 1mol に対し、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を 4.00mol 以下加えるのがよい。

【0185】

本実施例のマグネシウムイオン含有非水電解液及びその製造方法は、電解液の溶媒自体を合成に用いるため、従来の方法に比べて簡便である。また、金属マグネシウムやマグネシウム塩、その他の安定な材料を出発原料として用いるため、原料の管理が容易であり、ドライルーム等の簡易な設備で、生産性よく、歩留まりよく、製造することができる。即ち、製品として電解液を実用化する際の製造コストを大幅に削減する可能性をもつ。

10

【0186】

次に、以上で説明した本発明の実施例によって合成された電解液に含まれると考えられる錯体について説明する。マグネシウムイオン含有非水電解液中に生成すると考えられる錯体の構造がいくつか考えられ、以下ではその一例について説明する。

【0187】

図12は、本発明の実施例1において、合成された電解質に含まれると考えられる錯体の構造の例を示す図である。

20

【0188】

図12(A)は、電解質の合成において、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとしてトリフルオロメタンスルホン酸メチル(MeTFS)、第四級アンモニウム塩としてテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBA BF₄)、エーテル系有機溶媒として1, 2-ジメトキシエタン(DME)、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩としてトリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩(BF₃DEE)を使用した場合に、電解液中に生成すると考えられる錯体[MgMeTFS(DME)]の構造の一例を示す。

【0189】

図12(B)は[TBA]⁺と略記したテトラブチルアンモニウムイオン([N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄)⁺)、図12(C)は[BF₄]⁻と略記したテトラフルオロホウ酸イオン、図12(D)はDMEと略記した1, 2-ジメトキシエタン(CH₃OCH₂CH₂OCH₃)、図12(E)はMeTFSと略記したトリフルオロメタンスルホン酸メチル(CF₃SO₃CH₃)、図12(F)は[TFS]⁻と略記したトリフルオロメタンスルホン酸イオン([CF₃SO₃)⁻)のそれぞれの原子配列を、分子模型及び化学式によって示している。

30

【0190】

核磁気共鳴吸収スペクトル及びX線吸収端微細構造スペクトルから、図12(A)に示す例のように、錯体[MgMeTFS(DME)]は、メチルイオン(Me⁺)の炭素原子、トリフルオロメタンスルホン酸イオン([TFS]⁻)の酸素原子、1, 2-ジメトキシエタン(DME)の酸素原子がそれぞれ、Mg原子に配位結合している構造を有していると考えられる。

40

【0191】

DMEはMgイオンと配位結合を形成してMgイオンを溶かし込むと共に、Mgイオンは、図12(A)に示すような錯体[MgMeTFS(DME)]を形成し、錯体[MgMeTFS(DME)]は解離平衡の状態にあり、Mgイオンが、エーテル系有機溶媒であるDMEに溶解した状態にある。

【0192】

[実施例11]

実施例11では、金属マグネシウムを負極活物質5として用い、マンガノ酸化物を正極

50

活物質として用い、本発明に基づく電解液を用いて、図1に示すコイン型マグネシウム電池10を作製し、電解液の性能について検討した。

【0193】

＜マグネシウムイオン含有非水電解液7の合成＞

1、2-ジメトキシエタン（DME）10mlに対し金属マグネシウム0.12gを加えた。更に、トリフルオロメタンスルホン酸メチル（MeTFS）0.55ml、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（EMITFSI）2.93g、塩化アルミニウム（AlCl₃）0.33gを加えた。これは、1、2-ジメトキシエタンに金属マグネシウムを0.50mol/lの割合で、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを0.50mol/lの割合で、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを0.75mol/lの割合で、塩化アルミニウムを0.25mol/lの割合で加えたことに相当する。これらを攪拌しながら20時間、60℃で加熱処理することによって、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを1、2-ジメトキシエタンに溶解させた。

10

【0194】

その後、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩（BF₃DEE）を1.26ml加え、十分攪拌した。これは、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を1.00mol/lの割合で加えたことに相当する。

【0195】

＜正極ペレット2及び負極活物質5の形成＞

20

まず、過マンガン酸カリウム2gを濃度4mol/lの塩酸50mlに加え、室温で15分間攪拌し、静置後、生成した沈殿物を濾別し、十分水洗した後、300℃で2時間加熱処理して、マンガン酸化物を合成した。

【0196】

次に、上記マンガン酸化物、導電剤であるグラファイト、結着剤（バインダー）であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を、78：20：2の質量比で混合した。この混合物に、溶媒としてN-メチルピロリドン（NMP）を加え、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶解させ、生じた溶液中にマンガン酸化物とグラファイトを分散させて、正極合剤スラリーとした。得られたスラリーを温度120℃で2時間加熱処理し、スラリーからNMPを蒸発させ、固化させた。この固化物を乳鉢で粉末状に破碎し、正極合剤を得た。

30

【0197】

この正極合剤0.1gをはかり取り、ニッケル製の金属網支持体3に所定の圧力で圧着して、円盤状に加圧成型し、直径15.5mm、厚さ250μmの正極ペレット2を形成した。

【0198】

一方、マグネシウム板を加工して直径15.5mm、厚さ800μmの円盤状に成型し、負極活物質5を形成した。

【0199】

＜マグネシウム電池10の作製＞

ドライルーム内でマグネシウム電池10を組み立てた。まず、正極缶1の内部に正極ペレット2を配置し、その上に厚さ25μmのポリエチレン製の微多孔性の膜からなるセパレータ6を配置した後、セパレータ6に電解液7を一定量、含浸、注入した。次に、セパレータ6の上に負極活物質5であるマグネシウム板を重ね、更に封止ガasket8と負極カップ4を所定の位置に配置した。最後に、正極缶1と負極カップ4とを封止ガasket8を介して嵌合し、外径20mm、高さ1.6mmのコイン型マグネシウム電池10を作製した。

40

【0200】

＜放電試験＞

上記のようにして作製した実施例11のマグネシウム電池10について、0.5mAの定電流で、電池電圧が0.2Vになるまで放電試験を行った。

50

【0201】

図13は、本発明の実施例11、及び、後述する比較例8～比較例13、比較例14-1、比較例14-2において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、 $AlCl_3$ 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0202】

図13、及び、後述する図14～図19において、MeTFS濃度とは、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度、EMITFSI濃度とは、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの濃度、 BF_3DEE 濃度とは、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩濃度のことである。

10

【0203】

なお、負極活物質5として過剰量の金属マグネシウムが使用されているため、ここで求められる放電容量は正極活物質の放電容量及び電解液の性能によって決まるものとみなすことができる。

【0204】

[比較例8～13]

比較例8～13では、電解液7の作製の際に用いた、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、塩化アルミニウム、及びトリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩について、その有無の影響を調べた。その有無以外は実施例11と同様にして、図1に示すマグネシウム電池10と同様の構造をもつマグネシウム電池を作製し、このマグネシウム電池について放電試験を行った。

20

【0205】

その結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを用いていない電解液を使用した、比較例9、比較例10、比較例13では、全く放電容量が得られないか、若しくは非常に小さな放電容量しか得られなかった。また、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを用いた電解液を使用した、比較例8、比較例11、比較例12では、大きな放電容量が得られたが、その値は、実施例11よりも小さかった。

【0206】

[比較例14]

比較例14では、電解液として、本発明に基づく電解液の代わりに、非特許文献1にマグネシウム電池用電解液として記載されている、ジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウム ($Mg[AlCl_2(C_2H_5)(C_4H_9)]_2$) のTHF溶液（濃度0.25mol/l）を用いた。このTHF溶液以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10と同様の構造をもつマグネシウム電池を作製した。この際、比較例14-1では実施例11と同様にドライルーム内でマグネシウム電池を組み立てた。一方、比較例14-2ではアルゴングローブボックス内の不活性ガス雰囲気中でマグネシウム電池を組み立てた。

30

【0207】

これらのマグネシウム電池について実施例11と同様に放電試験を行ったが、比較例14-1では全く放電容量が得られなかった。比較例14-2の電池で得られた放電容量を図13に示す。

40

【0208】

比較例9、比較例10、比較例13の各電池において、放電容量が得られない、若しくは非常に小さかったことから、本発明に基づく電解液において、1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩である、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドが必須の成分であることがわかる。

また、比較例14-1の電池において有効な放電容量が得られなかったことから、非特許文献1に記載されているジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウムを用いるには、アルゴングローブボックス等、不活性ガス雰囲気中でマグネシウム電池を組み立て得る設備が必要であることがわかる。

50

【0209】

一方、実施例11、比較例8、比較例11、比較例12、比較例14-2の各電池は、ほぼ同程度の放電容量を示した。後述する実施例15の結果から、これらの放電容量は主として正極活物質の放電容量によって決められたものであり、電解液は問題なくその機能を発揮したと考えられる。従って、以下に説明する実施例の電池では、実施例11の電池、又は、比較例8、比較例11、比較例12、比較例14-2の各電池とほぼ同程度の放電容量が得られれば、その電池の電解液は良好であると判定することにした。

【0210】

次に、実施例12～実施例16では、本発明に基づく電解液がマグネシウム電池の電解液として良好である合成条件を検討した。

10

【0211】

[実施例12]

実施例12では、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度を0mol/l～0.80mol/lの範囲で変化させ、電解液を調整し、それ以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0212】

図14は、本発明の比較例9-1、実施例12-1～実施例12-7、実施例11において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

20

【0213】

図14(A)は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図14(B)は図14(A)に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量(mAh/g)、横軸はMeTFS濃度(mol/l)を示す。

【0214】

図14(B)は、実施例12で電解液の合成に用いたトリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図14からわかるように、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度が0.40mol/l～0.60mol/lである(トリフルオロメタンスルホン酸メチルの濃度の添加量が、Mg1.00mol/lに対し0.80mol～1.20molである)場合に、実施例12で合成した電解液はマグネシウム電池10の電解液として良好である。

30

【0215】

[実施例13]

実施例13では、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの濃度を0mol/l～1.20mol/lの範囲で変化させ、電解液を調整し、それ以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0216】

図15は、本発明の比較例10-1、実施例13-1～実施例13-6、実施例11において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、AlCl₃、BF₃DEEの各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

40

【0217】

図15(A)は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図15(B)は図15(A)に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量(mAh/g)、横軸はEMITFSI濃度(mol/l)を示す。

【0218】

図15(B)は、実施例13で電解液の合成に用いた1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図15からわかるように、1-エチル-3-メチルイ

50

ミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの濃度が 0.50 mol/l ～ 1.00 mol/l である（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの添加量が、 $\text{Mg } 1.00\text{ mol}$ に対し 1.00 mol ～ 2.00 mol である）場合に、実施例13で合成した電解液はマグネシウム電池10の電解液として良好である。

【0219】

[実施例14]

実施例14では、塩化アルミニウムの濃度を 0 mol/l ～ 1.00 mol/l の範囲で変化させ、電解液を調整し、それ以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0220】

図16は、本発明の実施例14-1～実施例14-7、実施例11において、電解液の合成に用いた Mg 、 MeTFS 、 EMITFSI 、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0221】

図16（A）は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図16（B）は図16（A）に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量（ mAh/g ）、横軸は AlCl_3 濃度（ mol/l ）を示す。

【0222】

図16（B）は、実施例14で電解液の合成に用いた塩化アルミニウムの濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図16からわかるように、塩化アルミニウムの濃度が 0.50 mol/l 以下である（塩化アルミニウムの添加量が、 $\text{Mg } 1.00\text{ mol}$ に対し 1.00 mol 以下である）場合に、実施例14で合成した電解液はマグネシウム電池10の電解液として良好である。

【0223】

[実施例15]

実施例15では、マグネシウムの濃度を 0.10 mol/l ～ 1.50 mol/l の範囲で変化させ電解液を調整した。この際、トリフルオロメタンスルホン酸メチルと塩化アルミニウムの濃度は Mg 濃度に等しく、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムとトリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩の濃度は Mg 濃度のそれぞれ2倍になるようにして電解液を調整し、それ以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0224】

図17は、本発明の実施例15-1～実施例15-9において、電解液の合成に用いた Mg 、 MeTFS 、 EMITFSI 、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0225】

図17（A）は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図17（B）は図17（A）に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量（ mAh/g ）、横軸は Mg 濃度（ mol/l ）を示す。

【0226】

図17（B）は、実施例15で電解液の合成に用いた Mg の濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図17から、 Mg の濃度が 0 mol/l ～ 0.25 mol/l である領域では、放電容量が Mg 濃度にほぼ比例して増加し、その後、 0.25 mol/l ～ 1.00 mol/l である領域では、放電容量が 320 (mAh/g) 程度のほぼ一定値となることがわかる。

【0227】

これは、 Mg の濃度が 0 mol/l ～ 0.25 mol/l である場合には、電解液の Mg 濃度によってマグネシウム電池の放電容量が制限されており、電解液の Mg 濃度が不足

10

20

30

40

50

していると考えられる。一方、Mgの濃度が $0.25\text{mol/l} \sim 1.00\text{mol/l}$ である場合には、電解液のMg濃度は十分大きいため、マグネシウム電池の放電容量はMg濃度に依存せず、放電容量は主として正極活物質の放電容量によって決定されていると考えられる。

【0228】

従って、本実施例のマグネシウム電池10では、放電容量が 320mAh/g 程度に達しているMg濃度が $0.25\text{mol/l} \sim 1.00\text{mol/l}$ である場合には、電解液は問題なくその機能を発揮していると考えられることができる。

【0229】

[実施例16]

実施例16では、電解液を合成するときの加熱温度を $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ、それ以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0230】

図18は、本発明の実施例16-1～実施例16-7、実施例11において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0231】

図18(A)は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図18(B)は図18(A)に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量(mAh/g)、横軸は加熱温度($^\circ\text{C}$)を示す。

【0232】

図18(B)は、実施例16で電解液を合成したときの加熱温度と、その電解液を用いて作製した電池のマグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図18に示したように、実施例16で合成した電解液は、加熱温度が $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲である場合に良好な放電容量を示すことがわかる。

【0233】

[実施例17]

実施例17では、トリフルオロボランジエチルエーテル錯塩の濃度を $0\text{mol/l} \sim 2.50\text{mol/l}$ の範囲で変化させ、電解液を調整し、それ以外は実施例11と同様にして、マグネシウム電池10を作製し、その放電試験を行った。

【0234】

図19は、本発明の実施例17-1～実施例17-7、実施例11において、電解液の合成に用いたMg、MeTFS、EMITFSI、 AlCl_3 、 BF_3DEE の各濃度、及び、加熱温度と、合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量との関係を示す図である。

【0235】

図19(A)は上記各濃度及び加熱温度と放電容量を示す数表であり、図19(B)は図19(A)に示す放電容量をグラフ化した図であり、縦軸は正極活物質の放電容量(mAh/g)、横軸は BF_3DEE 濃度(mol/l)を示す。

【0236】

図19(B)は、実施例17で電解液の合成に用いたトリフルオロボランジエチルエーテル錯塩の濃度と、マグネシウム電池の放電容量との関係を示すグラフである。図19からわかるように、トリフルオロボランジエチルエーテル錯塩の濃度が 2.00mol/l 以下である(トリフルオロボランジエチルエーテル錯塩の添加量が、Mg 1.00mol に対し 4.00mol 以下である)場合に、実施例17で合成した電解液はマグネシウム電池10の電解液として良好である。

【0237】

[実施例18]

実施例 18 では、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとして、トリフルオロメタンスルホン酸メチルの代わりに、トリフルオロメタンスルホン酸エチルを用いて、電解液を調整し、それ以外は実施例 11 と同様にして、マグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0238】

図 20 は、本発明の実施例 18 において、実施例 11 のトリフルオロメタンスルホン酸アルキルの種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。なお、図 20 中、RTFS とは、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルの種類のことである。

【0239】

図 20 に示したように、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、上記のうちのどのトリフルオロメタンスルホン酸アルキルを用いて作製した場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を示す。

【0240】

[実施例 19]

実施例 19 では、1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドの代わりに、1、3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩、1、3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドを用いた。

【0241】

1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩の種類以外は実施例 11 と同様にして、電解液を調製してこれを用いマグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0242】

図 21 は、本発明の実施例 19-1～実施例 19-5 において、実施例 11 の 1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【0243】

図 21 に示したように、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、上記のうちのどの 1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を用いて作製した場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を示す。

【0244】

[実施例 20]

実施例 20 では、トリフルオロボラン-エーテル錯塩として、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩の代わりに、トリフルオロボラン-ジメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-エチルメチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-n-ジブチルエーテル錯塩、トリフルオロボラン-テトラヒドロフラン錯塩を用いた。

【0245】

1、3-アルキルメチルイミダゾリウム塩の種類以外は実施例 11 と同様にして、電解液を調製してこれを用いマグネシウム電池 10 を作製し、その放電試験を行った。

【0246】

図 22 は、同上、本発明の実施例 20-1～実施例 20-4 において、実施例 11 のトリフルオロボラン-エーテル錯塩の種類を換えて合成された電解液を用いたマグネシウム電池の放電容量を示す図である。

【0247】

図 22 に示したように、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、上記のうちのどのトリフルオロボラン-エーテル錯塩を用いて作製した場合でも、放電容量に関してほぼ同等の性能を示す。

10

20

30

40

50

【0248】

比較例14で示したように、非特許文献1にマグネシウム電池用電解液として記載されているジクロロブチルエチルアルミン酸マグネシウムのTHF溶液は、アルゴングローブボックス内の不活性ガス雰囲気中で取り扱う必要があるのに対し、本発明に基づくマグネシウムイオン含有非水電解液は、一般的な設備であるドライルーム内で取り扱うことができる。

【0249】

また、実施例12～実施例17で示したように、溶媒である1,2-ジメトキシエタンに対し金属マグネシウムを0.25mol/l～1.00mol/lの割合で加え、マグネシウム1.00molに対し、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを0.80mol～1.20mol、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを1.00mol～2.00mol、塩化アルミニウムを1.00mol以下加え、攪拌しながら50℃～80℃で反応させ、その後、より好ましくはマグネシウム1molに対し、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を4.00mol以下加えるのがよい。

【0250】

本実施例のマグネシウムイオン含有非水電解液及びその製造方法は、電解液の溶媒自体を合成に用いるため、従来の方法に比べて簡便である。また、金属マグネシウムやマグネシウム塩、その他の安定な材料を出発原料として用いるため、原料の管理が容易であり、ドライルーム等の簡易な設備で、生産性よく、歩留まりよく、製造することができる。即ち、製品として電解液を実用化する際の製造コストを大幅に削減する可能性をもつ。

【0251】

次に、以上で説明した本発明の実施例によって合成された電解液に含まれると考えられる錯体について説明する。マグネシウムイオン含有非水電解液中に生成すると考えられる錯体の構造がいくつか考えられ、以下ではその一例について説明する。

【0252】

図23は、本発明の実施例11において、合成された電解質に含まれると考えられる錯体の構造の例を示す図である。

【0253】

図23(A)は、電解質の合成において、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルとしてトリフルオロメタンスルホン酸メチル(MeTFS)、1,3-アルキルメチルイミダゾリウム塩として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMITFSI)、エーテル系有機溶媒として1,2-ジメトキシエタン(DME)、トリフルオロボラン-エーテル錯塩としてトリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩(BF₃DEE)を使用した場合に、電解液中に生成すると考えられる錯体[MgMeTFSI(DME)]の構造の一例を示す。

【0254】

図23(B)は[TFSI]⁻と略記したビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン([CF₃SO₂)₂N]⁻、図23(C)は[EMI]⁺と略記した1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン([CH₃CH₂(C₃H₃N₂)CH₃]⁺)、図23(D)はDMEと略記した1,2-ジメトキシエタン(CH₃OCH₂CH₂OCH₃)、図23(E)はMeTFSと略記したトリフルオロメタンスルホン酸メチル(CF₃SO₃CH₃)、図23(F)は[TFS]⁻と略記したトリフルオロメタンスルホン酸イオン([CF₃SO₃]⁻)のそれぞれの原子配列を、分子模型及び化学式によって示している。

【0255】

核磁気共鳴吸収スペクトル及びX線吸収端微細構造スペクトルから、図23(A)に示す例のように、錯体[MgMeTFSI(DME)]は、メチルイオン(Me⁺)の炭素原子、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン([TFSI]⁻)の酸素原子、1,2-ジメトキシエタン(DME)の酸素原子がそれぞれ、Mg原子に配位結合している構造を有していると考えられる。

【0256】

DMEはMgイオンと配位結合を形成してMgイオンを溶かし込むと共に、Mgイオンは、図23(A)に示すような錯体[MgMeTFSl(DME)]を形成し、錯体[MgMeTFSl(DME)]は解離平衡の状態にあり、Mgイオンが、エーテル系有機溶媒であるDMEに溶解した状態にある。

【0257】

[実施例(第四級アンモニウム塩と1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を同時に使用したマグネシウムイオン含有非水電解液を使用したマグネシウム電池)]

本実施例では、金属マグネシウムを負極活物質5として用い、マンガン酸化物を正極活物質として用い、第四級アンモニウム塩及び1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩を用いて、図1に示すコイン型マグネシウム電池10を作製し、その放電容量を測定した。

10

【0258】

第四級アンモニウム塩としてテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを使用して、電解液を調製した。

【0259】

<マグネシウムイオン含有非水電解液7の合成>

1、2-ジメトキシエタン10mlに対し金属マグネシウム0.12gを加えた。更に、トリフルオロメタンスルホン酸メチル(MeTFS)0.55ml、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBAHF₄)1.235g、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMITFSI)1.465g、塩化アルミニウム(AlCl₃)0.33gを加えた。これは、1、2-ジメトキシエタンに金属マグネシウムを0.50mol/lの割合で、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを0.50mol/lの割合で、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを0.35mol/lの割合で、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを0.35mol/lの割合で、塩化アルミニウムを0.25mol/lの割合で加えたことに相当する。これらを攪拌しながら20時間、60℃で加熱処理することによって、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを1、2-ジメトキシエタンに溶解させた。

20

【0260】

本実施例の電解液では、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムと1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを合わせて、金属マグネシウム1.00molに対し1.50molの割合で添加されている。

30

【0261】

その後、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩(BF₃DEE)を1.26ml加え、十分攪拌した。これは、トリフルオロボラン-ジエチルエーテル錯塩を1.00mol/lの割合で加えたことに相当する。

【0262】

実施例1、実施例11と同様にして、正極ペレット2及び負極活物質5を形成し、マグネシウム電池10を作製し、放電試験を行った結果、実施例1、実施例11とほぼ同じ放電容量が得られた。

40

【0263】

以下に説明する実施例におけるマグネシウム電池は、マグネシウム金属又はマグネシウム合金を負極活物質とし、フッ化黒鉛を正極活物質とする非水電解液系電池であり、銅を使用する電池である。

【0264】

以下の実施例におけるマグネシウム電池は、図1において、フッ化黒鉛からなる正極活物質とグラファイト等の導電剤とポリフッ化ビニリデン等の結着剤とからなる正極合剤が、網状の正極集電体と共に円盤状に加圧成型されてなる正極ペレット2、正極缶1、負極カップ4、マグネシウム金属又はマグネシウム合金を含む負極活物質5、電解液7が含侵

50

された多孔性のセパレータ 6、封止ガasket 8を備えている。

【0265】

また、以下の実施例では、コイン型電池について説明するが、正極活物質が銅と接している構成を有していれば、セパレータで挟まれた薄型の正極及び負極を渦巻き型に捲いた捲回構造を内部に有する筒型電池、角型の電池にも適用することができ、コイン型電池と同様の効果を得ることができる。

【0266】

なお、後述する実施例 21-1 から実施例 21-13 では、上記の正極合剤は、更に、銅粉末を含んでいる。また、後述する実施例 22 では、銅粉を含有しない正極合剤と、銅製の金属網支持体 3 とを使用する。更に、後述する実施例 23 では、銅粉を含有しない正極合剤と、非銅製の金属網支持体 3、内面に銅が被覆された正極缶 1 を使用する。

10

【0267】

負極活物質 5 については、マグネシウム金属、又は、マグネシウムにアルミニウム等の合金元素を添加したマグネシウム合金等が使用可能である。

【0268】

セパレータ 6 には、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンのようなポリオレフィン系の微多孔性フィルム等が使用可能である。

【0269】

マグネシウムイオンがエーテル系有機溶媒に溶解している非水電解液は、金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルと、第四級アンモニウム塩又は／及び 1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩とをエーテル系有機溶媒に添加し加熱することによって調製することができる。

20

【0270】

非水電解液は、例えば、マグネシウムイオンを含む適当な塩又は金属マグネシウム (Mg) を非プロトン性溶媒に溶解させた溶液であり、例えば、金属マグネシウムと、トリフルオロメタンスルホン酸メチル ($\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$) と、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド ($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$) と、1, 2-ジメトキシエタン ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) から合成 (調製) した溶液等が使用可能である。

30

【0271】

[実施例 21]

実施例 21 では、フッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤を使用したマグネシウム電池について説明する。

【0272】

<正極ペレット 2 の形成>

正極活物質としてのフッ化黒鉛、金属銅、導電剤としてのグラファイト、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの各粉末を混合する。グラファイトとフッ化黒鉛の質量比 ((グラファイトの質量 / フッ化黒鉛の質量) $\times 100$)、及び、銅とフッ化黒鉛の質量比 ((銅の質量) / フッ化黒鉛の質量) $\times 100$) がそれぞれ所定の値となるような組成で混合した。

40

【0273】

この混合体を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液に分散させて正極合剤スラリーとした。このスラリーを、温度 120℃ で 2 時間乾燥させて NMP を揮発させ、乳鉢で粉末状に破碎し正極合剤とした。この正極合剤を 0.1g 量り取り、ニッケル (Ni) 製のエキスパンドメタルを正極集電体として、所定圧で円盤状に加圧成型し、直径 15.5mm、厚さ 250 μm の正極ペレットとした。なお、使用した Ni 製のエキスパンドメタル (サンクメタル (株) 製) において、メッシュ短目方向の中心距離 = SW = 0.75mm、メッシュ長目方向の中心距離 = LW = 1.50mm、刻み幅 = W = 0.1mm、材料の厚み = T = 0.1mm である。

50

【0274】

マグネシウム板を加工して直径15.5mm、厚さ800μmの円盤状に成型し、負極ペレットとした。

【0275】

＜マグネシウムイオン含有非水電解液7の調製＞

1、2-ジメトキシエタン溶液に対し、金属マグネシウムを0.25mol/L、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを0.25mol、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを0.5molの割合で加え、これらを攪拌しながら20時間、60℃で加熱処理をおこない、電解液とした。

【0276】

次に、正極ペレットを収納したステンレス製の正極缶の上に、厚さ25μmのポリエチレン製の微多孔セパレータを置いて、その上から、作製した電解液を一定量注入し、その上から、前述の負極ペレット、封止ガasket、ステンレス製の負極カップを積層した。最後にこれを嵌合し、アルゴングローブボックスの中から回収して、外形20mm、高さ1.6mmのコイン型電池を作製した。

【0277】

[比較例15]

実施例21の電池において、正極合剤中の銅の含有量を0(ゼロ)とする構成としたものを作成した。

【0278】

図24は、本発明の実施例において、正極合剤の放電容量の関係を示し、正極合剤中に銅を添加した場合の、銅とフッ化黒鉛の質量比((銅の質量/フッ化黒鉛の質量)×100)とフッ化黒鉛の放電容量の関係を示す図である。

【0279】

図24(A)は正極合剤と放電容量を示す数表であり、図24(B)は図24(A)をグラフ化した図であり、縦軸はフッ化黒鉛の放電容量(mAh/g)、横軸は銅とフッ化黒鉛の質量比((銅の質量/フッ化黒鉛の質量)×100)を示す。

【0280】

実施例21-1から実施例21-13、及び、比較例15のマグネシウム電池では、フッ化黒鉛(CF)、金属銅(Cu)、グラファイト(C)、ポリフッ化ビニリデン(PFV)の各粉末を、図24(A)に示すような質量組成(%)で秤量して上述した方法によって製作された正極合剤を使用した。

【0281】

作製した実施例21-1から実施例21-13、及び、比較例15のマグネシウム電池について、0.1mAの定電流で、電池電圧が0Vになるまで放電試験を行ない、放電容量を評価した。

【0282】

図25は、本発明の実施例において、放電容量の変化を示し、一例として、比較例15と実施例21-10に関する正極の放電容量を示す図であり、縦軸は電圧(V)、横軸は正極放電容量(mAh/g)を示す。

【0283】

放電試験の結果、図24(A)の表の最右側列、及び、図24(B)のグラフに示すような放電容量が得られた。図24に示す結果より、正極合剤中に銅が添加されていない比較例15のマグネシウム電池と比較すると、正極合剤中に銅を添加することによってフッ化黒鉛の放電容量は大きくなり、放電容量を大きくする効果は、銅とフッ化黒鉛の質量比((銅の質量/フッ化黒鉛の質量)×100)が3.0以上の場合に得られる。また、同比が15.0を超えた場合、放電容量はほぼ一定であり、比較例15の電池の約7.2倍となり、理論容量の約99%に相当する値となる。

【0284】

図24に示す結果から明らかなように、実施例21-10～21-13の電池の放電容

10

20

30

40

50

量は、比較例 15 の電池の約 7.1 倍以上となり、放電容量は非常に大きく、マグネシウムフッ化黒鉛電池においては、銅を含有する正極合剤を使用することが好ましいことが明らかである。

【0285】

図 24 (B) に示すように、正極合剤中に添加される銅の比、即ち、比 (銅の質量 / フッ化黒鉛の質量) $\times 100$ がそれぞれ、8.5、10.0、12.3、15.0 である場合、放電容量は、理論容量 (約 860 mA h / g) の 70%、80%、90%、98.8% に達している。

【0286】

正極合剤中の銅は、導電剤であるグラファイトや、結着剤であるポリフッ化ビニリデンと同様、それ自身は放電容量を持たないことから、銅とフッ化黒鉛の質量比は放電容量を大きくする効果の得られる上限値以下が適当である。従って、マグネシウムフッ化黒鉛電池において、放電容量を大きくする効果を得るために正極合剤中に銅を添加する場合は、フッ化黒鉛の質量 100 に対し、銅の質量を 3.0 以上、15.0 以下とするのが好ましい。

【0287】

また、フッ化黒鉛の質量 100 に対し、銅の質量を少なくとも 8.5、10.0、12.3、15.0 とすればそれぞれ、理論容量の 70%、80%、90%、98.8% を得ることができるので、大量の銅を正極合剤に含有させる必要がなく、電池の内容積の増大を招くことがない。

【0288】

[実施例 22]

実施例 22 では、フッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤を使用せずに、銅からなる正極集電体を使用したマグネシウム電池について説明する。

【0289】

実施例 22 のマグネシウム電池は、比較例 15 の電池において、ニッケル製のエキスパンドメタルに換えて、銅 (Cu) 製のエキスパンドメタルを用いて正極集電体を構成した以外は、比較例 15 の電池と同様にして作製した。なお、使用した Cu 製のエキスパンドメタル (サンクメタル (株) 製) において、メッシュ短目方向の中心距離 = SW = 0.75 mm、メッシュ長目方向の中心距離 = LW = 1.50 mm、刻み幅 = W = 0.1 mm、材料の厚み = T = 0.1 mm である。

【0290】

作製した実施例 22 の電池について、実施例 21 の電池の場合と同様にして、0.1 mA の定電流で、電池電圧が 0 V になるまで放電試験を行った。

【0291】

図 26 は、本発明の実施例において、銅製の正極集電体を使用した場合のフッ化黒鉛の放電容量を示す図である。

【0292】

図 26 に示す結果から明らかなように、正極集電体が Cu 製のエキスパンドメタルから構成された実施例 22 の電池の放電容量は、正極集電体が Ni 製のエキスパンドメタルから構成された比較例 15 の電池の放電容量の約 7.0 倍である。実施例 22 の電池の放電容量は、実施例 21 - 10 ~ 21 - 13 の電池の放電容量に近い値であり、理論容量の約 96% に相当する。実施例 22 の電池は、放電容量は非常に大きく、マグネシウムフッ化黒鉛電池においては、正極集電体として銅製のものをを用いることが好ましいことが明らかである。

【0293】

なお、銅からなる正極集電体に換えて、銅で被覆された金属 (導電材料) からなる正極集電体を使用することもできる。銅以外の金属面へ蒸着、スパッタリングによって銅被覆された導電材料を用いて、また、銅以外の金属面に銅をクラッドしたクラッド材料を用いて、正極集電体を作製することができる。例えば、Ni 製のエキスパンドメタルの面を、

蒸着、スパッタリングによって銅被覆したものを使用することができる。

【0294】

[実施例23]

実施例23では、フッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤を使用せずに、また、銅からなる正極集電体を使用せずに、内面が銅で被覆された正極缶を使用したマグネシウム電池について説明する。

【0295】

実施例23のマグネシウム電池は、比較例15の電池において、ステンレス製の正極缶に換えて、内面が銅で被覆された正極缶を使用した点以外は、比較例15の電池と同様にして作製した。ステンレスと銅をクラッドしたクラッド材からなる正極缶を使用した。

10

【0296】

作製した実施例23の電池について、実施例21、実施例22の電池の場合と同様にして、0.1mAの定電流で、電池電圧が0Vになるまで放電試験を行った。

【0297】

図27は、本発明の実施例において、正極缶の内面を銅で被覆した場合のフッ化黒鉛の放電容量を示す図である。

【0298】

図27に示す結果から明らかなように、内面が銅で被覆された正極缶を使用した実施例23の電池の放電容量は、ステンレス製の正極缶を使用した比較例15の電池の放電容量の約6.8倍である。実施例23の電池の放電容量は、実施例21-10~21-13の電池の放電容量よりやや小さいが、理論容量の約93%に相当する。実施例23の電池は、放電容量は非常に大きく、マグネシウムフッ化黒鉛電池においては、内面が銅で被覆されている正極缶を用いることが好ましいことが明らかである。

20

【0299】

なお、内面が銅で被覆された正極缶は、銅以外の金属と銅をクラッドしたクラッド材、銅以外の金属面へ蒸着、スパッタリングによって銅被覆された材料を使用して作製することができる。

【0300】

[実施例（電解液の組成を変更したマグネシウム電池）]

実施例21~実施例23では、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミドを用いて調製した電解液を使用してマグネシウム電池を作製したが、本実施例では、実施例21~実施例23において、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを用いて調製した電解液を使用してマグネシウム電池を作製した。

30

【0301】

<マグネシウムイオン含有非水電解液7の調製>

1、2-ジメトキシエタン溶液に対し、金属マグネシウムを0.25mol/L、トリフルオロメタンスルホン酸メチルを0.25mol、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムを0.5molの割合で加え、これらを攪拌しながら20時間、60℃で加熱処理をおこない、電解液とした。

【0302】

この電解液を使用して作成されたマグネシウム電池10の放電試験を行った結果、実施例21-11、実施例22、実施例23とほぼ同じ放電容量が得られた。

40

【0303】

以上説明したように、正極活物質が銅と接している構成を採用することによって、非常に大きな放電容量を有するマグネシウム電池を提供することができる。

【0304】

以上説明した実施例では、フッ化黒鉛からなる正極活物質及び銅を含む正極合剤を使用した電池（実施例21）、銅からなる正極集電体又は銅で被覆された金属（導電材料）からなる正極集電体を使用した電池（実施例22）、内面が銅で被覆された正極缶を使用した電池（実施例23）について説明したが、（1）銅を含む正極合剤の構成、（2）銅からな

50

る正極集電体又は銅で被覆されてなる正極集電体の構成、(3)内面が銅で被覆された正極缶の構成の何れか2以上の構成を組み合わせて使用して、理論容量の約99%に相当する放電容量を有するマグネシウム電池を作製することもできる。

【0305】

以上、本発明を実施の形態について説明したが、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づいて各種の変形が可能である。

【0306】

例えば、一次又は二次電池として好適な本発明に基づく電気化学デバイスにおいて、その形状、構成、材質等は本発明を逸脱しない限り、適宜選択可能であり、円筒型、角型、コイン型、捲回型等の種々の形状、サイズを有する電池に適用することが可能である。

10

【産業上の利用可能性】

【0307】

本発明に係る電気化学デバイスは、大きなエネルギー容量等、金属マグネシウム等の多価金属が有する、負極活物質としての優れた特性を、十分に引き出すことができる構成を有するマグネシウム二次電池等を提供することができ、小型電子機器の小型化、軽量化、携帯機器化を可能とし、利便性の向上及び低価格化を実現することができる。

【符号の説明】

【0308】

1…正極缶、2…正極ペレット、3…金属網支持体、4…負極カップ、5…負極活物質、6…セパレータ、7…電解液、8…封止ガスケット、10…マグネシウム電池、11…正極、12…負極

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0309】

【特許文献1】特表2003-512704（段落0017、段落0048～0049、図3）

【特許文献2】特開2004-259650（段落0015～0019、段落0020、段落0034～0035）

【非特許文献】

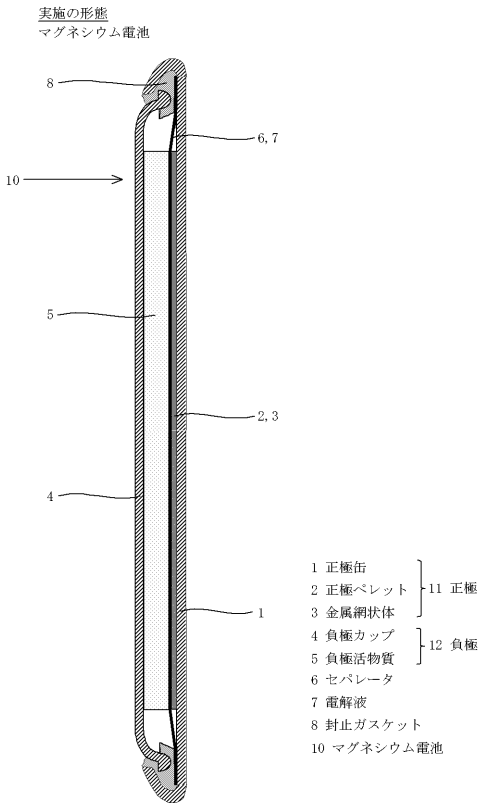
【0310】

30

【非特許文献1】D. Aurbach et al, “Prototype systems for rechargeable magnesium batteries”, Nature 407, p.724-727(2000)（図3、図4、第726頁左欄第41行～同欄第56行）

【非特許文献2】Jerome Giraudet et al, “Magnesium batteries : Towards a first use of graphite fluorides”, Journal of Power Sources 173(2007) 592 - 598 (3.2.3 Effect of the electrolyte composition and of the re-fluorimation treatment)

【図 1】



【図 2】

実施例

マグネシウム電池の放電容量

電池	Mg 濃度 (※)	MeTFS 濃度 (※)	TBAF ₄ 濃度 (※)	AlCl ₃ 濃度 (※)	加熱温度 (℃)	BF ₃ DEE 濃度 (※)	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	0.50	0.50	0.75	0.25	60	1.00	320.5
比較例 1	0.50	0.50	0.75				308.7
比較例 2	0.50	0.50		0.25			12.3
比較例 3	0.50	0.50				1.00	0.0
比較例 4	0.50	0.50	0.75	0.25			313.0
比較例 5	0.50	0.50	0.75			1.00	316.1
比較例 6	0.50	0.50		0.25		1.00	20.4
比較例 7-1	0.25mol/l	Mg [AlCl ₃ (C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉) ₂] の THF 溶液					0.0
比較例 7-2	0.25mol/l	Mg [AlCl ₃ (C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉) ₂] の THF 溶液					314.0

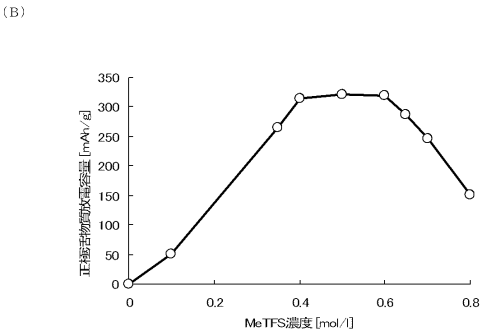
※ : mol / l

【図 3】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	TBAF ₄ 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (℃)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
比較例 2-1	0.50	0.00			60	1.00	0.0
実施例 2-1		0.10					51.4
実施例 2-2		0.35					265.3
実施例 2-3		0.40					314.1
実施例 1		0.50	0.75	0.25			320.5
実施例 2-4		0.60					320.0
実施例 2-5		0.65					287.0
実施例 2-6		0.70					246.8
実施例 2-7		0.80					151.3

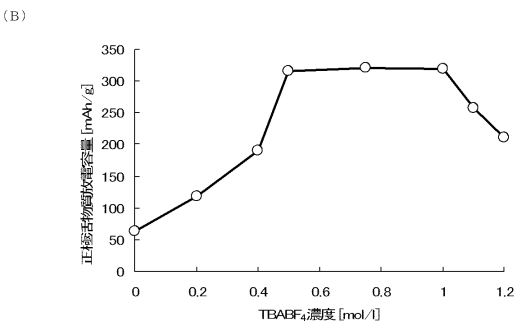


【図 4】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	TBAF ₄ 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (℃)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
比較例 3-1	0.50	0.50	0.00		60	1.00	63.8
実施例 3-1			0.20				119.1
実施例 3-2			0.40				190.5
実施例 3-3			0.50	0.25			315.9
実施例 1			0.75	0.25			320.5
実施例 3-4			1.00				318.6
実施例 3-5			1.10				256.6
実施例 3-6			1.20				211.4



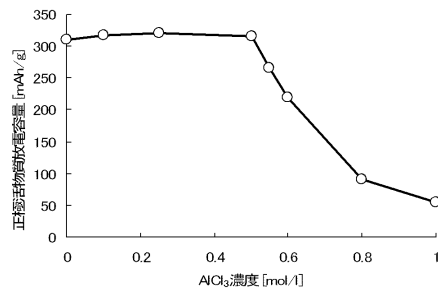
【図 5】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	Me T F S 濃度 (mol/l)	T B A B F ₄ 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	B F ₃ D E E 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例 4-1	0.50	0.50	0.75	0.00	60	1.00	310.4
実施例 4-2				0.10			318.0
実施例 1				0.25			320.5
実施例 4-3				0.50			315.0
実施例 4-4				0.55			265.2
実施例 4-5				0.60			219.0
実施例 4-6				0.80			91.2
実施例 4-7				1.00			54.9

(B)



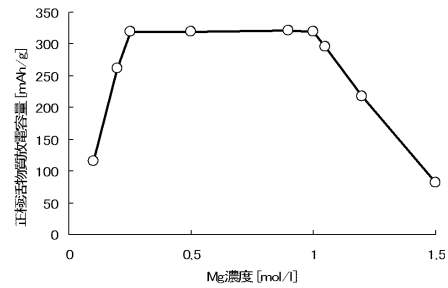
【図 6】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	Me T F S 濃度 (mol/l)	T B A B F ₄ 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	B F ₃ D E E 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例 5-1	0.10	0.10	0.20	0.10	60	0.20	115.4
実施例 5-2	0.20	0.20	0.40	0.20		0.40	262.0
実施例 5-3	0.25	0.25	0.50	0.25		0.50	318.7
実施例 5-4	0.50	0.50	1.00	0.50		1.00	319.4
実施例 5-5	0.90	0.90	1.80	0.90		1.80	320.5
実施例 5-6	1.00	1.00	2.00	1.00		2.00	320.1
実施例 5-7	1.05	1.05	2.10	1.05		2.10	295.4
実施例 5-8	1.20	1.20	2.40	1.20		2.40	218.2
実施例 5-9	1.50	1.50	3.00	1.50		3.00	82.1

(B)



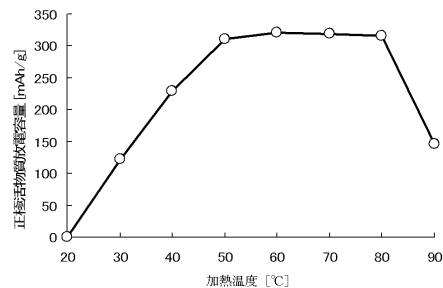
【図 7】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	Me T F S 濃度 (mol/l)	T B A B F ₄ 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	B F ₃ D E E 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例 6-1	0.50	0.50	0.75	0.25	20	1.00	0.0
実施例 6-2					30		122.8
実施例 6-3					40		228.6
実施例 6-4					50		310.2
実施例 1					60		320.5
実施例 6-5					70		320.0
実施例 6-6					80		316.7
実施例 6-7					90		146.3

(B)



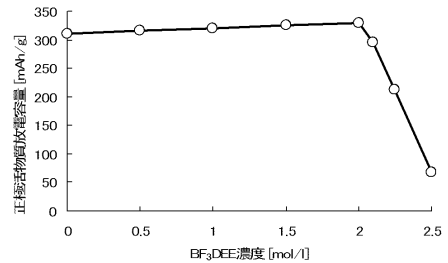
【図 8】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	Me T F S 濃度 (mol/l)	T B A B F ₄ 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	B F ₃ D E E 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例 7-1	0.50	0.50	0.75	0.25	60	0.00	310.8
実施例 7-2						0.50	315.4
実施例 1						1.00	320.5
実施例 7-3						1.50	324.6
実施例 7-4						2.00	330.0
実施例 7-5						2.10	294.7
実施例 7-6						2.25	212.1
実施例 7-7						2.50	67.0

(B)



【図 9】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

電池	R T F S	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	C ₂ H ₅ CF ₃ SO ₃	320.5
実施例 8	C ₂ H ₅ CF ₃ SO ₃	316.8

【図 10】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

電池	第四級アンモニウム塩	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	$\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	320.5
実施例 9-1	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	320.1
実施例 9-2	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$	313.2
実施例 9-3	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$	321.0
実施例 9-4	$\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$	314.8
実施例 9-5	$\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$	324.6
実施例 9-6	$(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	322.6
実施例 9-7	$(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$	318.7
実施例 9-8	$(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$	325.4

【図 11】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

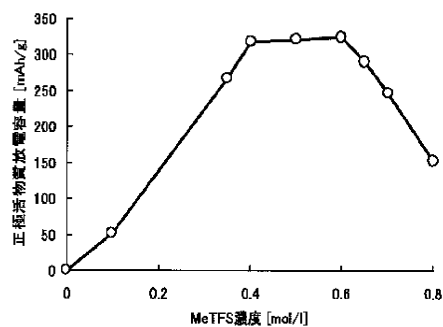
電池	トリフルオロボラン-エーテル錯塩	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	$\text{BF}_3((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$	320.5
実施例 10-1	$\text{BF}_3((\text{CH}_3)_2\text{O})$	321.8
実施例 10-2	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)$	325.4
実施例 10-3	$\text{BF}_3((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O})$	320.2
実施例 10-4	$\text{BF}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	326.8

【図 14】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	EMITFSI 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
比較例 9-1	0.50	0.00	0.75	0.25	60	1.00	0.0
実施例 12-1		0.10					51.6
実施例 12-2		0.30					267.4
実施例 12-3		0.40					317.5
実施例 11		0.50					321.5
実施例 12-4		0.60					324.2
実施例 12-5		0.65					290.2
実施例 12-6		0.70					247.1
実施例 12-7		0.80					153.6

(B)



【図 13】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

電池	Mg 濃度 (*)	MeTFS 濃度 (*)	EMITFSI 濃度 (*)	AlCl ₃ 濃度 (*)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (*)	放電容量 (mAh/g)
実施例 11	0.50	0.50	0.75	0.25	60	1.00	321.5
比較例 8	0.50	0.50	0.75				310.0
比較例 9	0.50	0.50		0.25			12.3
比較例 10	0.50	0.50				1.00	0.0
比較例 11	0.50	0.50	0.75	0.25			314.0
比較例 12	0.50	0.50	0.75			1.00	320.4
比較例 13	0.50	0.50		0.25		1.00	20.4
比較例 14-1	0.25mol/l Mg [AlCl ₃ (C ₂ H ₅) ₂ (C ₄ H ₉) ₂] の THF 溶液						0.0
比較例 14-2	0.25mol/l Mg [AlCl ₃ (C ₂ H ₅) ₂ (C ₄ H ₉) ₂] の THF 溶液						314.0

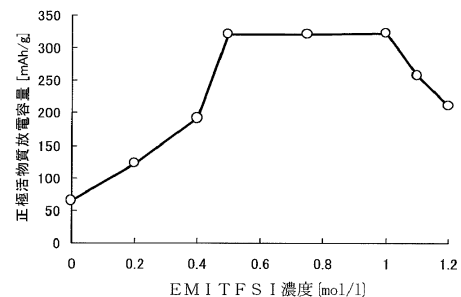
*: mol/l

【図 15】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	EMITFSI 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
比較例 10-1	0.50	0.50	0.00	0.25	60	1.00	65.0
実施例 13-1			0.20				122.3
実施例 13-2			0.40				191.5
実施例 13-3			0.50				320.3
実施例 11			0.75				321.5
実施例 13-4			1.00				322.9
実施例 13-5	0.50	0.50	1.10	0.25	60	1.00	256.9
実施例 13-6			1.20				211.6

(B)



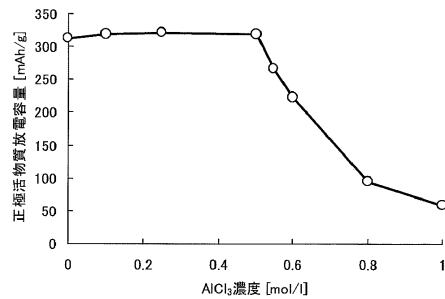
【図 16】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	EMITFSI 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
比較例14-1	0.50	0.50	0.75	0.00	60	1.00	312.5
実施例14-2				0.10			319.3
実施例11				0.25			321.5
実施例14-3				0.50			319.2
実施例14-4				0.55			266.6
実施例14-5				0.60			223.2
実施例14-6				0.80			94.2
実施例14-7				1.00			59.0

(B)



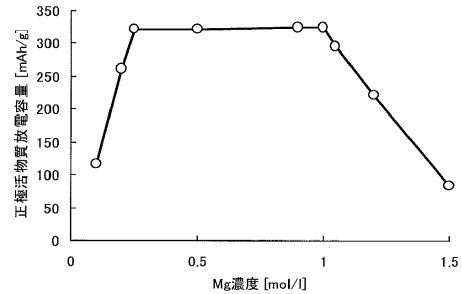
【図 17】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	EMITFSI 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例15-1	0.10	0.10	0.20	0.10	60	0.20	115.5
実施例15-2	0.20	0.20	0.40	0.20		0.40	262.1
実施例15-3	0.25	0.25	0.50	0.25		0.50	321.1
実施例15-4	0.50	0.50	1.00	0.50		1.00	321.4
実施例15-5	0.90	0.90	1.80	0.90		1.80	324.8
実施例15-6	1.00	1.00	2.00	1.00		2.00	324.1
実施例15-7	1.05	1.05	2.10	1.05		2.10	295.5
実施例15-8	1.20	1.20	2.40	1.20	60	2.40	220.2
実施例15-9	1.50	1.50	3.00	1.50		3.00	83.2

(B)



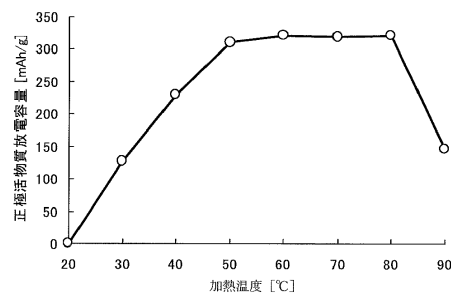
【図 18】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	EMITFSI 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例16-1	0.50	0.50	0.75	0.25	20	1.00	0.0
実施例16-2					30		127.1
実施例16-3					40		229.8
実施例16-4					50		310.4
実施例11					60		321.5
実施例16-5					70		320.2
実施例16-6					80		320.9
実施例16-7					90		146.5

(B)



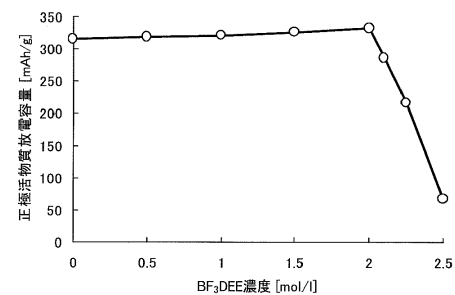
【図 19】

実施例
マグネシウム電池の放電容量

(A)

電池	Mg 濃度 (mol/l)	MeTFS 濃度 (mol/l)	EMITFSI 濃度 (mol/l)	AlCl ₃ 濃度 (mol/l)	加熱温度 (°C)	BF ₃ DEE 濃度 (mol/l)	放電容量 (mAh/g)
実施例17-1	0.50	0.50	0.75	0.25	60	0.00	315.0
実施例17-2						0.50	318.5
実施例11						1.00	321.5
実施例17-3						1.50	326.8
実施例17-4						2.00	333.0
実施例17-5						2.10	286.0
実施例17-6						2.25	215.4
実施例17-7						2.50	67.3

(B)



【図 20】

実施例

マグネシウム電池の放電容量

電池	RTFS	放電容量 (mAh/g)
実施例 11	$\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$	321.5
実施例 18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_3\text{SO}_3$	318.4

【図 22】

実施例

マグネシウム電池の放電容量

電池	トリフルオロボラン-エーテル錯塩	放電容量 (mAh/g)
実施例11	$\text{BF}_3((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$	321.5
実施例20-1	$\text{BF}_3((\text{CH}_3)_2\text{O})$	321.8
実施例20-2	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)$	326.3
実施例20-3	$\text{BF}_3((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O})$	322.9
実施例20-4	$\text{BF}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	325.2

【図 21】

実施例

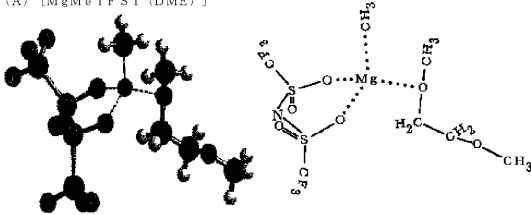
マグネシウム電池の放電容量

電池	1, 3-アルキルメチルイミダゾリウム塩	放電容量 (mAh/g)
実施例11	$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$	321.5
実施例19-1	$[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$	320.4
実施例19-2	$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]\text{BF}_4$	314.5
実施例19-3	$[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]\text{BF}_4$	321.7
実施例19-4	$[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$	315.1
実施例19-5	$[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$	320.6

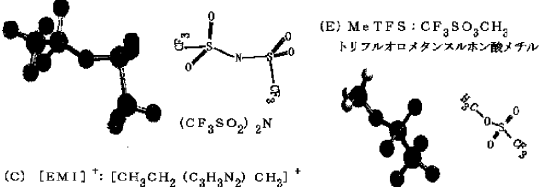
【図 23】

実施例

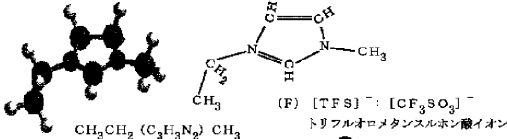
イミダゾリウム塩を用いた場合における電解液中の錯体の構造

(A) $[\text{MgMeTFSI}(\text{DME})]$ (B) $[\text{TFSI}]^- : [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

ビス(トリフルオロメタンスルホンル) イミドイオン

(C) $[\text{EMI}]^+ : [\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+$

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン

(D) $\text{DME} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

1, 2-ジメトキシエタン



【図 24】

実施例

正極合剤の組成と放電容量

	質量組成/%				質量比×100		CF放電容量/ mAh g ⁻¹
	CF	Cu	C	PFV	Cu/CF	C/CF	
比較例15	85.45	0.00	8.55		0.0		118.0
実施例21-1	84.68	0.85	8.47		1.0		118.5
実施例21-2	83.93	1.68	8.39		2.0		120.1
実施例21-3	83.55	2.09	8.36		2.5		121.5
実施例21-4	83.19	2.50	8.31		3.0		154.8
実施例21-5	81.74	4.09	8.17		5.0		347.8
実施例21-6	80.34	5.62	8.04		7.0		502.9
実施例21-7	78.99	7.11	7.90	6	9.0	10.0	641.9
実施例21-8	77.69	8.55	7.76		11.0		736.5
実施例21-9	76.42	9.93	7.65		13.0		802.3
実施例21-10	75.50	10.95	7.55		14.5		841.2
実施例21-11	75.20	11.28	7.52		15.0		850.0
実施例21-12	74.90	11.61	7.49		15.5		850.1
実施例21-13	72.31	14.46	7.23		20.0		850.0

CF : フッ化黒鉛

PFV : ポリフッ化ビニリデン

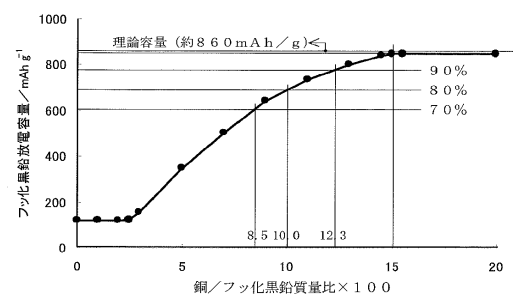
Cu : 銅

Cu/CF : 銅/フッ化黒鉛

C : グラファイト

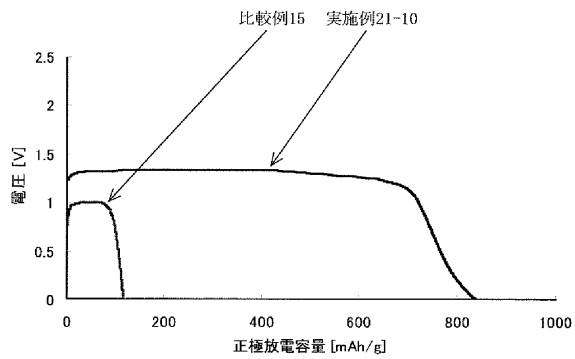
C/CF : グラファイト/フッ化黒鉛

(B)



【図 2 5】

実施例
放電容量の変化



【図 2 7】

実施例
正極缶の内面を銅で被覆した場合の放電容量

	フッ化黒鉛 放電容量/ mAh g^{-1}
比較例15	118.0
実施例23	802.4

【図 2 6】

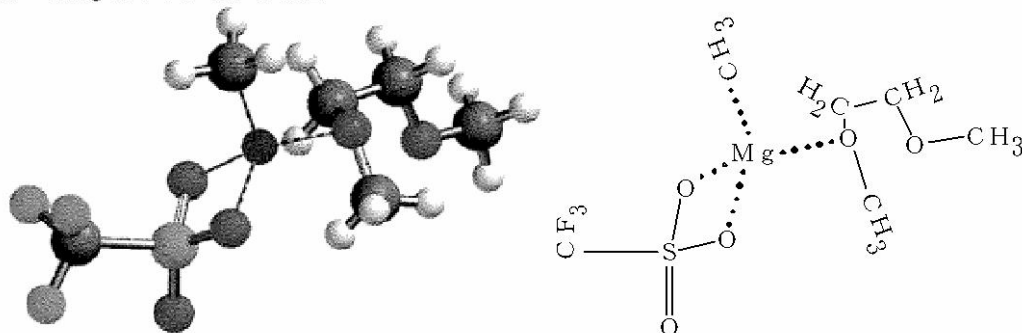
実施例
銅製の正極集電体を使用した場合の放電容量

	フッ化黒鉛 放電容量/ mAh g^{-1}
比較例15	118.0
実施例22	823.8

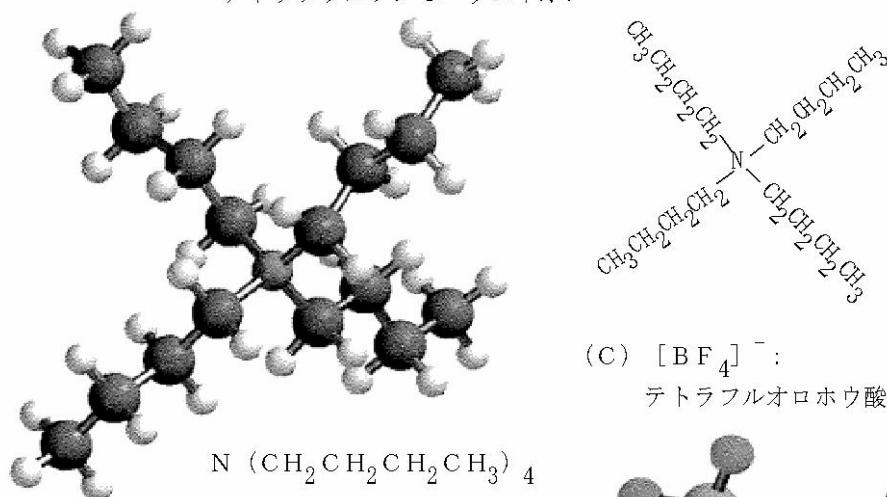
【図 1 2】

実施例

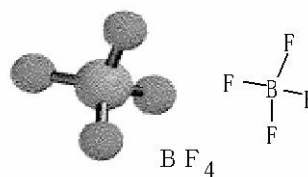
四級アンモニウム塩を用いた場合における電解液中の錯体の構造

(A) $[\text{MgMeTFS}] \text{DME}$ (B) $[\text{TBA}]^+ : [\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$

テトラブチルアンモニウムイオン

(C) $[\text{BF}_4]^-$:

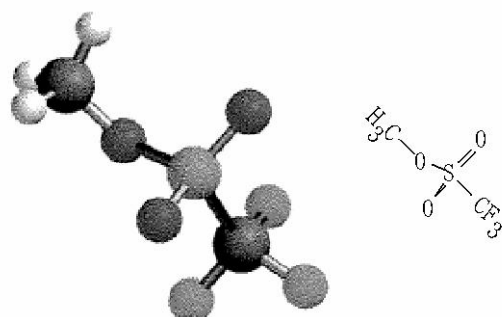
テトラフルオロボウ酸イオン

(D) $\text{DME} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

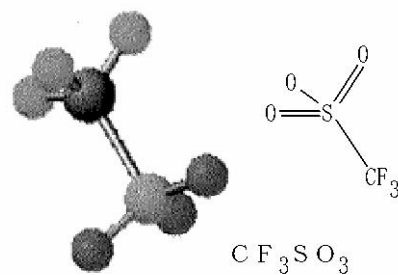
1, 2-ジメトキシエタン

(E) $\text{MeTFS} : \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$

トリフルオロメタンスルホン酸メチル

(F) $[\text{TFS}]^- : [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$

トリフルオロメタンスルホン酸イオン



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	4/46	(2006.01)	H01M	4/46	
H01M	4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z
H01M	4/583	(2010.01)	H01M	4/583	

(72)発明者 仙田 結
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開2004-265677 (JP, A)
特開2007-188709 (JP, A)
特開2007-188694 (JP, A)
特開2007-280627 (JP, A)
特開2004-256676 (JP, A)
国際公開第2007/055172 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/13-62
H01M 10/05-0587