

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-511161

(P2014-511161A)

(43) 公表日 平成26年5月12日(2014.5.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/13 (2010.01)	HO 1M 4/13	5HO17
HO 1M 4/66 (2006.01)	HO 1M 4/66 A	5HO29
HO 1M 4/70 (2006.01)	HO 1M 4/70 A	5HO50
HO 1M 4/75 (2006.01)	HO 1M 4/75 Z	
HO 1M 4/80 (2006.01)	HO 1M 4/80 C	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-557782 (P2013-557782)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月5日 (2012.3.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年11月6日 (2013.11.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/027669
 (87) 国際公開番号 W02012/122080
 (87) 国際公開日 平成24年9月13日 (2012.9.13)
 (31) 優先権主張番号 13/043, 296
 (32) 優先日 平成23年3月8日 (2011.3.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 512303079
 ペリオン テクノロジーズ インク.
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
 2138 ケンブリッジ, スイート 10
 5, マウント オーバーン ストリート
 625
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100136858
 弁理士 池田 浩
 (74) 代理人 100179589
 弁理士 酒匂 健吾

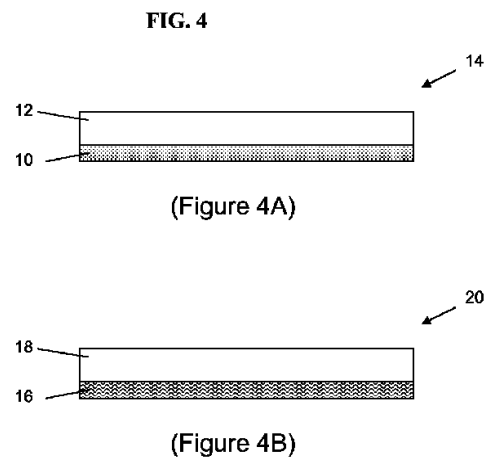
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充電式マグネシウムイオンセルコンポーネント及びアセンブリ

(57) 【要約】

炭素質材料を含有する電流コレクタと、該電流コレクタ上に積層し、電極活物質を有する電極層、とをそなえるマグネシウム電池の電極アセンブリが記載される。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウム電池の電極アセンブリであって、
炭素質材料を含有する電流コレクタと、
該電流コレクタ上に積層し、電極活物質を有する電極層、
とをそなえるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、
前記炭素質材料が、黒鉛状炭素、炭素繊維、ガラス状炭素、熱分解炭素、非晶質炭素又はこれらの組み合わせからなるグループから選択されるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、
該マグネシウム電池の電極アセンブリは形状因子を有し、
該形状因子は、シート、フィルム、フォイル、ロッド、チューブ、プレート、織布、不織布、布地、テープ、マイクロフォイル、コーティング、ラミネート及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される 1 以上の形状因子であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電極が正極であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

20

【請求項 5】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電極が負極であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 6】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電流コレクタが炭素質材料で作られているマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電流コレクタが炭素質材料と第 2 の材料とを有する複合電流コレクタであるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

30

【請求項 8】

請求項 7 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記第 2 の材料が金属であり、前記電流コレクタが炭素質材料をコーティングした金属を有するマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電極が正極であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電極が負極であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

40

【請求項 11】

請求項 8 に記載の電流コレクタであって、前記金属が Al、Cu、Ti、Ni、ステンレス鋼及びこれらの合金からなるグループから選択される 1 以上の金属である電流コレクタ。

【請求項 12】

請求項 4 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、
前記正極の活物質が、シェブレル相： Mo_6S_8 、 MnO_2 、 CuS 、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 CrS_2 及び VOPO_4 、
層状化合物： TiS_2 、 V_2O_5 、 MgVO_3 、 MoS_2 、 MgV_2O_5 、 MoO_3 、スピネル構造化合物： CuCr_2S_4 、 MgCr_2S_4 、 MgMn_2O_4 及び Mg_2MnO_4 、ナシコン構造化合物： $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{MgV}_2(\text{PO}_4)_3$ 、オリビン構造化合物： MgMnSiO_4 及び $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、タボライト構造化合物： $\text{Mg}_{0.5}\text{VPO}_4\text{F}$ 、ピ

50

ロリン酸塩： TiP_2O_7 及び VP_2O_7 、 FeF_3 、並びにこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の物質であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項13】

請求項12に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記正極の電極層がさらに導電性添加剤を含有するマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項14】

請求項12に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記正極の電極層がさらにポリマーバインダを含有するマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項15】

請求項4に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、負極及び電解質をさらにそなえるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

10

【請求項16】

請求項15に記載のマグネシウム電池であって、前記電解質が、

ルイス塩基性の有機マグネシウム化合物 $RMgX$ 、ここで、Rは、メチル、エチル、ブチルといったアルキル配位子、アリール、ベンジル、アミド、ナフタール、フェニル、アルケニル、アルキニル、又はそれらの誘導体からなるグループから選択され、Xは、F、Cl、Br、Iといったハロゲン化物である、と、

$AlCl_3$ 、 BCl_3 、 $AlCl_2Et$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiCl_4$ 及びこれらの混合物からなるグループから選択されるルイス酸化合物と、

溶剤、

とを有するマグネシウム電池。

20

【請求項17】

請求項16に記載のマグネシウム電池であって

前記溶剤が、エーテル、ポリエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、グリム、モノグリム、ジメチルグリコール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルグリム、ジグリム、プログリム、エチルジグリム、トリグリム、ブチルジグリム、テトラグリム、ポリグリム、ヒグリム及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の溶剤であるマグネシウム電池。

【請求項18】

請求項15に記載のマグネシウム電池であって、前記電解質がさらに追加の塩を含有するマグネシウム電池。

30

【請求項19】

請求項18に記載のマグネシウム電池であって、

前記追加の塩が、 $MgCl_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(BF_4)_2$ 、 $Mg(AsF_6)_2$ 、 $Mg(PF_6)_2$ 、 $Mg(CF_3SO_3)_2$ 、 $Mg[N(CF_3SO_2)_2]_2$ 、 $Mg[C(SO_2CF_3)_3]_2$ 、 $LiCl$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $Li(CF_3SO_3)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $NaCl$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 $NaPF_6$ 、 $Na(CF_3SO_3)$ 、 $NaN(CF_3SO_2)_2$ 、 $NaC(SO_2CF_3)_3$ 及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の塩であるマグネシウム電池。

【請求項20】

請求項9に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、負極及び電解質をさらにそなえるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本願は、2011年3月8日付けで出願された「充電式マグネシウムイオンセルコンポーネント及びアセンブリ」と題する米国特許出願第13/043,296号の35U.S.C.120に基づく利益を主張し、当該出願の全体を参照により本明細書に援用する。

【0002】

50

【参照による援用】

ここで挙げる全ての特許、特許出願及び出版物は、本明細書で述べる発明時点での当業者には既知の到達技術水準をより完全に述べるため、これによってその全体が参照により援用される。

【0003】

本特許の対象は、一般的に、マグネシウム電池で使用するための電流コレクタに関するものである。

【背景技術】

【0004】

現在の最高水準にある充電式リチウムイオン電池より、さらに多くのエネルギー (Wh/l 又はWh/kg) を貯蔵可能なデバイスに対する根強い要求が存在している。このような要求を満たすためにますます求められている手段としては、1価のカチオンであるリチウムイオン (Li^+) よりむしろ、2価のマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を利用するというのである。なぜなら、マグネシウムは、単位重量又は単位体積あたり Li^+ の約2倍の電荷を移動することができ、それ故、高いエネルギー密度が可能となるからである。その上、Mg金属は豊富にあり、Mgを含有する化合物は容易に入手できるので、Liイオン電池と比較してコストを大幅に低減することが可能となる。Mg金属アノードを有する実用的な充電式Mg電池を可能とするには、強いルイス塩基性の有機Mg化合物 (すなわち、グリニャール) を有し、しばしば強いルイス酸 (例えば、 AlCl_3) と複合した電解質が必要である。しかしながら、そのような電解質の使用には、腐食反応に耐え得る材料からなる電池コンポーネントが必要である。このような電池コンポーネントの一つの鍵は、電極の電流コレクタであり、このような電極の電流コレクタは、電極活物質を構造的に支持し、デバイスへの電力を貯蔵及び供給する回路を完成するための電氣的な伝導を提供する。これまで、白金 (Pt) などの不活性な貴金属を使用し、Mg電解質と Mo_6S_8 などといった活物質との電気化学的な反応を実証してきた。しかしながら、充電式Mg電池セルの商用化には、入手し易く、コスト効率のよい電流コレクタが必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第6,316,141号

【特許文献2】米国特許第6,713,212号

【特許文献3】米国特許出願第11/899,319号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. Power Sources, Vol.81-82, pp.123-129, 1999

【非特許文献2】Electrochim. Acta, Vol.47, pp.2787-2793, 2002

【非特許文献3】Aurbach et al., Nature, Vol.407, pp 724-727, 2000

【非特許文献4】Mizrahi et al., J. Electrochem. Soc. Vol.155, pp A103-A109, 2008

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

炭素質材料を有するマグネシウム電池用の電流コレクタが、本明細書で開示される。本明細書で用いるように、炭素質材料とは、炭素を全体又は一部に含有する材料を表すものである。この材料により、他のセルコンポーネントとの反応からは化学的及び電気化学的に不活性であり、導電性を有する、マグネシウム電池の活物質のための支持材が、提供される。これらに限定されるものではないが、炭素質材料の例としては、グラファイトや炭素繊維、ガラス状炭素、非晶質炭素及び熱分解炭素が挙げられる。いくつかの実施形態では、電流コレクタの全体が炭素からなる。他の実施形態では、電流コレクタの一部に炭素を含有する。これらに限定されるものではないが、一部に炭素を含有する電流コレクタの例としては、GraphTechのGrafoil金属補強ラミネート Grade TG-251, GHJ, GHE, GHR, GH

10

20

30

40

50

Hや、昭和電工のSDXといった炭素でコーティングした金属が挙げられる。いくつかの実施形態では、炭素含有電流コレクタは形状因子（フォームファクタ）も有し、これらに限定されるものではないが、例えば、シート、フィルム、フォイル、チューブ、マイクロフォイル、金属フォイル上のコーティングやラミネート、プレート、ロッドが挙げられる。炭素含有電流コレクタは、Mg電解質に不活性であり、結果的に、電流コレクタとしてPtなどの貴金属を使用したマグネシウム電池に匹敵する、アノード安定性が得られる。本明細書で開示する炭素含有電流コレクタにより、コスト効率の高いマグネシウム電池の製造が可能となる。

【0008】

本発明では、炭素質電流コレクタを用いて電極材料を支持し、このようにしてMgイオン電解質溶液に浸漬した多くの金属や合金に共通する腐食反応を抑制することにより、マグネシウム（Mg）イオンセルにおける有用な電圧を大きく増加させることが可能となる。このような腐食反応は、セルの電圧や電気容量を制限するものである。

10

【0009】

いくつかの特定の実施形態では、1~1.25V超の電圧を有する実用的なMgイオンセルが得られたが、このセルの電解質は、有機Mg化合物、フェニルマグネシウムクロリドのようなグリニャール試薬、又は AlCl_3 などのルイス酸を添加することにより用意した複合溶液を含有する。これらに限定されるものではないが、そのような電解質の例としては、テトラヒドロフラン（APC）中におけるフェニルマグネシウムクロリド：塩化アルミニウム溶液が挙げられる。エーテル溶液中のグリニャールと AlCl_3 との金属交換反応により生じた化学種の混合物を一般化した化学式は、 $(\text{MgX})^+ - (\text{R}_y\text{AlX}_{4-y})^-$ として表すことができる。ここで、Rは、メチル、エチル、ブチルといったアルキル配位子、フェニルといったアリル配位子、又はこれらの誘導体を含むグループから選択される。Xは、F、Cl、Br、Iといったハロゲン化物であり、yは0より大きく3より小さい。これらの溶液では、貴な白金（Pt）電極において、約3V vs. Mgまでの電気化学的な安定窓を示すことがわかってきた。しかしながら、この安定窓は、電流コレクタ材料によってはかなり小さくなる。例えば、アルミニウム（Al）やステンレス鋼（SS）は、1~2V vs. Mgのみで安定窓を示す。というのは、これらの材料は、その電位を超えると、腐食反応を受けるからである。それ故、AlやSSなどの安価な材料は、3Vの充電式Mgイオンセルを可能とする電流コレクタとしては適用できず、一方、Ptの電流コレクタは非常に高価であるため、商用化可能なMgイオンセルには使用することができない。いくつかの実施形態では、例えば炭素繊維コンポジットのような炭素質電流コレクタを使用することでこの問題を回避し、結果的に、Ptなどの貴金属と同等の酸化腐食反応に対する電流コレクタの安定性が得られる。炭素質材料は、実用的なMgイオンセルを可能とする正極及び負極のいずれか又は両方における不活性な電流コレクタとして作用し得る。本明細書で開示するように、炭素質材料は、正極及び/又は負極の電流コレクタとして使用することができる。このような炭素質材料としては、炭素繊維フィルムやロッド、チューブが挙げられ、これらは、所望の直径及び断面が形成され、また高密度の強化炭素コンポジットが形成されるように、連続炭素繊維及びエポキシ樹脂（例えば、ビニルエステル系樹脂）の引き抜き又は巻き付けによって作成される。同様に、有用な電流コレクタは、黒鉛状、ガラス状、熱分解炭素材料又はそのような炭素をコーティングした金属フォイルを有し得る。

20

30

40

【0010】

本明細書で用いられるように、正極とカソードは互換的に用いられる。本明細書で用いられるように、負極とアノードは互換的に用いられる。

【0011】

本明細書で使用されるように、アノード安定性は、酸化電流応答が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超える際のセルの電圧 vs. Mg/Mg^{+2} として表され、この場合には、Mgイオンが作動電極の表面にはもはや存在しておらず、従って、電解質による作動電極の腐食及び/又は電解質の分解を示すこととなる。

【0012】

50

一形態として、マグネシウム電池の電極アセンブリが記載されており、これは、炭素質材料を有する電流コレクタと、この電流コレクタ上に配置される電極活物質を有する電極層とをそなえるものである。

【0013】

前記した実施形態のいずれかにおいて、炭素質材料は、黒鉛状炭素、炭素繊維、ガラス状炭素、熱分解炭素、非晶質炭素又はこれらの組み合わせからなるグループから選択される。

【0014】

前記した実施形態のいずれかにおいて、マグネシウム電池の電極アセンブリがさらに形状因子を有する。ここで、この形状因子は、シート、フィルム、フォイル、ロッド、チューブ、プレート、織布、不織布、布地、テープ、マイクロフォイル、コーティング、ラミネート及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の形状因子である。

10

【0015】

前記した実施形態のいずれかにおいて、電極は正極である。

【0016】

前記した実施形態のいずれかにおいて、電極は負極である。

【0017】

前記した実施形態のいずれかにおいて、電流コレクタは炭素質材料で形成される。

【0018】

前記した実施形態のいずれかにおいて、電流コレクタは、炭素質材料と第2の材料を有する複合電流コレクタである。

20

【0019】

前記した実施形態のいずれかにおいて、第2の材料は金属であり、電流コレクタは、炭素質材料をコーティングした金属を有する。

【0020】

前記した実施形態のいずれかにおいて、電極は正極である。

【0021】

前記した実施形態のいずれかにおいて、電極は負極である。

【0022】

前記した実施形態のいずれかにおいて、金属は、Al、Cu、Ti、Ni、ステンレス鋼及びこれらの合金からなるグループから選択される1以上の金属である。

30

【0023】

前記した実施形態のいずれかにおいて、正極の活物質は、シェブレル相： Mo_6S_8 、 MnO_2 、 CuS 、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 CrS_2 及び VOPO_4 、層状化合物： TiS_2 、 V_2O_5 、 MgVO_3 、 MoS_2 、 MgV_2O_5 、 MoO_3 、スピネル構造化合物： CuCr_2S_4 、 MgCr_2S_4 、 MgMn_2O_4 及び Mg_2MnO_4 、ナシコン（NASICON）構造化合物： $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{MgV}_2(\text{PO}_4)_3$ 、オリピン構造化合物： MgMnSiO_4 及び $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、タボライト（Tavorite）構造化合物： $\text{Mg}_{0.5}\text{VPO}_4\text{F}$ 、ピロリン酸塩： TiP_2O_7 及び VP_2O_7 、 FeF_3 、並びにこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の物質である。

40

【0024】

前記した実施形態のいずれかにおいて、正極の電極層は、さらに導電性添加剤を含有する。

【0025】

前記した実施形態のいずれかにおいて、正極の電極層は、さらにポリマーバインダを含有する。

【0026】

マグネシウム電池は、前記した実施形態のいずれかにおけるマグネシウム電池の電極アセンブリ、負極及び電解質を有する。

【0027】

50

前記した実施形態のいずれかにおいて、電解質は、ルイス塩基性の有機マグネシウム化合物RMgX（ここで、Rは、メチル、エチル、ブチルといったアルキル配位子、アリール、ベンジル、アミド、ナフタール、フェニル、アルケニル、アルキニル、又はそれらの誘導体からなるグループから選択され、Xは、F、Cl、Br、Iといったハロゲン化物である）と、 AlCl_3 、 BCl_3 、 AlCl_2Et 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 TiCl_4 及びこれらの混合物からなるグループから選択されるルイス酸化合物と、溶剤とを有する。

【0028】

前記した実施形態のいずれかにおいて、溶剤は、エーテル、ポリエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、グリム、モノグリム、ジメチルグリコール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルグリム、ジグリム、プログリム (proglyme)、エチルジグリム、トリグリム、ブチルジグリム、テトラグリム、ポリグリム (polyglyme)、ヒグリム (higlyme) 及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の溶剤である。

10

【0029】

前記した実施形態のいずれかにおいて、前記電解質は、さらに追加の塩を含有する。

【0030】

前記した実施形態のいずれかにおいて、追加の塩は、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 LiCl 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 NaCl 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaPF_6 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の塩である。

20

【0031】

マグネシウム電池は、前記した実施形態のいずれかにおけるマグネシウム電池の電極アセンブリ、負極及び電解質を有する。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】2つのセルの定電流での放電及び充電を示すものであり、第1のセルは、Alの電流コレクタをコーティングするシェブレル相、 Mo_6S_8 、カソードを有し（黒実線）、第2のセルは、Alの電流コレクタのみを有する（黒破線）ものである。

【図2】白金作用電極、対極及び参照電極としてマグネシウム金属を使用し、これらが0.25MのAPC（2 PhMgCl:1 AlCl_3 ）電解質中に浸漬されているセルの周期的なボルタモグラフを示すものである。

30

【図3】ガラス状炭素や、グラファイト又は炭素繊維シートを例として有する炭素系電流コレクタのアノード安定性を表として示すものであり、これらは全て、有機Mg電解質（例えば、APC）中でのアノード安定性が、Ni、Ti、Al、SSといった他の入手し易い材料よりも高く、PtやAuといった貴金属電流コレクタと同等であることを示している。

【図4】図4Aは、炭素含有電流コレクタを有するマグネシウム電池の正極の電極アセンブリを示すものである。図4Bは、炭素含有電流コレクタを有するマグネシウム電池の負極の電極アセンブリを示すものである。

【図5】炭素を含有する正極の電流コレクタ及び炭素を含有する負極の電流コレクタを有するマグネシウム電池を示すものである。

40

【図6】作用電極の電流コレクタとして炭素繊維を、対極及び参照電極の両方にマグネシウム金属を使用し、これらが0.25MのAPC（2 PhMgCl:1 AlCl_3 ）中に浸漬されているセルで得られたボルタモグラムである。

【図7】炭素繊維電流コレクタ上に Mo_6S_8 の活性化カソードを有するセルの例であり、実際のセルを9.5サイクルの放電・充電で使用した場合の腐食に対する電流コレクタの安定性を実証するものである。

【発明を実施するための形態】

【0033】

炭素質材料を含有するマグネシウム電池用の電流コレクタが本明細書で開示される。

50

【0034】

アルミニウム (Al) は、現在、Liイオン電池のカソードの電流コレクタとして一般的に用いられる材料であり、一方、銅は、アノードの電流コレクタに一般的に用いられる。Liイオン電池における初めのいくらかの充電・放電サイクルの間に、いわゆる寄生反応によって相当量の電解質の分解が生じ、電流コレクタの表面を長期のサイクルにわたり安定化することが、K. Kanamura (非特許文献1) や、Moritaら (非特許文献2) の研究により証明された。分解生成物は、不活性種を有する保護フィルムと共に、電流コレクタ及び電極材料を不動態化し、電子の通り抜け (例えばさらなる反応) を防止する一方、Liイオンの移動 (例えば、 LiCoO_2 からのLiの挿入/除去) は可能とする。例えば、寄生反応は、Alの電流コレクタで電解質成分 (例えば、一般的な塩である LiPF_6) の分解をもたらし、 PF_6^- のようなフッ素化されたアニオンの分解の間に AlF_3 のような化学種を生成する。このようなフィルムの形成は重要である。というのは、そのフィルムが、さらなる電解質の分解、及びAlが溶解する電位を超えてセルを充電した場合におけるAlの電流コレクタの腐食を抑制するからである。

【0035】

Liイオンとは対照的に、Liイオン電池のものと同種の炭酸塩溶剤中の従来非プロトン性の塩 (例えば、炭酸プロピレン中の $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 又は $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) を利用する充電式Mg電池は、可逆な電気化学的な反応を示さない。というのは、保護フィルムが、Mg金属アノードのような活物質へのMgの移動を徹底的に阻止してしまうからである。それよりむしろ、充電式Mg電池の開発には、任意の安定フィルムの形成を抑制する電解質の開発が必要とされてきた。結果として、Mg金属アノード、有機溶剤中に有機マグネシウム (有機Mg又はグリニャール) 複合体を有する電解質、及び $\text{Mg}_x\text{Mg}_6\text{T}_8$ (ここで、 $0 < x < 1$ であり、TはS又はSeである)、例えばシェブレ相のカソード、を用いたマグネシウム電池の試作品により、C/8の速度、100%の放電深度で2000サイクル超の間の容量劣化が15%未満となる、理論的なカソード能力がおおよそ実現できることがわかった (非特許文献3および4)。これらの従前の結果は、安定な不動態フィルムの存在を回避すれば、Mg金属電池がLiイオンなどの既存の電池化学反応のエネルギー密度を超えることを妨げるような、本質的な制限がないことを明示している。

【0036】

グリニャール試薬は、可逆的な方法で電気化学的にマグネシウムを析出させ、マグネシウム金属をアノード又は負極の材料として用いることを可能とする。これらの化合物は、 Mg^{2+} を含む全ての多価のイオンの移動を妨げる、表面における安定な不動態フィルムの形成を抑制する。さらに、安定な不動態フィルムの欠如は、デンドライトの形成を容易に受け入れない可逆的な方法で、マグネシウムがアノードに析出することを可能とする。加えて、マグネシウムは高いクーロン効率で析出される。というのは、電解質溶液を消費する寄生反応が起こらないからである。そのような挙動は、極性非プロトン溶剤からの Li^+ がLi金属アノードへと析出する場合に長く観察される挙動と、かなり対照的である。しかしながら、グリニャール試薬だけのわずかなアノード安定性 ($\sim 1\text{V}$ しかない) は、相応のセルの電圧を可能とする、マグネシウムアノードのカソードとの組み合わせを妨げる。

【0037】

第一世代のマグネシウム電池は、ルイス塩基性の有機マグネシウム化合物 (すなわち、グリニャール) と、 AlCl_3 などの強いルイス酸との電解質混合物を利用するものであり、マグネシウムの析出における可逆性を約100%とするとともに、有用な電解質安定窓がもたらされた。ルイス塩基とルイス酸との間の金属交換反応の利用と、ルイス酸/塩基の割合及び溶液中におけるこの複合体の最終的なモル濃度の適正な制御とを通じて、第一世代のマグネシウム電池の電解質は、特許文献1及び2で実証されたように、 $\sim 2 - 2.2\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ で安定した。最近の成果としては、(エーテル溶剤でのアノード安定性に近い) $\sim 3\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ のアノード安定性が、Mizrahiらにより達成された (非特許文献4)。それ故、約 3V vs. Mg までのアノード安定性を有するマグネシウム電解質の開発と、Mg金属アノードの証明されたサイクル性とを以って、シェブレ相 Mo_6S_8 と同様の高いエネルギー

ギー密度のカソードの電気的な活物質を使用することができ、これにより非常に高いエネルギー密度と比エネルギーを有する充電式Mg電池を製造することが可能となる。

【0038】

シェブレ相といった活物質への可逆的かつ電気化学的なMgの挿入は、そもそもPtなどの不活性な貴金属からなる電流コレクタを用いるセルで達成された。Ptや他の貴金属はコストが高いため、そのような必要物によって、商用化Mg電池の製造には桁違いのコストがかかることになる。

【0039】

図1は、2つのセルの定電流での放電及び充電挙動を示すものである。ここで、第1のセルは、Alの電流コレクタをコーティングするシェブレ相、 Mo_6S_8 、カソードを有し（黒実線）、第2のセルは、Alの電流コレクタのみを有する（黒破線）。ここで示した両方のセルは、Mg金属アノード及び0.25Mの(2 PhMgCl:1 AlCl₃)“APC”電解質を使用する。まず、 Mo_6S_8 へのMgの挿入が、セルの初期の開回路電圧(OCV)が $\sim 0.8\text{V}$ から 0.25V vs. Mg となるまで生じる。このプロセスは、セルが通る約 0.8mAh の容量に相当する。次にセルの充電が、 $\sim 0.9\text{V vs. Mg}$ の電圧の増加とともに起こるが、これは、セルの電圧が予測される最大の可逆容量(0.8mAh)を十分に過ぎて一定となる点での値である。また、このセルの充電では、 2V vs. Mg の充電カットオフ電圧には達しない。ここで、Alの電流コレクタは、永久的に継続するセルの供給容量の電流応答を支配する(この図における放電容量のものの ~ 6.5 倍となる)。そのような挙動は、 Mo_6S_8 カソードからのMgの電気化学的な離脱というよりも、むしろ腐食プロセスを示している。特に、この腐食のイベントは、有機Mg電解質“APC”とAlの電流コレクタの間の相互作用に関するものである。この相互作用は、第2のセル(黒破線)で最も重要なものであり、それによって、セルの放電及び充電における定電流が、Alのみの電流のみを含むこととなる。この例では、セルは、放電ステップの終わりまでに急速に分極する。というのは、Mgを挿入することができる Mo_6S_8 などの電気活性種が存在しないからである。その後、セルを充電しようと試みると、Al電流コレクタの寄生腐食及び/又は電解質の消費のため、 $\sim 0.9\text{V vs. Mg}$ で永久的に容量が生じることとなる。

【0040】

上記の例から、Alが、Mg金属のアノードとグリニヤール試薬又はこれとルイス酸との複合物をベースとする有機Mg電解質とを使用し、かつ 1V 超を示す充電式Mg電池の実用的な電流コレクタとして、使用できないことは明らかである。それ故、Pt及び様々な材料とこれらの電解質との相互作用は、サイクリックボルタメトリーなどの電気分析技術を使用することにより調査される。図2に、白金作用電極、対極及び参照電極としてマグネシウム金属を使用し、これらが全て0.25MのAPC(2 PhMgCl:1 AlCl₃)電解質中に浸漬されているセルの典型的なボルタモグラフを示す。電圧のスキャン(実線)は、 25mV/s で、OCVから負の方向へ $-1\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ まで掃引する。これは、還元的なピークを形成する電流応答として、溶液からのMgの析出を明示しており、約 $-0.3\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ より低いところで見られる。次に、スキャンは正方向へと移動し、まずPt電極の表面からの(電着したMgにおける)Mgの剥離が示される。このイベントは、図2における、 $+1\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ で最大電流となる酸化ピークによって特徴付けられる。その後、スキャンは、正方向に $+4\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ まで続く。その反応におけるこの部分の間、電流応答は、当初、バックグラウンドレベル(つまり、 $< 100\ \mu\text{A/cm}^2$)まで戻ることとなるが、これは、電圧が $2.90\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ 超となる時に、電流が大きく増加するまでである。そのような特徴は、電解質による作用電極の腐食及び/又は電解質の分解を示すものである。図2は、追加のボルタモグラム(破線)を含んでおり、より小さな電圧の限度内、OCVから -0.5V 、 $+3\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ で得られたものである。この実験は、Mgの付着及び剥離のみが起こる限度を示すものである(つまり、酸化腐食及び/又は分解は、 3V vs. Mg/Mg^{2+} までは見られない)。この図は、 $2.90\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ 超の電圧を印加することによって、Ptの腐食及び/又はPt表面におけるAPC溶液の分解に関連した電流がもたらされることを示している。Pt電流コレクタを有するMg電池を、電圧: $2.90\text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ 超で充電すると、類似の応答が見られる

。チタンやニッケルといったいくつかの材料のアノード安定性（ここでは、 $> 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流応答として定義される）が、Ptや金（Au）とともに、図3の表に挙げられている。これらの実験は、一般的に、有機Mg電解質中で、非貴金属が貴金属よりもアノード安定性がかなり低くなることを示している。特に、Tiは $2.58 \text{ V vs. Mg}/\text{Mg}^{2+}$ 超で腐食する一方、Niは $2.01 \text{ V vs. Mg}/\text{Mg}^{2+}$ 超で腐食し、両方ともAu ($2.61 \text{ V vs. Mg}/\text{Mg}^{2+}$) やPt ($2.90 \text{ V vs. Mg}/\text{Mg}^{2+}$) のアノード安定性よりも低い電圧である。TiやNiのアノード安定性は、Alやステンレス鋼のアノード安定性よりもかなり高い。それ故、このことは、これらの材料が、（特許文献3でNiについて示されているように） Mo_6S_8 のような低電圧のカソード用の電流コレクタとして使用し得ることを示しているが、 $2\text{-}3 \text{ V vs. Mg}$ の範囲のAPC及び他の高電圧有機Mg電解質中において、挿入材料の電気化学的反応を利用することは困難であると考えられる。

10

【0041】

本明細書で述べる炭素系電流コレクタは、低コストの代替品として使用され、Ptなどの貴金属電流コレクタと同等のアノード安定性を有する。本明細書では、Mg電池の電流コレクタ材料として使用する、様々な炭素系材料及び炭素をコーティングした材料を開示する。

【0042】

Mg電池の正極 - 電流コレクタアセンブリ14が図4Aに示されている。正極の電流コレクタ10は、全体又は一部に炭素質材料を有し、正極の電極層12が電流コレクタと通電する。

【0043】

Mg電池の負極 - 電流コレクタアセンブリ20が図4bに示されている。負極の電流コレクタ16は、全体又は一部に炭素質材料を有し、正極の電極層18が電流コレクタと通電する。

20

【0044】

“炭素質”又は“炭素含有”とは、炭素に富む材料であることを意味する。これらに限定されるものではないが、負極又は正極の電流コレクタ用の炭素質材料の例としては、グラファイトや炭素繊維、ガラス状炭素、カーボンブラック、アセチレンブラック、熱分解炭素が挙げられる。これらに限定されるものではないが、そのような炭素質材料の例としては、Graphtekの炭素繊維ラミネート、GraphtekのUnizero炭素繊維紙、McMaster Carrのグラファイト及び炭素織布、Kynol織布507-10, 507-15, 507-20、Kynolフェルト211-10、Kynol織布ACF-1603-10, ACF-1603-15, ACF-1603-20, ACF-1603-25、Alfa Aesarのグラファイトフィルム、Graphitestore.comの炭素繊維ラミネート及びロッド、Electron Microscopy Sciences、CS Hyde社及びTed Pella社の片面及び両面導電グラファイトテープ、Electron Microscopy Sciencesの粘着炭素シート、Alfa Aesarのガラス状炭素、GraphTechのGrafcell Grade GDB、GraphTechのGrafoil単層Grade CTC, Super GTO, GTA, GTB, GTJ, GTX, TG-411、GraphTechのGrafoil非金属補強 Grade GHC, GHP, GHW, Grafkote, GHN、並びにGraphTekの Grafoil Grade GHH, TG-251, GHE, GHR, GHL, GTH, TG-679が挙げられる。いくつかの実施形態では、電流コレクタ全体が炭素質材料を含有する、つまり電流コレクタが炭素質材料で作られている。炭素質材料から電流コレクタを用意するのに適した方法には、化学的に又は機械的に剥離又は膨張した合成及び天然のグラファイトの粒子、並びにそれらの混合物、例えば、カーボンブラックやSuper P, Super C65、Ensako black、Ketjen black、アセチレンブラック、さらにはTimrex SFG-6, Timrex SFG-15, Timrex SFG-44, Timrex KS-6, Timrex KS-15, Timrex KS-44といった合成グラファイト、天然のフレックグラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン、硬化炭素及びシートへ導入されるメソカーボンマイクロビーズ、を圧縮する工程が含まれる。いくつかの実施形態では、炭素質材料を圧縮する前後に炭素質材料を熱的にアニールすることが好ましい。いくつかの実施形態では、ポリマーバインダとともに炭素質材料を圧縮することが好ましく、このようなポリマーバインダとしては、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ(フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン) (PVdF-HEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、Kynar Flex 2801、Kynar Powerflex LBG、Kynar HSV 900、テフロンが含まれる。いくつかの実施形態では、炭素質材料の上に数ミクロンの薄

30

40

50

いフェノール系の接着層を設けることが好ましく、他の実施形態では、上述したバインダのポリマーの挿入物又はガラス繊維の挿入物と熱的に結合する炭素質層が好ましい。他の実施形態では、電流コレクタの一部に炭素質材料を有する。いくつかの実施形態では、電流コレクタが、炭素質材料及び第2の材料を有する複合電流コレクタである。いくつかの実施形態では、第2の材料は金属である。これらに限定されるものではないが、一部に炭素を含有する電流コレクタの例としては、炭素をコーティングした金属、GraphTechのGrafoil金属補強ラミネートGrade TG-251, GHJ, GHE, GHR, GHH、及び昭和電工のSDXが挙げられる。好適な金属には、これらに限定されるものではないが、シート又はフォイル形状のAl、Cu、Ti、Ni、ステンレス鋼がある。金属をコーティングするのに好適な炭素質材料には、化学的に又は機械的に、剥離又は膨張させた合成及び天然のグラファイト、並びにそれらの混合物、例えば、カーボンブラックやSuper P、Super C65、Ensako black、Ketjen black、アセチレンブラック、さらにはTimrex SFG-6, Timrex SFG-15, Timrex SFG-44, Timrex KS-6, Timrex KS-15, Timrex KS-44などの合成グラファイト、天然のフレークグラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン、硬化炭素及びシートへ導入されるメソカーボンマイクロビーズがある。炭素質材料は、技術的に既知の方法を用いて、金属上に積層することができ、そのような方法としては、これらに限定されるものではないが、エアゾールからのスプレー、有機又は水性媒体からの懸濁液のコーティング、後で分解する炭化水素前駆体のコーティング、接着剤の塗布、冷間又は熱間プレス、冷間又は熱間圧延、金属と一緒に熱間押し出し、金属上への冷間又は熱間カレンダー成形が挙げられる。これらの方法はそれぞれ、周囲雰囲気、不活性雰囲気又は真空雰囲気で行うことができる。これらの方法では、炭素の分解や、水分及び酸素の除去をもたらすために、及び/又は金属炭化物の中間層を形成若しくは形成することなく、炭素と金属との密接な結合を生み出すために、繰り返しコーティングを行い、ついで熱的なアニールを行うことができる。いくつかの実施形態では、炭素質材料との完全な接着をもたらすために、化学的又は機械的な粗面化による金属表面の前処理が必要又は望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、炭素含有電流コレクタが形状因子を有し、この形状因子としては、これらに限定されるものではないが、シート、フィルム、フォイル、ロッド、チューブ、プレート、織布、布地、テープ、マイクロフォイル、及び金属シート、フィルム、フォイル、ロッド、チューブ、プレート、テープ若しくはマイクロフォイル上のコーティング又はラミネートが挙げられる。

【0045】

いくつかの実施形態では、炭素含有電流コレクタが約5～約200 μm の厚さを有する。いくつかの特定の実施形態では、炭素質材料を全体又は一部に含有する電流コレクタが、約5～約200 μm 、約10～約150 μm 、約15～約100 μm 、約20～約80 μm 、約30～約50 μm 、約40～約50 μm 、約100～約200 μm 、約120～約180 μm 、又は約130～約150 μm の厚さを有する。いくつかの特定の実施形態では、電流コレクタが一部に炭素質材料を含有し、また第2の材料を含有する。他の実施形態では、電流コレクタが炭素質材料によりコーティングされた金属を含有する。いくつかの特定の実施形態では、炭素コーティングが、約5～約180 μm 、約10～約150 μm 、約15～約100 μm 、約20～約80 μm 、約30～約50 μm 、約40～約50 μm 、約100～約200 μm 、約120～約180 μm 、又は約130～約150 μm の厚さを有する。他の特定の実施形態では、金属が、約5～約180 μm 、約10～約150 μm 、約15～約100 μm 、約20～約80 μm 、約30～約50 μm 、約40～約50 μm 、約100～約200 μm 、約120～約180 μm 、又は約130～約150 μm の厚さを有する金属層である。

【0046】

正極の電極層は、正極の活物質を含有することができる。Mg電池用の正極の活物質の例としては、これらに限定されるものではないが、シェブレ相： Mo_6S_8 、 MnO_2 、 CuS 、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 CrS_2 及び VOPO_4 と、層状構造化合物： TiS_2 、 V_2O_5 、 MgVO_3 、 MoS_2 、 MgV_2O_5 、 MoO_3 、スピネル構造化合物： CuCr_2S_4 、 MgCr_2S_4 、 MgMn_2O_4 及び Mg_2MnO_4 、ナシコン(NASICON)構造化合物： $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{MgV}_2(\text{PO}_4)_3$ 、オリピン構造化合物： MgMnSiO_4 及び $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、タボライト(Tavorite)構造化合物： $\text{Mg}_{0.5}\text{VPO}_4\text{F}$ と、ピロリン酸塩： TiP_2O_7 及び VP_2O_7

、フッ化物： FeF_3 が挙げられる。いくつかの実施形態では、正極の電極層が、さらに導電性添加剤を含有する。導電性添加剤の例としては、これらに限定されるものではないが、カーボンブラック、Super P、Super C65、Ensaco black、Ketjen black、アセチレンブラック、Timrex SFG-6、Timrex SFG-15、Timrex SFG-44、Timrex KS-6、Timrex KS-15、Timrex KS-44といった合成グラファイト、天然のフレークグラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン、硬化炭素及びメソカーボンマイクロビーズが挙げられる。いくつかの実施形態では、正極の電極層が、さらにポリマーバインダを含有する。ポリマーバインダの例としては、これらに限定されるものではないが、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ(フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン) (PVdF-HEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、Kynar Flex 2801、Kynar Powerflex LBG、Kynar HSV 900及びテフロンが挙げられる。

10

【0047】

負極の電極層は、負電の活物質を含有することができる。Mg電池用の負極の活物質の例としては、これらに限定されるものではないが、Mg、AZ31、AZ61、AZ63、AZ80、AZ81、AZ91、AM50、AM60、Elektron 675、ZK51、ZK60、ZK61、ZC63、M1A、ZC71、Elektron 21、Elektron 675、Elektron、Magnoxといった一般的なMg合金、及びアナターゼ TiO_2 やルチル TiO_2 、 Mo_6S_8 、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 といった挿入材料が挙げられる。いくつかの実施形態では、負極の電極層が、さらに導電性添加剤を含有する。導電性添加剤の例としては、これらに限定されるものではないが、カーボンブラック、Super P、Super C65、Ensaco black、Ketjen black、アセチレンブラック、Timrex SFG-6、Timrex SFG-15、Timrex SFG-44、Timrex KS-6、Timrex KS-15、Timrex KS-44といった合成グラファイト、天然のフレークグラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン、硬化炭素及びメソカーボンマイクロビーズが挙げられる。いくつかの実施形態では、負極の電極層が、さらにポリマーバインダを含有する。ポリマーバインダの例としては、これらに限定されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ(フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン) (PVdF-HEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、Kynar Flex 2801、Kynar Powerflex LBG、Kynar HSV 900及びテフロンが挙げられる。

20

【0048】

いくつかの実施形態では、本明細書で述べたMg電池が、炭素質材料を含有する正極の電流コレクタを有する。いくつかの実施形態では、本明細書で述べたMg電池が、炭素質材料を含有する負極の電流コレクタを有する。いくつかの実施形態では、本明細書で述べたMg電池が、炭素質材料を含有する正極及び負極の電極電流コレクタを有する。

30

【0049】

いくつかの実施形態では、本明細書で開示されるMg電池がボタン型又はコイン型のセル電池であり、このような電池は、缶型ベース中の負極、多孔質ポリプロピレン又はガラス繊維のセパレータ、及び正極ディスクの積層体からなり、その上へ缶蓋が圧着される。他の実施形態では、本明細書で開示されるMg電池が、積層されたセル電池である。他の実施形態では、本明細書で開示されるMg電池がプリズムセル又はパウチ型のセルであり、このようなセルは、電流コレクタの間に挟まれる負極、多孔質ポリプロピレン又はガラス繊維のセパレータ、及び正極の1以上の積層体からなり、一方又は両方の電流コレクタが炭素質材料を含有する。積層体は、ポリマーをコーティングしたアルミニウムフォイルのパウチの中に折り畳んで収められ、真空加熱での乾燥、電解質の充填、及び真空加熱での密閉が行われる。他の実施形態では、本明細書で開示されるMg電池がプリズムセル又はパウチ型のセルの2セル("bi-cell")であり、このようなセルは、両面に活物質をコーティングし、多孔質ポリプロピレン又はガラス繊維のセパレータに覆われた正極、及びこの正極の周りで折り畳まれた負極の1以上の積層体からなり、ここで、一方又は両方の電流コレクタが炭素質材料を含有する。積層体は、ポリマーをコーティングしたアルミニウムフォイルのパウチの中に折り畳んで収められ、加熱及び/又は真空条件での乾燥、電解質の充填、及び真空加熱での密閉が行われる。本明細書で述べたプリズムセル又はパウチ型のセルのいくつかの実施形態では、電極とパッケージ外側のデバイスとを接続するため、本

40

50

明細書で述べた電流コレクタと同種の金属フォイル又は炭素質材料からなる追加のタブが、レーザ若しくは超音波溶接、接着剤又は機械的な接続により、電流コレクタに加えらる。他の実施形態では、本明細書で開示されるMg電池が捲回型又は円筒型のセルであり、このようなセルは、片面又は両面に活物質をコーティングし、多孔質ポリプロピレン又はガラス繊維のセパレータ層の間に挟まれた正極、及び負極の1以上の積層体である捲回層を有し、一方又は両方の電流コレクタが炭素質材料を含有する。積層体は、円筒状ロールへと捲回させて、缶中に挿入され、加熱及び/又は真空条件での乾燥、電解質の充填及び真空での溶接閉止が行われる。本明細書で述べた円筒型のセルのいくつかの実施形態では、電極とパッケージ外側のデバイスとを接続するため、本明細書で述べた電流コレクタと同種の金属フォイル又は炭素質材料からなる追加のタブが、レーザ若しくは超音波溶接、接着剤又は機械的な接続により、電流コレクタに加えらる。

10

【0050】

これに限定されるものではないが、本明細書で述べたようなMg電池32の例を、図5に示す。Mg電池32は、炭素を含有する正極の電流コレクタ28と、この電流コレクタ28に積層した正極の電極層26とを有する。加えて、Mg電池32は、炭素を含有する負極の電流コレクタ22と、この電流コレクタ22に積層した正極の電極層24とを有する。電解質層は、正極と負極の間に配置される。電解質の好適な例としては、これに限定されるものではないが、ルイス塩基性の有機マグネシウム化合物RMgXが挙げられる。ここで、Rは、メチル、エチル、ブチルといったアルキル配位子、アリール、ベンジル、アミド、ナフタール、フェニル、アルケニル、アルキニル又はそれらの誘導体からなるグループから選択される。また、Xは、F、Cl、Br、Iといったハロゲン化物である。いくつかの実施形態では、電解質が、さらに金属交換反応を引き起こすルイス酸化合物を含有する。ルイス酸化合物の例としては、これらに限定されるものではないが、 AlCl_3 、 BCl_3 、 AlCl_2Et 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 TiCl_4 が挙げられる。いくつかの実施形態では、電解質がさらに塩を含有する。塩の例としては、これらに限定されるものではないが、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 LiCl 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 NaCl 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaPF_6 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ が挙げられる。いくつかの実施形態では、電解質がさらに1種又は組み合わせた非プロトン性の溶剤を含有する。溶剤の例としては、これらに限定されるものではないが、エーテル、ポリエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、グリム、モノグリム、ジメチルグリコール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルグリム、ジグリム、プログリム (proglyme)、エチルジグリム、トリグリム、ブチルジグリム、テトラグリム、ポリグリム (polyglyme)、ヒグリム (higlyme)が挙げられる。また、セパレータ(図示せず)は、正極と負極の間に配置することができる。

20

30

【0051】

炭素系材料では、しばしば、表面における原子の不規則性、黒鉛化合物の場合には、表面に存在するエッジ領域の底面に対する割合、に関連する化学的な不活性度が、変化することが示される。様々な炭素系材料が、Ptなどの貴金属と同等か、それを超えるアノード安定性を示す。例えば、図3に示すように、ガラス状炭素は、APC溶液中で2.85 V vs. Mg/Mg^{2+} までのアノード安定性を示し、一方、シート状の炭素繊維及びグラフォイル (graphfoil) は、 $> 2.99 \text{ V vs. Mg}/\text{Mg}^{2+}$ の電位まで、電解質と有害な相互作用を行わなかった。本明細書で述べたような炭素含有電流コレクタは、APC溶液からの可逆的なMgの析出/剥離と、高いアノード安定性の両方を可能とする。図6は、作用電極として炭素繊維フォイル、対極及び参照電極の両方にマグネシウム金属を使用し、これらが全て0.25MのAPC (2 Ph MgCl_2 :1 AlCl_3) 中に浸漬されているセルからのこの特徴的な挙動を、ボルタモグラムとして示すものである。初期電圧のスキャンは、25mV/sで、OCVから-1 V vs. Mg/Mg^{2+} まで進められ、ここで、電解質溶液からのMgの析出に起因した電流応答が示される。次に、電圧を正の方向へ掃引し、炭素電極の表面からのMgの剥離による正の電流応答が生じる (+0.9 V vs. Mg/Mg^{2+} で最大電流となるピークとして表示される)。その後、掃引は、正の方向へ+

40

50

4 V vs. Mg/Mg²⁺まで続き、そして電流応答は、電圧が+2.99 V vs. Mg/Mg²⁺超となるまで、バックグラウンドレベル（つまり、 $< 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）に低下する。そして、このように電圧が+2.99 V vs. Mg/Mg²⁺超では、電解質による作用電極の腐食及び/又は電解質の分解が示されている。電解質のアノード安定性は、2.99 V vs. Mg/Mg²⁺となる（この電圧を超えると、電流応答が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超える。）。それ故、炭素繊維やガラス状炭素、グラファイトフォイルといった炭素系材料によって、高いエネルギー密度のカソード材料が、電解質における3Vの窓を完全に利用することが可能となる。

【0052】

図7は、炭素繊維電流コレクタ上にコーティングしたMo₆S₈のカソードを有するセルの電圧プロファイルを示すものであり、0.25 V vs. Mg/Mg²⁺に低下するまで放電し、ついで2 V vs. Mg/Mg²⁺となるまで充電したものである。この電圧窓が、Mo₆S₈に対する~80mAh/gの公称可逆容量をもたらすこととなるが、これは、Li系でしばしば使用されるAl金属の電流コレクタでは不可能であった（図1参照）。その上、図7には、炭素繊維などの炭素系電流コレクタの腐食に対する安定性が示されている。というのは、10サイクルの放電・充電を完了しても、不可逆な容量はわずかしか見られないからである。それ故、Alとは異なるこの電流コレクタにより、Mo₆S₈に対する完全な公称容量が可能となる。結果として、炭素繊維、ガラス状炭素、グラファイトフォイルといった炭素系材料の不活性な性質及び様々な形状因子（これらに限定されるものではないが、シート、フォイル、マイクロフォイル、金属フォイル上のコーティング又はラミネート、プレート及びロッド）により、充電式Mg電池用の電極及びセルのコスト効率のよい製造が可能となる。

10

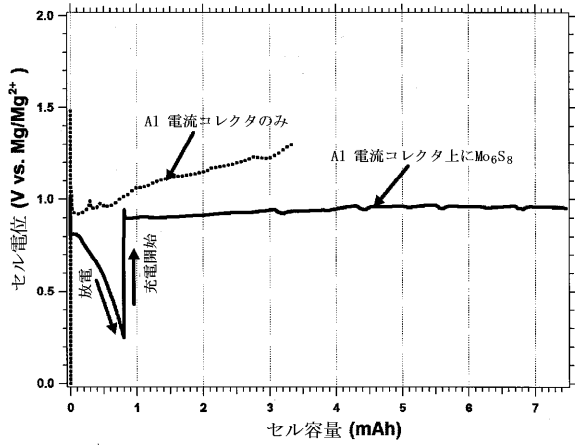
20

【0053】

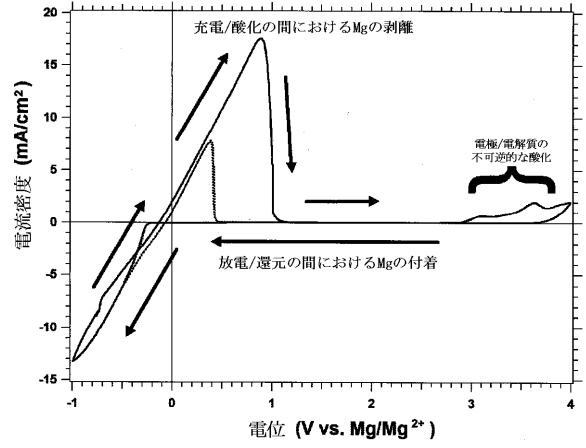
当業者であれば、本明細書で述べた全てのパラメータ及び構造は、例となることが意図されており、実際のパラメータや構造は、本発明のシステムや方法が用いられる特定の適用に依存することを容易に理解するであろう。当業者は、ただのルーチン的な実験を行うことによって、本明細書で述べた発明の特定の実施形態に対する均等物の多くを、認識し、又は解明することができるであろう。それ故、前述した実施形態は、例としてのみ表したものであり、本発明は、特に述べたものよりもむしろ他のものでも実行できることが理解される。従って、当業者は、それ自体、その例における電気化学デバイスの使用に限定されるべきではないことを認識するであろう。本発明は、ここで述べた各々の個別的な特徴、システム又は方法に向けられたものである。加えて、もしそのような特徴、システム又は方法が互いに不整合がなければ、2以上のそのような特徴、システム又は方法の任意の組み合わせが、本発明の範囲に包含される。

30

【 図 1 】



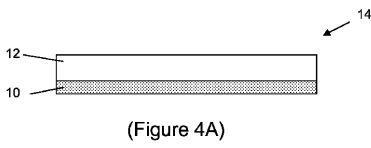
【 図 2 】



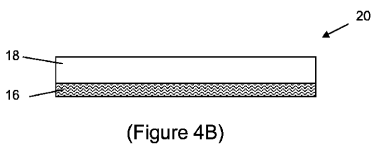
【 図 3 】

電流コレクタ候補	アノード安定性限界 ($I > 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Pt	2.90
Au	2.61
Ni	2.01
Ti	2.58
ガラス状炭素	2.85
炭素シート(グラフオイル及び繊維)	2.99

【 図 4 A 】

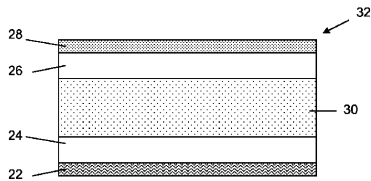


【 図 4 B 】

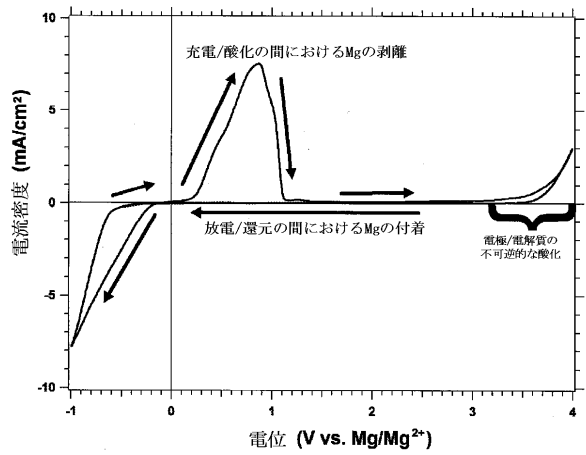


【 図 5 】

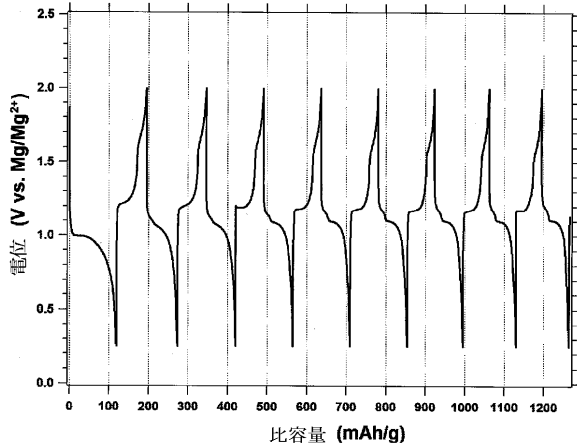
FIG. 5



【 図 6 】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成25年11月6日(2013.11.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充電式マグネシウム電池の電極アセンブリであって、
炭素質材料をコーティングした金属を含有する電流コレクタと、
該電流コレクタ上に積層し、可逆的かつ電気化学的なマグネシウムの挿入が可能である
電気的な活物質を有する電極層と、

非水性溶剤及びハロゲン化物含有塩を有するマグネシウムイオン電解質、
とをそなえ、

該炭素質材料が、該金属と該マグネシウムイオン電解質との間の腐食反応を抑制するよ
うに選択される充電式マグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、

前記炭素質材料が、黒鉛状炭素、炭素繊維、ガラス状炭素、熱分解炭素、非晶質炭素又
はこれらの組み合わせからなるグループから選択されるマグネシウム電池の電極アセンブ
リ。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、

該マグネシウム電池の電極アセンブリは形状因子を有し、

該形状因子は、シート、フィルム、フォイル、ロッド、チューブ、プレート、織布、不織布、布地、テープ、マイクロフォイル、コーティング、ラミネート及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の形状因子であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項4】

請求項1に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電極が正極であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項5】

請求項1に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記電極が負極であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項6】

請求項1に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記金属がAl、Cu、Ti、Ni、ステンレス鋼及びこれらの合金からなるグループから選択される1以上の金属であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項7】

請求項4に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記正極の活物質が、シェブレ相： Mo_6S_8 、 MnO_2 、 CuS 、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 CrS_2 及び VOPO_4 、層状化合物： TiS_2 、 V_2O_5 、 MgVO_3 、 MoS_2 、 MgV_2O_5 、 MoO_3 、スピネル構造化合物： CuCr_2S_4 、 MgCr_2S_4 、 MgMn_2O_4 及び Mg_2MnO_4 、ナシコン構造化合物： $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{MgV}_2(\text{PO}_4)_3$ 、オリビン構造化合物： MgMnSiO_4 及び $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、タボライト構造化合物： $\text{Mg}_{0.5}\text{VPO}_4\text{F}$ 、ピロリン酸塩： TiP_2O_7 及び VP_2O_7 、 FeF_3 、並びにこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の物質であるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項8】

請求項7に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記正極の電極層がさらに導電性添加剤を含有するマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項9】

請求項7に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、前記正極の電極層がさらにポリマーバインダを有するマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項10】

請求項4に記載のマグネシウム電池の電極アセンブリであって、負極をさらにそなえるマグネシウム電池の電極アセンブリ。

【請求項11】

請求項1に記載のマグネシウム電池であって、前記ハロゲン化物含有塩が、ルイス塩基性の有機マグネシウム化合物 RMgX 、ここで、Rは、メチル、エチル、ブチルといったアルキル配位子、アリール、ベンジル、アミド、ナフタール、フェニル、アルケニル、アルキニル、又はそれらの誘導体からなるグループから選択され、Xは、F、Cl、Br、Iといったハロゲン化物である、と、

AlCl_3 、 BCl_3 、 AlCl_2Et 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 TiCl_4 及びこれらの混合物からなるグループから選択されるルイス酸化合物、とを有するマグネシウム電池。

【請求項12】

請求項1に記載のマグネシウム電池であって前記溶剤が、エーテル、ポリエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、グリム、モノグリム、ジメチルグリコール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルグリム、ジグリム、プログリム、エチルジグリム、トリグリム、ブチルジグリム、テトラグリム、ポリグリム、ヒグリム及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される1以上の溶剤であるマグネシウム電池。

【請求項13】

請求項1に記載のマグネシウム電池であって、前記電解質がさらに追加の塩を含有する

マグネシウム電池。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載のマグネシウム電池であって、

前記追加の塩が、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 LiCl 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 NaCl 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaPF_6 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される 1 以上の塩であるマグネシウム電池。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US12/27669
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 6/34(2006.01) USPC: 429/119 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/119 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 2010/0273062 A1 (TSUCHIDA et al.) 28 October 2010, see paras. 63, 65.	1, 3-6, 15 7-14, 16-20
Y	US 2008/0182176 A1 (AURBACH et al.) 31 July 2008, see paras. 23, 26, 29, 49, 55, 88	12-14, 16-19
X --- Y	US 3,849,868 A (JOST) 26 November 1974, see col. 4, lines 50-58, 65-68; fig. 5.	1-3, 5-6 7-8, 10-11, 20
Y	US 5,747,195 A (ALAMGIR et al.) 05 May 1998, see abstract; col. 2, lines 45-50; col. 1, lines 45-60.	7-11, 20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 01 May 2012 (01.05.2012)	Date of mailing of the international search report 11 MAY 2012	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201	Authorized officer William Krynski Telephone No. 571-272-1700	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US12/27669
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
1.	<input type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	<input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
3.	<input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	<input type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest	<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
	<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
	<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.

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	4/76 (2006.01)	H 0 1 M	4/76	Z
H 0 1 M	10/054 (2010.01)	H 0 1 M	10/054	
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	
H 0 1 M	4/131 (2010.01)	H 0 1 M	4/131	
H 0 1 M	4/136 (2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M	10/0568 (2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M	10/0569 (2010.01)	H 0 1 M	10/0569	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72) 発明者 ロバート エリス ドエ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02062 ノーウッド インディペンデンス ウェイ
 26

(72) 発明者 ジョージ アール プロムグレン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44107 レイクウッド クラレンス アベニュー 1554

(72) 発明者 クリスティン アスローグ パーソン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94563 オリンダ アイビー ドライブ 212

Fターム(参考) 5H017 AA03 CC01 CC03 CC14 CC21 CC25 EE01 EE04 EE05 EE06
 5H029 AJ13 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AL02 AL04 AL11
 AM04 AM07 DJ07 DJ12 DJ15 EJ01 EJ04 HJ02
 5H050 AA18 AA19 BA15 CA01 CA02 CA07 CA10 CA11 CB02 CB05
 CB11 DA02 DA03 DA04 EA08 EA09 EA24 FA12 FA16 FA18
 HA02