

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 7 月 6 日 (06.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/113053 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/099184

(22) 国际申请日: 2015 年 12 月 28 日 (28.12.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区若水路 398 号王鹏飞, Jiangsu 215125 (CN)。

(72) 发明人: 张跃钢 (ZHANG, Yuegang); 中国江苏省苏州市工业园区若水路 398 号张跃钢, Jiangsu 215125 (CN)。 李宛飞 (LI, Wanfei); 中国江苏省苏州市工业园区若水路 398 号李宛飞, Jiangsu 215125 (CN)。

(74) 代理人: 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) (NANJING LI&FENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY(SPECIAL GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省南京市秦淮区中华路 50 号

江苏国际经贸大厦 1801 室王锋, Jiangsu 211100 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: MONONUCLEAR MAGNESIUM CATIONIZED SALT, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 单核镁阳离子化盐、其制备方法及应用

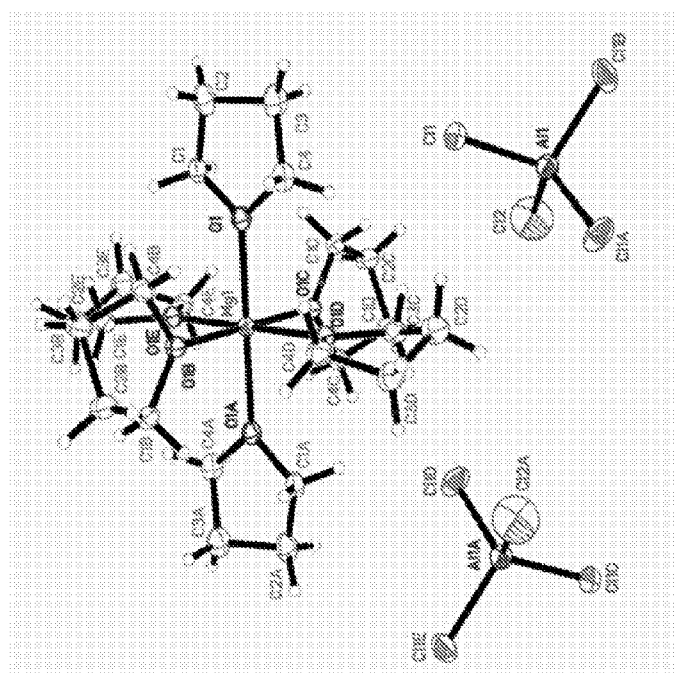


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a mononuclear magnesium cationized salt, a preparation method and a use thereof. The chemical formula of the mononuclear magnesium cationized salt is $MgR_nMX_{4-m}Y_m$, wherein R is a non-aqueous solvent molecule, M comprises Al^{3+} and/or B^{3+} , X and Y comprise a halogen ion or a pseudo-halogen ion, n is any integer selected from 0 to 6, and m is any integer selected from 0 to 4. The mononuclear magnesium cationized salt provided by the present invention has a simple structure and excellent electrochemical properties; and the preparation method therefor is a one-step synthesis process with a low cost, raw materials are easily obtained, and the preparation process is simple and easy for scale production. When the mononuclear magnesium cationized salt is used in an electrolyte of a rechargeable magnesium battery, the formed electrolyte has a high ionic conductivity, a high reversible deposition-dissolution efficiency of magnesium, excellent cycle performance and a high anodic oxidation decomposition potential, for example, when the electrolyte is used in a magnesium battery, the initial discharge capacity of the battery can reach 700 mAh/g or more, and the battery can be cycled for 20 cycles or more.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2017/113053 A1

**根据细则 4.17 的声明:**

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种单核镁阳离子化盐、其制备方法及应用。所述单核镁阳离子化盐的化学式为 $\text{MgR}_n\text{MX}_4\text{Y}_m$ ，其中 R 为非水溶剂分子，M 包括 Al^{3+} 和/或 B^{3+} ，X、Y 包括卤素离子或类卤素离子，n 选自 0~6 中的任一整数，m 选自 0~4 中的任一整数。本发明提供的单核镁阳离子化盐结构简单，电化学性质优异，且其制备方法为低成本一步合成工艺，原料易得，制备过程简单，易规模化生产，该单核镁阳离子化盐在应用于可充镁电池的电解液时，所形成的电解液具有高的离子电导率、高的镁可逆沉积-溶出效率、优异的循环性能和高的阳极氧化分解电位，例如在将该电解液应用于镁电池时，其初始放电容量可以达到 700mAh/g 以上，而且能够循环 20 圈以上。

单核镁阳离子化盐、其制备方法及应用

技术领域

本发明具体涉及一种单核镁阳离子化盐、其制备方法及应用，属于电化学能源领域。

背景技术

面向21世纪新阶段对高效、清洁、经济和安全能源体系的要求，发展新型的绿色、高性能、大规模储能技术并高效利用新能源，已成为全球共同关注的问题和发展的必然趋势。锂离子电池储能系统作为有效的储能方式备受各国能源部门和能源企业的关注和重视，在当今储能工业领域占据核心地位。但全球锂资源储量有限，空间分布不均匀（主要分布在南美），这不但造成锂离子电池原材料成本高，且将来存在受制于他国出口限制的风险，并且锂离子电池在汽车、储能等大型电池领域应用仍然存在严重的安全问题，如特斯拉电动汽车多起着火事故、波音787飞机安全事故频发等，安全问题已成为未来锂离子电池产业与市场发展的主要瓶颈。

与锂相比，镁具有更高的容量、更丰富的储量以及更低廉的价格和更高的安全性，已经被广泛认为是最具潜力的后锂离子电池的候选者，未来有望替代锂离子电池作为绿色蓄电池应用于电动汽车和大型储能领域。但是，镁电池与成熟的锂离子电池储能技术相比，仍然存在很多挑战。

其中制约可充镁电池发展的关键因素主要是在绝大多数非质子电解质溶液中金属镁表面极易形成一层致密的钝化膜，该钝化膜是镁离子的不良导体，致使镁离子无法穿过，最终导致电池不能正常工作。到目前为止，电解质仍然是阻碍可充镁电池发展的最大瓶颈。

大量实验证明，与商用锂离子电池中常用的简单锂离子盐（ LiClO_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等）不同的是，在简单的单核镁阳离子化盐（如 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等）的非质子极性溶剂电解液中容易形成一层不导镁离子的致密钝化膜，致使镁离子无法实现可逆沉积和溶解（*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 466(2): 203-217），因此不能用于可充镁电池。尽管研究发现镁在格氏试剂的醚溶液中能够可逆沉积和溶解，但由于普通格氏试剂电化学窗口太窄及高活泼性，而无法直接用于可充镁电池电解液。随后，有机硼镁盐和有机铝镁盐的醚溶液也被发现可以实现可逆镁沉积和溶解，使得可充镁电池向实用化迈出一大步，但是此类电解质盐阳离子部分通常为双核镁阳离子，体积比较大，不利于离子传导；且阴离子部分含有有机基团，电化学稳定性差；另外它们的制备过程比较复杂，成本比较高。

因此发展结构简单、合成方法高效、电化学性能优异的镁电解质盐对于可充镁电池的商业化具有重要的意义。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种单核镁阳离子化盐、其制备方法及应用，以克服现有技术中的不足。

为实现前述发明目的，本发明采用的技术方案包括：

本发明的实施例提供了一种单核镁阳离子化盐，其化学式为 $\text{MgR}_n\text{MX}_{4-m}\text{Y}_m$ ，其中R为非水溶剂分子，M包括 Al^{3+} 和/或 B^{3+} ，X、Y包括卤素离子或类卤素离子，n选自0~6中的任一整数，m选自0~4中的任一整数。

其中，所述卤素离子包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

其中，所述类卤素离子包括 CN^- 或 SCN^- 。

进一步的，R可优选自但不限于四氢呋喃、甲苯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二氧六环、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、氮甲基咪唑、乙腈或聚乙二醇二甲醚。

本发明的实施例还提供了一种单核镁阳离子化盐的合成方法，其包括：将含 Mg^{2+} 的路易斯酸与含 Al^{3+} 和/或 B^{3+} 的路易斯碱在非水溶剂中反应，制得所述单核镁阳离子化盐。

较为优选的，所述合成方法采用的反应温度为30~200℃，反应时间为3~48h。

进一步的，所述路易斯酸包括无机镁盐，例如 MgX_2 ，其中X包括卤素离子或类卤素离子。

进一步的，所述路易斯碱包括无机铝盐和/或硼盐，例如 AlY_3 、 BY_3 ，其中Y包括卤素离子或类卤素离子。

进一步的，所述卤素离子包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

进一步的，所述类卤素离子包括 CN^- 或 SCN^- 。

进一步的，所述非水溶剂可优选自离子液体和/或有机溶剂，例如可选自咪唑类离子液体如1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和1-乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐，吡咯类离子液体如N-丁基-N-甲基吡咯烷双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐，哌啶类离子液体如N-丁基-N-甲基哌啶双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐，以及四氢呋喃、甲苯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二氧六环、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、氮甲基咪唑、乙腈或聚乙二醇二甲醚等有机溶剂中的任意一种或多种，且不限于此。

在一较为优选的具体实施方案之中，所述合成方法包括：利用高沸点以及高化学和电化学稳定性的绿色溶剂离子液体或高沸点有机溶剂（例如1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺

酰)亚胺盐、N-丁基-N-甲基哌啶双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚等)作为无机镁盐及无机铝盐和/或无机硼盐的反应溶剂,通过利用无机铝盐和/或无机硼盐的路易斯酸性在加热的条件下完全和无机镁盐的路易斯碱部分反应,制得所述单核镁阳离子化盐(亦可称为单核镁阳离子纯无机电解质盐)。

本发明的实施例还提供了一种电解液,其包含:非水溶剂,包括有机溶剂和/或离子液体;以及,溶于所述非水溶剂内的所述单核镁阳离子化盐。在所述电解液中,所述单核镁阳离子化盐系作为电解质。

较为优选的,所述电解液中的电解质浓度为0.1~1.5 mol/L。

进一步的,所述离子液体和/或有机溶剂包括咪唑类离子液体如1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐,吡咯类离子液体如N-丁基-N-甲基吡咯烷双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐,哌啶类离子液体如N-丁基-N-甲基哌啶双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐,以及四氢呋喃、甲苯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二氧六环、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、氮甲基咪唑、乙腈或聚乙二醇二甲醚等有机溶剂中的一种或多种,且不限于此。

本发明的实施例还提供了所述的单核镁阳离子化盐或所述的电解液于制备镁电池中的用途。其中,所述镁电池包括镁一次电池或镁二次电池等,例如镁硫二次电池,但不限于此。

与现有技术相比,本发明的优点包括:

(1)提供了一种低成本一步合成单核镁阳离子化盐的方法,其原料易得,制备过程简单,易规模化生产,克服了现有可充镁电池的电解质盐合成方法繁琐、成本高等不足。

(2)提供的单核镁阳离子化盐结构简单,其阳离子部分为单核的镁离子,易于镁离子传导;阴离子部分不含有机基团,电化学性质相对比较稳定,表现更优异,一方面克服了简单镁电解质盐不能实现可逆沉积和溶解的问题,另一方面可克服了现有能够可逆实现镁沉积和溶解的镁电解质盐结构复杂,难以合成等缺陷,对推动可充镁电池的发展起着重要的作用。

(3)提供的单核镁阳离子化盐在应用于可充镁电池的电解液时,所形成的电解液具有高的离子电导率、高的镁可逆沉积-溶出效率、优异的循环性能和高的阳极氧化分解电位,例如在将该电解液应用于镁硫二次电池时,其初始放电容量可以达到700 mAh/g以上,而且能够循环20圈以上。

附图说明

图1是本发明实施例1中所获[Mg(THF)₆] [AlCl₄]₂的晶体结构图;

图2是本发明实施例7中[Mg(THF)₆] [AlCl₄]₂的循环伏安图;

图3是本发明实施例7中[Mg(THF)₆] [AlCl₄]₂的线性扫描伏安图;

图4是本发明实施例8中 $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6] [\text{AlCl}_4]_2$ 的循环伏安图;

图5是本发明实施例9中 $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6] [\text{AlF}_4]_2$ 的循环伏安图;

图6是本发明实施例10中镁硫电池的首次充放电曲线图;

图7是本发明实施例10中镁硫电池的循环性能测试图。

具体实施方式

体现本发明特征与优点的典型实施例将在以下的说明中详细叙述。应理解的是本发明能够在不同的实施例上具有各种的变化,其皆不脱离本发明的范围,且其中的说明及图示在本质上当作说明之用,而非用以限制本发明。

除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。

实施例1: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和158 mg 无水氯化铝 (AlCl_3) 在1mL离子液体 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺盐 (n-methyl-(n-butyl) pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, PYR14TFSI) 中95℃反应24小时得到浅黄色的溶液,冷却至室温,另加入1 mL THF得到0.3 M可充镁电解液,晶体结构表征其电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{THF})_6] [\text{AlCl}_4]_2$,其晶体结构如图1所示。元素分析理论值为C 36.28, H 6.09;测量值为C 36.27%, N 6.10%。拉曼光谱测试结果 350 cm^{-1} 为阴离子 AlCl_4^- 的特征峰,未见其它氯化铝阴离子的拉曼峰。

实施例2: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和158 mg 无水氯化铝 (AlCl_3) 在1mL三乙二醇二甲醚 (TEGDME) 中30℃反应24小时得到浅黄色的溶液,冷却至室温,得到0.6 M可充镁电解液,晶体结构表征其电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{TEGDME})_2] [\text{AlCl}_4]_2$ 。元素分析理论值为C 22.87, H 4.48;测量值为C, 22.89%; N 4.47%。拉曼光谱测试结果 350 cm^{-1} 为阴离子 AlCl_4^- 的特征峰,未见其它氯化铝阴离子的拉曼峰。

实施例3: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和158 mg 无水氯化铝 (AlCl_3) 在1mL甲苯中100℃反应24小时得到浅黄色的溶液,冷却至室温,得到0.6 M可充镁电解液,晶体结构表征其电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{toluene})_6] [\text{AlCl}_4]_2$ 。元素分析理论值为C 55.15, H 5.29;测量值为C, 55.10%; H 5.30%。拉曼光谱测试结果 350 cm^{-1} 为阴离子 AlCl_4^- 的特征峰,未见其它氯化铝阴离子的拉曼峰。

实施例4: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和158 mg 无水氯化铝 (AlCl_3) 在1mL聚乙二醇二甲醚中95℃反应24小时得到浅黄色的溶液,冷却至室温,得到0.6 M可充镁电解液。拉曼光谱测试结果 350 cm^{-1} 为阴离子 AlCl_4^- 的特征峰,未见其它氯化铝阴离子的拉曼峰。

实施例5: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和158 mg 无水氯化铝 (AlCl_3) 在1mL二甲基亚砜 (DMSO) 中120℃反应24小时得到浅黄色的溶液, 冷却至室温, 得到0.6M可充镁电解液, 结构表征其电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6] [\text{AlCl}_4]_2$ 。元素分析理论值为C 17.35, H 4.37; 测量值为C 17.36%, H 4.37%。拉曼光谱测试结果 350cm^{-1} 为阴离子 AlCl_4^- 的特征峰, 未见其它氯化铝阴离子的拉曼峰。

实施例6: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和100.8 mg 无水氟化铝 (AlF_3) 在1mL离子液体1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺盐 (n-methyl-(n-butyl) pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, PYR14TFSI)中150℃反应24小时得到浅黄色的溶液, 冷却至室温, 另加入1 mL THF得到0.3 M可充镁电解液, 晶体结构测试电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{THF})_6] [\text{AlClF}_3]_2$ 。元素分析理论值为C 41.43, H 6.95; 测量值为C 41.40%, H 6.97%。

实施例7: 19 mg 无水氯化镁 (MgF_2) 和100.8 mg 无水氟化铝 (AlF_3) 在1mL二甲基亚砜 (DMSO) 中200℃反应24小时得到浅黄色的溶液, 冷却至室温, 得到0.6M可充镁电解液, 结构表征其电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6] [\text{AlF}_4]_2$ 。元素分析理论值为C 20.62, H 5.19; 测量值为C 20.61%, H 5.20%。

实施例8: 56 mg 无水氯化镁 (MgCl_2) 和69mg 无水氯化硼 (BCl_3) 在1mL离子液体1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺盐 (n-methyl-(n-butyl) pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, PYR14TFSI)中95℃反应24小时得到无色溶液, 冷却至室温, 另加入1 mL THF得到0.3 M可充镁电解液, 晶体结构表征其电解质盐为 $[\text{Mg}(\text{THF})_6] [\text{BCl}_4]_2$ 。元素分析理论值为C 37.82, H 6.35; 测量值为C 37.82%, H 6.34%。

实施例9: 采用铂做工作电极, 0.3M的镁盐($[\text{Mg}(\text{THF})_6] [\text{AlCl}_4]_2$)的PYR14TFSI/THF溶液作为电解液, 金属镁作对电极和参比电极, 组装成三电极体系, 在氩气手套箱中进行循环伏安测试, 扫描速度为25mV/s, 循环伏安和线性扫描伏安结果如图2和图3所示, 由图2可知, 在0.2V和-0.2V vs.Mg 附近出现的还原氧化过程对应于镁的沉积与溶出, 阳极氧化电位可以达到2.5V vs.Mg。

实施例10: 采用铜做工作电极, 0.3 M的镁盐($[\text{Mg}(\text{DMSO})_6] [\text{AlCl}_4]_2$)的PYR14TFSI/THF溶液作为电解液, 金属镁作对电极和参比电极, 组装成三电极体系, 在氩气手套箱中进行循环伏安测试, 扫描速度为25 mV/s, 循环伏安结果如图4所示, 由图4可知, 在0.2V和-0.2V vs. Mg 附近出现的还原氧化过程对应于镁的沉积与溶出。

实施例11: 采用铂做工作电极, 0.3 M的镁盐($[\text{Mg}(\text{DMSO})_6] [\text{AlF}_4]_2$)的DMSO溶液作为电解液, 金属镁作对电极和参比电极, 组装成三电极体系, 在氩气手套箱中进行循环伏安测试, 扫描速度为25 mV/s, 循环伏安结果如图5所示, 由图5可知, 在0.2V和-0.2V vs. Mg 附近出现的还原氧化过程对应于镁的沉积与溶出, 阳极氧化电位可以达到2.6 V vs. Mg。

实施例12: 采用硫碳复合物 (S/C) 作为电解液, 0.3 M的镁盐($[\text{Mg}(\text{THF})_6] [\text{AlCl}_4]_2$)的 PYR14TFSI/THF溶液作为电解液, 金属镁作负极, 组装镁硫电池, 充放电曲线和循环性能测试如图6和图7所示, 由图6和图7可知, 镁硫电池的初放容量在700毫安时/克左右, 可以循环20圈以上。

在前述个实施例之中所采用的各种产品结构参数、各种反应参与物及工艺条件均是较为典型的范例, 但经过本案发明人大量试验验证, 于上文所列出的其它不同结构参数、其它类型的反应参与物及其它工艺条件也均是适用的, 并也均可达成本发明所声称的技术效果。

需要说明的是, 在本文中, 术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含, 从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素, 而且还包括没有明确列出的其他要素, 或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下, 由语句“包括一个……”限定的要素, 并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

以上所述仅是本发明的具体实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求

1. 一种单核镁阳离子化盐，其化学式为 $\text{MgR}_n\text{MX}_{4-m}\text{Y}_m$ ，其中R为非水溶剂分子，M包括 Al^{3+} 和/或 B^{3+} ，X、Y包括卤素离子或类卤素离子，所述类卤素离子包括 CN^- 或 SCN^- ，n选自0~6中的任一整数，m选自0~4中的任一整数。
2. 根据权利要求1所述的单核镁阳离子化盐，其特征在于：R包括四氢呋喃、甲苯二氧六环、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、氮甲基咪唑、乙腈、乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、或聚乙二醇二甲醚。
3. 一种单核镁阳离子化盐的合成方法，其特征在于包括：将含 Mg^{2+} 的路易斯酸与含 Al^{3+} 和/或 B^{3+} 的路易斯碱在非水溶剂中反应，制得所述单核镁阳离子化盐。
4. 根据权利要求3所述的合成方法，其特征在于：所述合成方法采用的反应温度为30~200℃，反应时间为3~48h。
5. 根据权利要求3所述的合成方法，其特征在于：所述路易斯酸包括无机镁盐，所述无机镁盐包括 MgX_2 ，X包括卤素离子或类卤素离子；和/或，所述路易斯碱包括无机铝盐和/或硼盐，所述无机铝盐包括 AlY_3 ，所述硼盐包括 BY_3 ，Y包括卤素离子或类卤素离子；所述类卤素离子包括 CN^- 或 SCN^- 。
6. 根据权利要求3所述的合成方法，其特征在于：所述非水溶剂选自离子液体和/或有机溶剂；所述离子液体包括咪唑类离子液体、吡咯类离子液体或哌啶类离子液体；所述有机溶剂包括四氢呋喃、甲苯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二氧六环、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、氮甲基咪唑、乙腈或聚乙二醇二甲醚。
7. 一种电解液，其特征在于包含：非水溶剂，包括有机溶剂和/或离子液体；以及，溶于所述非水溶剂内的、如权利要求1-2中任一项所述的单核镁阳离子化盐。
8. 根据权利要求7所述的电解液，其特征在于：所述电解液中的电解质浓度为0.1~1.5 mol/L。
9. 根据权利要求7所述的电解液，其特征在于：所述离子液体包括咪唑类离子液体、吡咯类离子液体或哌啶类离子液体；和/或，所述有机溶剂包括四氢呋喃、甲苯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二氧六环、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、氮甲基咪唑、乙腈或聚乙二醇二甲醚。
10. 权利要求1-2中任一项所述的单核镁阳离子化盐或权利要求7-9中任一项所述的电解液于制备镁电池中的用途。
11. 根据权利要求10所述的用途，其特征在于：所述镁电池包括镁一次电池或镁二次电池。

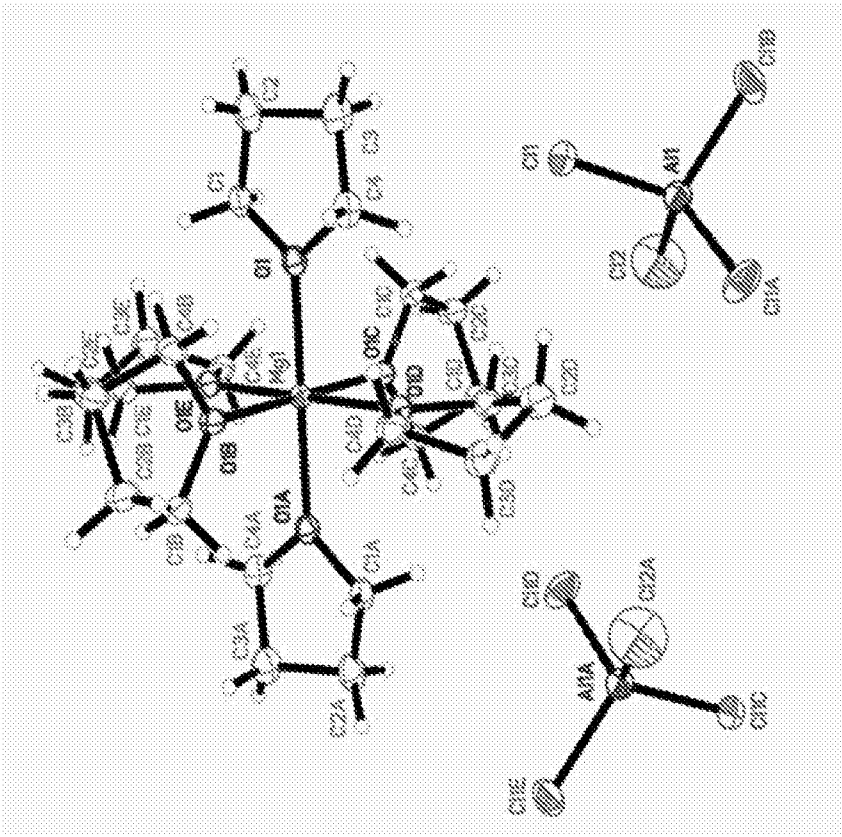


图 1

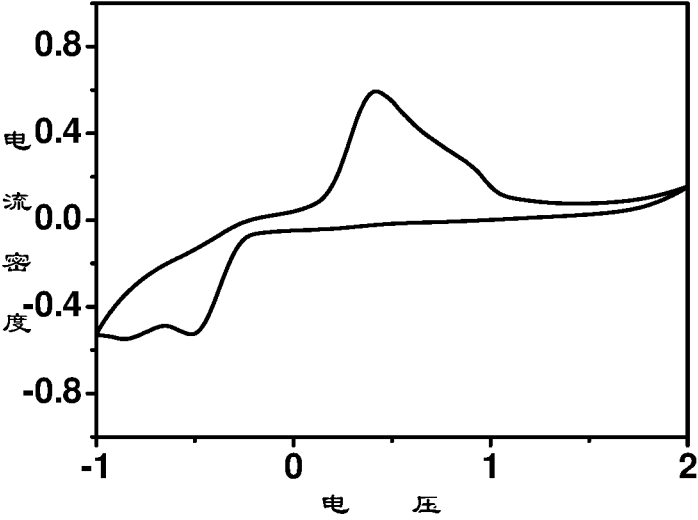


图 2

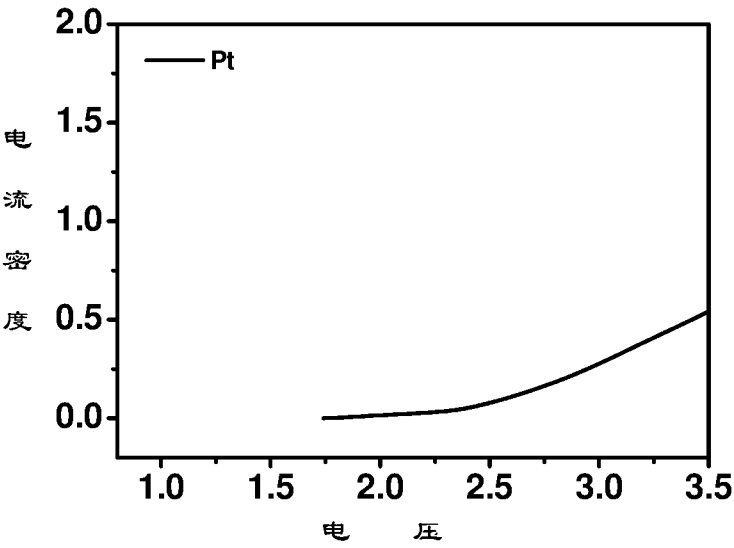


图 3

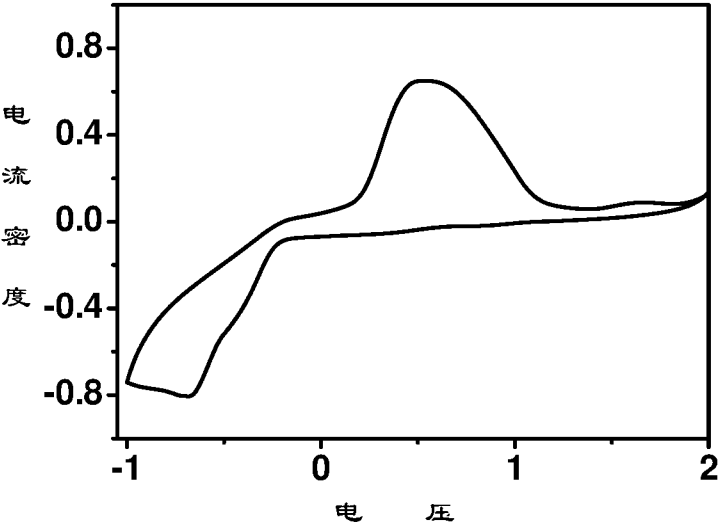


图 4

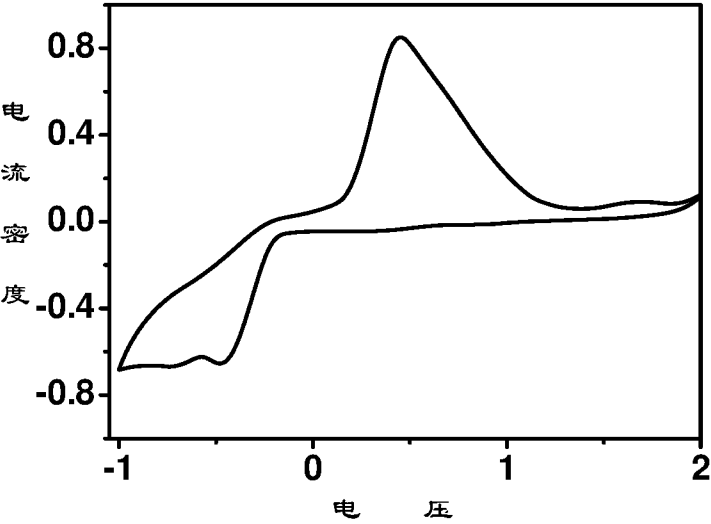


图 5

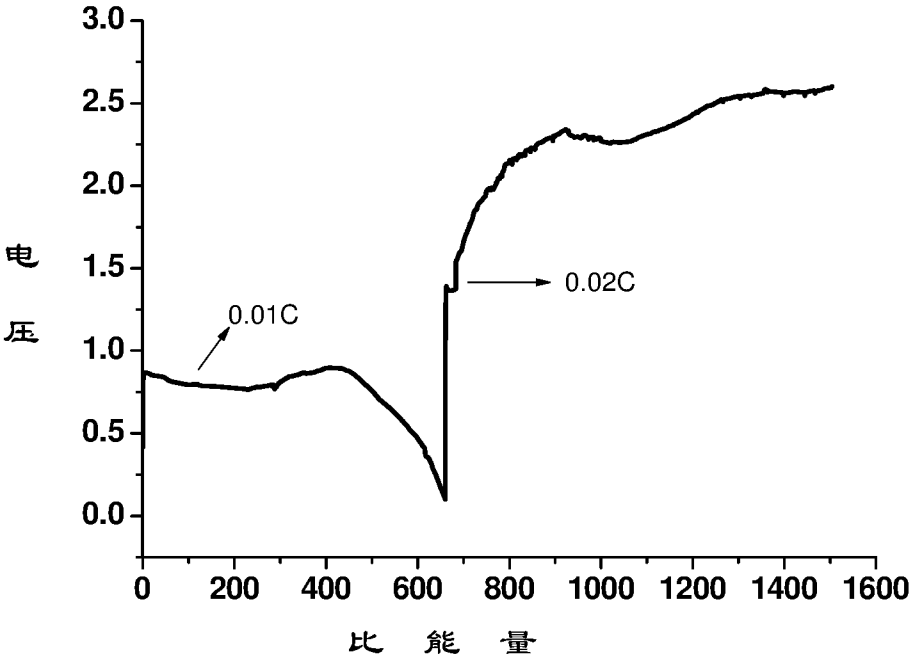


图 6

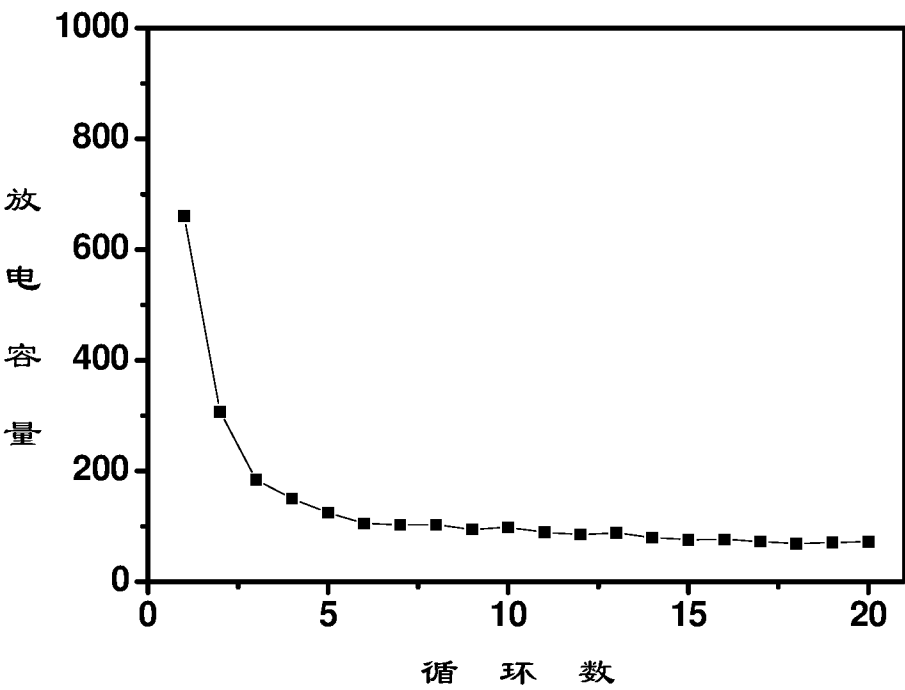


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0566 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI, Elsevier: MgCl, AlCl, BeI, MgF, AlF, BF, MgCN, AlCN, BCN, THF, magnesium, batter???, ion w cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	UUTKO, J. et al. "Reaction of MgC12 with AlC13, in ethyl acetate. The crystal structure of [Mg (CH3OCOC2H5) 6][AlC14J2" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 359, no. 3, 17 January 1989 (17.01.1989), page 295, paragraph 3 and page 296, paragraph 2	1-6
A	CN 103794815 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY), 14 May 2014 (14.05.2014), the whole document	1-11
A	CN 103066326 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY), 24 April 2013 (24.04.2013), the whole document	1-11
A	US 2010136438 A1 (SONY CORP.), 03 June 2010 (03.06.2010), the whole document	1-11
A	US 2013115521 A1 (DOE ROBERT ELLIS et al.), 09 May 2013 (09.05.2013), the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 September 2016 (22.09.2016)	Date of mailing of the international search report 08 October 2016 (08.10.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHU, Feng Telephone No.: (86-10) 010-62084540

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/099184

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103794815 A	14 May 2014	None	
CN 103066326 A	24 April 2013	CN 103066326 B	15 July 2015
US 2010136438 A1	03 June 2010	KR 101495938 B1	25 February 2015
		WO 2009008232 A1	15 January 2009
		CN 101689680 A	31 March 2010
		EP 2169755 A4	21 November 2012
		CN 101689680 B	22 August 2012
		US 8993178 B2	31 March 2015
		KR 20100039295 A	15 April 2010
		JP 2009021085 A	29 January 2009
		EP 2169755 A1	31 March 2010
		JP 5245108 B2	24 July 2013
		EP 2169755 B1	07 May 2014
		IN 200908096 P1	09 July 2010
US 2013115521 A1	09 May 2013	US 8951680 B2	10 February 2015
		EP 2936588 A1	28 October 2015
		WO 2014098898 A1	26 June 2014

A. 主题的分类		
H01M 10/0566 (2010. 01) i		
按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)		
H01M		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))		
CNABS, CNKI, EPDOC, WPI, ISI, Elsevier, MgCl, AlCl, BCl, MgF, AlF, BF, MgCN, AlCN, BCN, THF, magnesium, batter???, ion w cell		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JhzeF Utke et al. "Reaction of MgCl ₂ with AlCl ₃ , in ethyl acetate. The crystal structure of [Mg(CH ₃ OCOC ₂ H ₅) ₆][AlCl ₄] ₂ " Journal of Organometallic Chemistry, 第359卷, 第3期, 1989年 1月 17日 (1989 - 01 - 17), 第295页第3段, 第296页第2段	1-6
A	CN 103794815 A (上海交通大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-11
A	CN 103066326 A (上海交通大学) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 全文	1-11
A	US 2010136438 A1 (SONY CORP) 2010年 6月 3日 (2010 - 06 - 03) 全文	1-11
A	US 2013115521 A1 (DOE ROBERT ELLIS等) 2013年 5月 9日 (2013 - 05 - 09) 全文	1-11
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2016年 9月 22日		2016年 10月 8日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		朱峰
传真号 (86-10) 62019451		电话号码 (86-10) 010-62084540

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/099184

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103794815	A	2014年 5月 14日	无			
CN	103066326	A	2013年 4月 24日	CN	103066326	B	2015年 7月 15日
US	2010136438	A1	2010年 6月 3日	KR	101495938	B1	2015年 2月 25日
				WO	2009008232	A1	2009年 1月 15日
				CN	101689680	A	2010年 3月 31日
				EP	2169755	A4	2012年 11月 21日
				CN	101689680	B	2012年 8月 22日
				US	8993178	B2	2015年 3月 31日
				KR	20100039295	A	2010年 4月 15日
				JP	2009021085	A	2009年 1月 29日
				EP	2169755	A1	2010年 3月 31日
				JP	5245108	B2	2013年 7月 24日
				EP	2169755	B1	2014年 5月 7日
				IN	200908096	P1	2010年 7月 9日
US	2013115521	A1	2013年 5月 9日	US	8951680	B2	2015年 2月 10日
				EP	2936588	A1	2015年 10月 28日
				WO	2014098898	A1	2014年 6月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)