

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010149875/07, 04.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.06.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.06.2008 JP 2008-148401
05.06.2008 JP 2008-148402
05.06.2008 JP 2008-148403

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2012 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 10.04.2013 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 2007280627 A, 25.10.2007. JP 2004327326
A, 18.11.2004. JP 2004265676 A, 24.09.2004. RU
2277272 C2, 27.05.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.12.2010(86) Заявка РСТ:
JP 2009/060234 (04.06.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/148112 (10.12.2009)Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ЯМАМОТО Кента (JP),
НАКАЯМА Юри (JP),
СЕНДА Юи (JP)

(73) Патентообладатель(и):

СОНИ КОРПОРЕЙШН (JP)

(54) НЕВОДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ РАСТВОР, СОДЕРЖАЩИЙ ИОНЫ МАГНИЯ, И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОГО РАСТВОРА

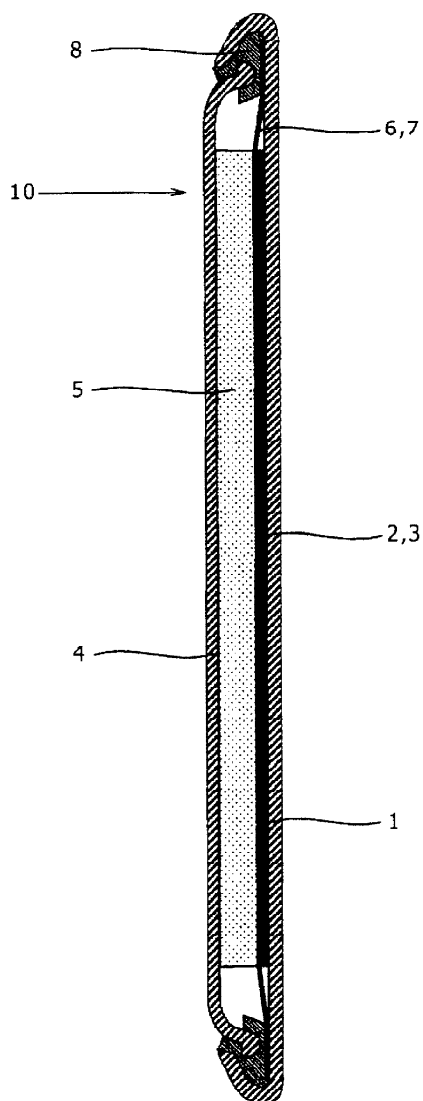
(57) Реферат:

Изобретение относится к неводному раствору электролита и электрохимическому устройству (ЭХУ) с указанным электролитом. Техническим результатом изобретения является улучшение характеристик электролита и ЭХУ с указанным электролитом. Согласно изобретению неводный раствор электролита содержит ионы магния. ЭХУ с указанным электролитом имеет оболочку 1 положительного электрода, таблетку 2 положительного электрода,

выполненную из активного материала положительного электрода или тому подобного, положительный электрод 11, состоящий из металлического несущего сетчатого элемента 3, колпачка 4 отрицательного электрода, причем отрицательный электрод 12 выполнен из активного материала отрицательного электрода 5, и сепаратор 6, пропитанный электролитическим раствором 7 и расположенный между таблеткой положительного электрода и активным

материалом отрицательного электрода. Металлический Mg, алкилтрифторметан сульфонат, соль четверичного аммония и/или соль 1,3-алкилметилимидазолия, более предпочтительно галогенид алюминия добавляют в систему органического

растворителя - простого эфира и затем нагревают, после этого более предпочтительно туда добавляют комплексную соль трехфтористого бора с простым эфиром, и таким образом, получается раствор электролита. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 27 ил., 23 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2010149875/07, 04.06.2009**(24) Effective date for property rights:
04.06.2009

Priority:

(30) Convention priority:
05.06.2008 JP 2008-148401
05.06.2008 JP 2008-148402
05.06.2008 JP 2008-148403(43) Application published: **10.06.2012 Bull. 16**(45) Date of publication: **10.04.2013 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **03.12.2010**(86) PCT application:
JP 2009/060234 (04.06.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/148112 (10.12.2009)Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent"(72) Inventor(s):
JaMAMOTO Kenta (JP),
NAKAJaMA Juri (JP),
SENDA Jui (JP)(73) Proprietor(s):
SONI KORPOREJShN (JP)**(54) MAGNESIUM ION-CONTAINING NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING SAID SOLUTION**

(57) Abstract:

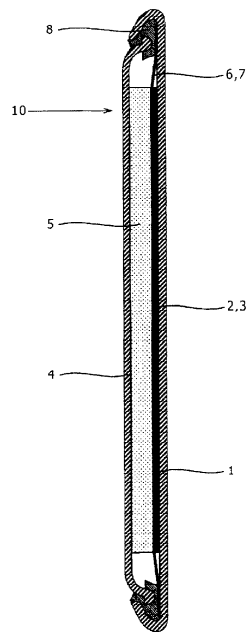
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: electrochemical device having said electrolyte has a positive electrode casing 1, a positive electrode pellet 2 which is made from active material of the positive electrode or similar, a positive electrode 11 consisting of a metal mesh support element 3, a negative electrode cap 4, wherein the negative electrode 12 is made from active material of the negative electrode 5, and a separator 6 which is saturated with the electrolytic solution 7 and lies between the positive electrode pellet and the active material of the negative

electrode. Magnesium metal Mg, alkyl trifluoromethane sulphonate, a quaternary ammonium salt and/or a 1,3-alkylmethylimidazolium salt, more preferably an aluminium halide, are added to an organic solvent - ether system and then heated, after which, more preferably, a boron trifluoride-ether complex salt is added thereto, thereby obtaining an electrolyte solution.

EFFECT: improved characteristics of the electrolyte and the electrochemical device using said electrolyte.

20 cl, 27 dwg, 23 ex



Фиг. 1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к неводному электролитическому раствору, в котором содержатся ионы магния, и к электрохимическому устройству с использованием этого раствора.

Уровень техники

Металл, который легко отдает электрон и становится катионом, то есть металл, обладающий высокой способностью к ионизации, считается подходящим материалом в качестве активного материала для отрицательного электрода как одного из главных составных компонентов аккумулятора. В качестве такого примера приводится металлический литий, применяемый в аккумуляторе с неводным электролитическим раствором. Аккумулятор с использованием металлического лития в качестве активного материала отрицательного электрода структурирован в виде аккумулятора, использующего неводный электролитический раствор на основе сочетания различных типов активного материала положительного электрода, таких как оксид и сульфид, и таким образом, внедрен в промышленность. Соответственно этот аккумулятор используется главным образом в качестве источника питания небольших портативных электронных устройств.

В последнее время с целью большего удобства, миниатюризации, облегчения массы, утончения и расширения функциональных возможностей небольшие портативные электронные устройства с каждым годом постоянно совершенствуются. Наряду с этим требуются малый размер, легкий вес, небольшая ширина и особенно большая емкость в ампер-часах для аккумуляторов, используемых в качестве источника питания в каждом из этих устройств. Следовательно, можно утверждать, что чем больше емкость в ампер-часах (мА-ч/г) на единицу массы или емкость в ампер-часах (мА-ч/см³) на единицу объема каждого активного материала отрицательного электрода и активного материала положительного электрода, входящих в состав аккумулятора, тем лучше.

При сравнении энергетической емкости на единицу массы металлического лития с другими металлами энергетическая емкость металлического лития (Li) больше, чем у любого другого металла, и таким образом, литий превосходит любой другой металл. По этой причине до сих пор было проведено множество исследований, посвященных литиевым вторичным аккумуляторам. Однако литиевый вторичный аккумулятор имеет недостаточную стабильность и, кроме того, литий дорог, а его ресурсы ограничены.

Пример исследования аккумулятора с системой неводного электролитического раствора с использованием магния (Mg) в качестве металла, имеющего повышенную плотность энергии по сравнению с литием (Li), в качестве активного материала отрицательного электрода описан как аккумулятор следующего поколения, с высокой емкостью в ампер-часах (например, см. непатентный документ 1, который будет рассмотрен позже).

Магний имеет обильные ресурсы, и гораздо более дешев, чем литий. Кроме того, металлический магний обладает большой энергетической емкостью в ампер-часах на единицу объема, имеет повышенную плотность энергии по сравнению с металлическим литием. Более того, когда металлический магний применяется в аккумуляторе, можно ожидать повышения степени безопасности. Как описано выше, магниевый вторичный аккумулятор представляет собой вторичный аккумулятор, в котором могут быть устранены недостатки литиевого вторичного аккумулятора. На основе таких перспектив в настоящее время разработка неводного аккумулятора с

электролитическим раствором с использованием металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода получила признание в качестве аккумулятора следующего поколения, с высокой емкостью в ампер-часах. Как видно на этом примере, металлический магний и ионы магния представляют собой весьма перспективный материал в качестве активного материала электрода в электрохимическом устройстве и соответствующего носителя электрического заряда в электролитическом растворе.

Выбор электролитического раствора является весьма важным при конструировании электрохимического устройства с использованием металлического магния и ионов магния. Например, в качестве растворителя, входящего в состав электролитического раствора, нельзя использовать не только воду и протонсодержащие органические растворители, но также растворители класса сложных эфиров и не содержащие протонов органические растворители, такие как акрилонитрил. Причина такого ограничения заключается в том, что при использовании этих растворителей на поверхности металлического магния образуется пассивирующая пленка, сквозь которую ионы магния вообще не проходят. Проблема образования пассивирующей пленки становится одним из препятствий при внедрении магниевых вторичных аккумуляторов в практическое применение.

Известно, что раствор реактива Гриньяра (RMgX : R является или алкильной группой или арильной группой, и X представляет собой любой из хлора, брома и йода) в простом эфире является электролитическим раствором, для которого отсутствует проблема образования пассивирующей пленки и в котором с давних пор можно электрохимически использовать магний. При использовании этого электролитического раствора металлический магний может обратимо осаждаться и растворяться. Однако потенциал окисления и разложения электролитического раствора достаточно мал, около 1,5 В относительно равновесного потенциала металлического магния. Таким образом, окно потенциала является недостаточным для применения этого электролитического раствора в электрохимическом устройстве (см. фиг.1 непатентного документа 1, который будет описан в последующем).

Что касается неводного электролитического раствора, без использования реактива Гриньяра, имеются непатентный документ 1, патентный документ 1, патентный документ 2 и тому подобные, которые будут описаны в последующем.

Во-первых, в патентном документе 1, озаглавленном "Неводный электролитический раствор высокоэнергетической, перезаряжаемой электрохимической ячейки", приведено следующее раскрытие, которое будет описано ниже.

Неводный электролитический раствор для применения в электрохимической ячейке состоит из: (а) по меньшей мере, одного органического растворителя и (b) по меньшей мере, одного электролитического раствора активной соли, представленной формулой $\text{M}^{'+m}(\text{ZR}_n\text{X}_{q-n})_m$. В этой формуле: M' выбирают из группы, состоящей из магния, кальция, алюминия, лития и натрия; Z выбирают из группы, состоящей из алюминия, бора, фосфора, сурьмы и мышьяка; R означает группу, выбранную из следующей группы, то есть группы состоящей из алкила, алкенила, арила, фенила, бензила и амида; X представляет собой галоген (I, Br, Cl, F); m=от 1 до 3. Когда Z является фосфором, сурьмой и мышьяком, n=от 0 до 5 и q=6. Когда Z является алюминием и бором, n=от 0 до 3 и q=4.

Кроме того, в патентном документе 1 приведено следующее описание в виде примера 3 изобретения.

Электрохимическая ячейка состояла из катода из фазы "Шеврел", анода из

металлического магния и был приготовлен электролитический раствор, в котором содержится соль $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{бутилэтил})_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ). Катод массой 25,7 мг изготовлен из смеси материала фазы Шеврел, из которого была выщелочена медь и в котором содержатся 10 мас.% сажи и 10 мас.% поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве связующего материала, распределенного в сетке из нержавеющей стали. Указанный раствор был приготовлен из 0,25 моль соли $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{бутилэтил})_2$ в ТГФ. Анод представлял собой диск из чистого металлического магния, который имеет диаметр 16 мм и толщину 0,2 мм. Эта ячейка упакована в ячейку из нержавеющей стали, имеющую форму монеты и снабженную бумажной перегородкой, выполненной из стекловолокна. Ячейку подвергают циркуляционной обработке стандартного заряда-разряда при плотности тока 23,3 мА/г. Диапазон потенциала при циркуляции находится между 0,5 В в совершенно разряженном состоянии и 1,8 В в совершенно разряженном состоянии.

Аккумулятор подвергают непрерывной циркуляции в течение трех месяцев или больше. Возможность превосходной циркуляции ясно продемонстрирована данными фиг.3 из патентного документа 1, причем показано, что циклы 340-345 близки к первым пяти циклам (циклы 1 - 5). На протяжении всего эксперимента поддерживаются строго постоянные результаты циркуляции. В каждом разряде получена плотность заряда равная 61 мА-ч на 1 грамм материала катода.

Кроме того, в непатентном документе 1 приведено описание динамической характеристики разности потенциалов электрода $\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ в растворе $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{бутилэтил})_2$ в ТГФ. Более того, продемонстрирована типичная характеристика заряда - разряда $\text{Mg}-\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ аккумулятора с ячейкой типа монеты (электролит представляет собой 0,25 М раствор $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{бутилэтил})_2$ в ТГФ) на основе взаимосвязи между числом циклов и удельной разрядной емкостью в ампер-часах ($\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$).

Далее приведено следующее описание в патентном документе 2, который будет описан в последующем, озаглавленном "Магниевый вторичный аккумулятор."

Изобретение в патентном документе 2 относится к вторичному аккумулятору, в котором активным материалом отрицательного электрода является металлический магний и активным материалом положительного электрода является соединение переходного металла, которое может осуществлять интеркалирование иона магния, причем электролитический раствор состоит из электролита, в котором содержится соединение, включающее элементарную группу, в которой ароматическая элементарная группа и один атом галогена связаны с атомом магния, и растворитель представляет собой жидкую систему, состоящую из соединения простого эфира. Указано, что в этом вторичном аккумуляторе зарядное напряжение может быть равным 2,3 В или выше.

Предпочтительно, описанный выше электролит представляет собой галогенофенилмагний ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)). Кроме того, указано, что описанный выше электролит предпочтительно представляет собой полимерный гелевый электролит, в котором содержится $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) и полиэтиленоксид (ПЭО).

В примере, в котором используется раствор $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ в ТГФ в качестве электролитического раствора, пусковое напряжение разложения составляет около 3,8 В, тогда как для сравнительного примера, в котором в качестве электролитического раствора используется раствор $\text{Mg}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2]_2$ в ТГФ, пусковое напряжение разложения составляет приблизительно 2,3 В, причем электролитический раствор окисляется даже при 2,2 В и окрашивается в коричневый цвет. Следовательно, было

четко установлено, что во вторичном аккумуляторе, показанном в этом примере, возможен заряд с высоким напряжением. Кроме того, показано, что электролитический раствор, используемый во вторичном аккумуляторе, имеет высокое напряжение разложения.

Короче говоря, согласно изобретению в патентном документе 2, получен вторичный аккумулятор, в котором активным материалом отрицательного электрода является металлический магний и активным материалом положительного электрода является соединение переходного металла, которое может осуществлять интеркалирование иона магния, причем электролитический раствор состоит из электролита, в котором содержится соединение, включающее элементарную группу, в которой ароматическая элементарная группа и один атом галогена связаны с атомом магния, и растворитель представляет собой жидкую систему, состоящую из соединения простого эфира; посредством чего можно получить вторичный аккумулятор, который обладает высокой степенью безопасности, является дешевым и имеет высокую плотность электрической емкости в ампер-часах, при этом возможно высокое зарядное напряжение аккумулятора.

Кроме того, опубликовано исследование фторированного графита в качестве активного материала положительного электрода, для которого можно ожидать повышенное значение емкости в ампер-часах по сравнению с емкостью сульфида молибдена (например, см. непатентный документ 2, который будет описан в последующем).

Документы уровня техники

Патентные документы

патентный документ 1: Выложенная заявка на патент Японии, № публикации 2003-512704 (абзац 0017, абзацы от 0048 до 0049, фиг.3)

патентный документ 2: Выложенный патент Японии, №2004-259650 (абзацы от 0015 до 0019, абзац 0020, абзацы 0034-0035).

Непатентные документы

непатентный документ 1: D.Aurbach и др. "Экспериментальные системы для перезаряжаемых магниевых аккумуляторов", журнал Nature, т.407, с.724-727 (2000) (фиг.3, фиг.4, строки 41-56, в левом столбце на стр.726)

непатентный документ 2: Jerome Giraudet и др. "Магниевые аккумуляторы. Перспективы первого применения фторированного графита," Journal of Power Sources, т.173 (2007), с.592-598 (3.2.3 Влияние состава электролита и повторной обработки фтором).

Краткое изложение изобретения

Техническая проблема

Для электролитического раствора, содержащего эфирный раствор реактива Гриньяра, существует проблема, заключающаяся в том, что она имеет достаточно низкий потенциал окислительного разложения - приблизительно +1,5 В относительно равновесного потенциала металлического магния, и таким образом, окно потенциала является недостаточным для применения этого электролитического раствора в электрохимических устройствах.

В электролитическом растворе, указанном в патентном документе 1, используется исходный материал, который является нестабильным при синтезе электролитического раствора, и различные типы растворителей, причем способ получения раствора является весьма сложным. Например, поскольку алюминат дихлоробутилэтилмагния ($\text{Mg}[\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$), используемый в качестве солевого

электролита, является нестабильным в атмосфере, способ получения аккумулятора должен осуществляться в атмосфере инертной окружающей среды, например в боксе с аргоном. По указанной причине этот аккумулятор нельзя производить в сушильной камере в качестве главной окружающей среды при производстве аккумулятора, в котором используется органический неводный электролитический раствор. Следовательно, можно полагать, что на практике невозможно осуществить производство магниевого аккумулятора, указанного в патентном документе 1, без изменений.

Кроме того, в патентном документе 2 описано, что потенциал начала разложения равен +3,8 В. Однако авторы настоящего изобретения дополнительно провели подробные исследования, в результате стало ясно, что раствор ТГФ, имеющий концентрацию фенилмагнийбромида (C_6H_5MgBr) 0,1 моль/л, фактически начинает разлагаться при потенциале около +2,0 В. Таким образом, стало ясно, что потенциал начала разложения не является таким высоким, как указано в патентном документе 2.

В непатентном документе 1 предложена система аккумулятора, в которой сульфид молибдена используется в качестве активного материала положительного электрода, металлический магний используется в качестве отрицательного электрода и тетрагидрофурановый раствор органического галоидалюмината магния используется в качестве электролитического раствора. Однако в этой аккумуляторной системе емкость сульфида молибдена в качестве активного материала положительного электрода является небольшой и, таким образом, для этой аккумуляторной системы, весьма затруднительно добиться повышения реальной емкости существующих аккумуляторов в ампер-часах.

Для фторированного графита, описанного в непатентном документе 2, теоретическая емкость в ампер-часах, обусловленная одноэлектронной реакцией восстановления, составляет 860 мА-ч/г (2000 мА-ч/мл или больше), что значительно превышает емкость сульфида молибдена, описанного в непатентном документе 1. Таким образом, для фторированного графита существует возможность реализации весьма значительной емкости на основе магниевого аккумулятора. Отмечается, что, хотя в непатентном документе 2 получена разрядная емкость, равная 572 мА-ч/г для фторированного графита, эта величина составляет только 66,5% от теоретической емкости и, таким образом, в дальнейшем желательно дополнительно увеличить емкость в ампер-часах.

Настоящее изобретение выполнено с целью решения описанных выше проблем, следовательно, предметом настоящего изобретения является разработка неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, который способен обеспечивать достаточно высокие характеристики металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода и который также можно производить в обычной окружающей среде, например в сушильной камере, и электрохимическое устройство, использующее этот раствор.

Техническое решение

Другими словами, настоящее изобретение относится к неводному электролитическому раствору, в котором содержатся ионы магния, в котором металлический магний, алкилтрифторметан сульфонат (RCF_3O_3) (например, метилтрифторметан-сульфонат в варианте осуществления, который будет описан в последующем) и соль четверичного аммония ($R^1R^2R^3R^4N^+Z^-$) (например, тетрафтортетрабутиламмоний-борат в варианте осуществления, который будет описан в последующем) и/или соль 1,3-алкилметилимидазолия ($[R(C_3H_3N_2)CH_3]^+X^-$)

например, 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторометансульфонил)имид в варианте осуществления, который будет описан в последующем) добавляют в систему органического растворителя - простого эфира, и ионы магния растворяются в системе органического растворителя - простого эфира (например, 1,2-диметоксиэтана в

5 варианте осуществления, который будет описан в последующем).
В этой связи R в общей формуле RCF_3SO_3 , представляющей алкилтрифторметан сульфонат, является или метильной группой, или этильной группой. Кроме того, каждый из радикалов R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 в общей формуле $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$,

10 представляющей указанную выше соль четвертичного аммония, является или алкильной группой, или арильной группой, и Z^- является одним из: хлорид-ион (Cl^-), бромид-ион (Br^-), иодид-ион (I^-), ацетат-ион (CH_3COO^-), перхлорат-ион (ClO_4^-), ион тетрафторборной кислоты (BF_4^-), ион гексафторфосфорной кислоты (PF_6^-), ион гексафтормышьяковой кислоты (AsF_6^-), ион перфторалкилсульфоновой кислоты (RF_1SO_3^-): RF_1 является перфторалкильной группой), и

15 перфторалкилсульфонилимидным ионом ($(\text{RF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$): RF_2 является перфторалкильной группой).

Кроме того, в общей формуле $[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$, представляющей соль 1,3-алкилметилимидазолия, R означает метильную группу, этильную группу или

25 бутильную группу и X^- является одним из: ион тетрафторборной кислоты (BF_4^-) или ион бис(трифторметансульфонил)имида ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$).

Кроме того, настоящее изобретение относится к электрохимическому устройству, имеющему неводный электролитический раствор, содержащий указанные выше ионы магния (например, электролитический раствор 7 в варианте осуществления, который

30 будет описан в последующем), первый электрод (например, положительный электрод 11 в варианте осуществления, который будет описан в последующем) и второй электрод (например, отрицательный электрод 12 в варианте осуществления, который будет описан в последующем), причем электрохимическое устройство имеет такую структуру, что активный материал второго электрода окисляется с

35 образованием ионов магния.

Кроме того, настоящее изобретение относится к электрохимическому устройству, имеющему активный материал отрицательного электрода, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав, и смесь положительного электрода, в

40 которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, и медь (например, состоящий из активного материала положительного электрода, проводящего материала, связующего материала, и медного порошка в варианте осуществления, который будет описан в последующем), и имеющий структуру магниевых аккумулятора.

Кроме того, настоящее изобретение относится к электрохимическому устройству, имеющему активный материал отрицательного электрода, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав, смесь положительного электрода, в

45 которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита (например, состоящий из активного материала положительного электрода, проводящего материала и связующего материала в варианте осуществления, который будет описан в последующем), корпус для питающего коллектора положительного электрода, выполненный из проводящего

50

материала, покрытого медью, и/или из меди, и/или положительный электрод может иметь внутреннюю поверхность, покрытую медью и контактирующую с активным материалом положительного электрода, и имеющему структуру магниевых аккумулятора.

5 Достижимые преимущества

Согласно настоящему изобретению металлический магний, алкилтрифторметан сульфат (RCF_3SO_3) и соль четверичного аммония ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) и/или соль 1,3-алкилметилимидазолия ($[\text{R}(\text{C}_3\text{P}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$) добавляют в систему органического растворителя - простого эфира, и ионы магния растворяются в системе органического растворителя - простого эфира. Следовательно, возможна разработка неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, который способен обеспечивать достаточно высокие характеристики металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода и который также можно производить в обычной окружающей среде, такой как сушильная камера.

Кроме того, согласно настоящему изобретению электрохимическое устройство имеет неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, как описано выше, первый электрод и второй электрод, и структурировано таким образом, что активный материал второго электрода окисляется с образованием ионов магния. Следовательно, возможна разработка электрохимического устройства, которое способно обеспечивать достаточно высокие характеристики металлического магния.

Кроме того, согласно настоящему изобретению электрохимическое устройство имеет активный материал отрицательного электрода, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав, и смесь положительного электрода, в которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, и меди, и имеет такую структуру, что медь смешивается с активным материалом положительного электрода или покрывается активным материалом положительного электрода, который может содержаться в смеси положительного электрода, и, таким образом, контактирует с активным материалом положительного электрода, причем в смеси положительного электрода содержится медь (в последующем называется первой структурой). Следовательно, возможна разработка неводного электрохимического устройства, которое способно обеспечивать достаточно высокую разрядную емкость фторированного графита и которое имеет структуру магниевых аккумулятора, обладающего разрядной емкостью в ампер-часах, соответствующей приблизительно до 99% относительно теоретической емкости, в расчете на реакцию одноэлектронного восстановления.

Кроме того, согласно настоящему изобретению электрохимическое устройство имеет активный материал отрицательного электрода, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав, смесь положительного электрода, в которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из проводящего материала, покрытого медью и/или из меди, и/или положительный электрод может иметь покрытую медью внутреннюю поверхность, контактирующую с активным материалом положительного электрода. Поэтому, когда корпус положительного электрода для питающего коллектора выполнен из проводящего материала, покрытого медью и/или из меди (в последующем называется второй структурой), медь контактирует с активным материалом положительного электрода. Таким образом, возможна разработка электрохимического устройства, имеющего структуру магниевых аккумулятора,

который имеет разрядную емкость в ампер-часах, соответствующую 95,8% относительно теоретической емкости, описанной выше, без увеличения емкости аккумулятора. Когда внутренняя поверхность положительного электрода, который описан выше, покрыта медью, причем медь контактирует с активным материалом положительного электрода, как описано выше (в последующем называется третьей структурой), возможна разработка магниевого аккумулятора, который имеет разрядную емкость в ампер-часах, соответствующую 93,3% относительно теоретической емкости, описанной выше, без увеличения емкости аккумулятора. К тому же, поскольку внутренний объем аккумулятора не увеличивается, предотвращается снижение разрядной емкости в ампер-часах на единицу объема. Более того, во второй структуре должна использоваться только оболочка положительного электрода для питающего коллектора, который покрыт медью. Кроме того, в третьей структуре должна использоваться только оболочка положительного электрода, которая имеет внутреннюю поверхность, покрытую медью. Следовательно, предотвращается увеличение производственных затрат в связи со значительным изменением способа получения аккумулятора.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 представляет собой вид в поперечном разрезе, где показана структура магниевого аккумулятора в варианте осуществления настоящего изобретения.

Фиг.2 представляет собой таблицу, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения.

Фиг.3 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABP₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью в ампер-часах активного материала положительного электрода и концентрацией MeTFS.

Фиг.4 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABP₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью в ампер-часах активного материала положительного электрода и концентрацией TBABF₄.

Фиг.5 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABP₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией AlCl₃.

Фиг.6 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABP₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического

раствора в примере настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией Mg.

Фиг.7 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABP₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и температурой нагревания.

Фиг.8 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABP₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией BF₃DEE.

Фиг.9 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах магниевого аккумулятора с использованием электролитического раствора, который синтезирован путем изменения типа алкилтрифторметан сульфоната в примере 1 настоящего изобретения.

Фиг.10 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах магниевого аккумулятора с использованием электролитического раствора, который синтезирован путем изменения типа соли четверичного аммония в примере 1 настоящего изобретения.

Фиг.11 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах магниевого аккумулятора с использованием электролитического раствора, который синтезирован путем изменения типа комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром в примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.12 приведен пример структур комплексов, которые предположительно могут присутствовать в синтезированном электролитическом растворе в примере 1 настоящего изобретения.

Фиг.13 представляет собой таблицу, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере настоящего изобретения.

Фиг.14 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией EMITFSI.

Фиг.15 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного

электрода и концентрацией EMITFSI.

Фиг.16 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, $AlCl_3$ и BF_3DEE , используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевых аккумуляторов, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией $AlCl_3$.

Фиг.17 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, $AlCl_3$ и BF_3DEE , используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевых аккумуляторов, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией Mg.

Фиг.18 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, $AlCl_3$ и BF_3DEE , используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевых аккумуляторов, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и температурой нагревания.

Фиг.19 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, $AlCl_3$ и BF_3DEE , используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевых аккумуляторов, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах настоящего изобретения и показана зависимость между разрядной емкостью активного материала положительного электрода и концентрацией BF_3DEE .

Фиг.20 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах магниевых аккумуляторов с использованием электролитического раствора, который синтезирован путем изменения типа алкилтрифторметан сульфоната в примере 11 настоящего изобретения.

Фиг.21 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах магниевых аккумуляторов с использованием электролитического раствора, который синтезирован путем изменения типа соли 1,3-алкилметилимидазолия в примере 11 настоящего изобретения.

Фиг.22 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах магниевых аккумуляторов с использованием электролитического раствора, который синтезирован путем изменения типа комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром в примере 11 настоящего изобретения.

На фиг.23 приведен пример структур комплексов, которые предположительно могут присутствовать в синтезированном электролитическом растворе в примере 11 настоящего изобретения.

Фиг.24 представляет собой диаграмму, в которой показана зависимость между массовым отношением меди к фторированному графиту (медь/фторированный графит) и разрядной емкостью фторированного графита в ампер-часах, когда медь добавляется в смесь положительного электрода в примерах настоящего изобретения.

На фиг.25 приведен график, показывающий различие разрядной емкости положительного электрода в ампер-часах между сравнительным примером 15 и примером 21-10 настоящего изобретения.

Фиг.26 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость фторированного графита в ампер-часах, когда в примерах настоящего изобретения используется корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из меди.

Фиг.27 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость фторированного графита, когда внутренняя поверхность оболочки положительного электрода покрыта медью в примерах настоящего изобретения.

Осуществление изобретения

В неводном электролитическом растворе, в котором содержатся ионы магния настоящего изобретения, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой галогенид алюминия (AlY_3) добавляется в систему органического растворителя - простого эфира, который описан выше. В связи с этим Y в общей формуле AlY_3 , представляющей галогенид алюминия, представляет собой любой из хлора (Cl), брома (Br) и йода (I). В соответствии с этой структурой возможно увеличение разрядной емкости положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой галогенид алюминия, который описан выше, представляет собой алюминий хлорид, причем галогенид алюминия добавляется в соотношении 1,0 моль или меньше на 1,0 моль металлического магния, как описано выше. В соответствии с этой структурой возможна разработка электролитического раствора, в котором можно увеличить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумуляторов, с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой галогенид алюминия добавляется в соотношении, превышающем 1,0 моль на 1,0 моль металлического магния, снижается разрядная емкость магниевых аккумуляторов.

К тому же, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой соль комплекса трехфтористого бора с простым эфиром (BF_3 (простой эфир)), которая описана выше, добавляется в систему органического растворителя - простого эфира, который описан выше. В соответствии с этой структурой возможно увеличение разрядной емкости положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой добавляется, по меньшей мере, один тип комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром (BF_3 (простой эфир)), выбранный из группы, состоящей из комплексной соли трехфтористого бора с диметилловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с этилметилловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с н-дibuтиловым эфиром и комплексной соли трехфтористого бора с тетрагидрофураном. Простой эфир в общей формуле BF_3 (простой эфир), представляющей соль комплекса трехфтористого бора с простым эфиром, который описан выше, представляет собой один из диметилового эфира ($(CH_3)_2O$), этилметилового эфира ($C_2H_5OCH_3$), диэтилового эфира ($(C_2H_5)_2O$), н-дibuтилового эфира ($(C_4H_9)_2O$) и тетрагидрофурана (C_4H_8O). В соответствии с этой структурой даже в случае магниевых аккумуляторов с использованием

электролитического раствора, в который добавлена одна из солей комплекса
трехфтористого бора с простым эфиром, представленного общей формулой BF_3
(простой эфир), которые описаны выше, возможно получение практически такой же
5 рабочей характеристики разрядной емкости в ампер-часах. К тому же возможна
разработка электролитического раствора, который может повысить разрядную
емкость положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием
неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой соль
10 комплекса трехфтористого бора с простым эфиром, которая описана выше,
добавлялась в соотношении 4,0 моль или меньше на 1,0 моль металлического магния,
как описано выше. В соответствии с этой структурой возможна разработка
электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость
положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием неводного
15 электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в
которой соль комплекса трехфтористого бора с простым эфиром добавляется в
соотношении, превышающем 4,0 моль на 1,0 моль металлического магния, разрядная
емкость магниевых аккумуляторов в ампер-часах снижается.

К тому же, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой
алкилтрифторметан сульфат, который описан выше, представляет собой, по
меньшей мере, один тип, выбранный из группы, состоящей из метилтрифторметан
сульфата и этилтрифторметан сульфата, причем алкилтрифторметан сульфат,
который описан выше, добавляется в соотношении, равном или больше чем 0,8 моль и
25 равном или меньше чем 1,2 моль на 1,0 моль металлического магния, как описано
выше.

В соответствии с этой структурой, даже в случае магниевых аккумуляторов, в
котором используется электролитический раствор, произведенный с использованием
30 одного из алкилтрифторметан сульфатов, входящих в состав этой группы,
возможно получение практически такой же рабочей характеристики разрядной
емкости в ампер-часах. К тому же, возможна разработка электролитического
раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода
магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора,
35 в котором содержатся ионы магния. В качестве причины этого предполагается, что
необходимое стехиометрическое отношение алкилтрифторметан сульфата к
металлическому магнию, который описан выше, в реакции, в которой образуется
соединение, аналогичное реактиву Гриньяра, из металлического магния, который
40 описан выше, и алкилтрифторметан сульфата, который описан выше, равно 1.
Таким образом, поскольку принята структура, в которой алкилтрифторметан
сульфат, который описан выше, добавляется в соотношении, находящемся в
диапазоне, равном или больше чем 0,8 моль и равном или меньше чем 1,2 моль на 1,0
моль металлического магния, возможна разработка электролитического раствора,
45 который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых
аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором
содержатся ионы магния. Для структуры, в которой алкилтрифторметан сульфат,
который описан выше, добавляется в соотношении меньше чем 0,8 моль и
50 превышающем 1,2 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше,
разрядная емкость магниевых аккумуляторов в ампер-часах снижается.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой соль
четверичного аммония, которая описана выше, представляет собой, по меньшей мере,

один тип, выбранный из группы, состоящей из тетрабутиламмониевой соли
 трифторметансульфо кислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), трибутилметиламмониевой соли
 трифторметансульфо кислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$), триэтилметиламмониевой соли
 трифторметансульфо кислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$), тетрабутиламмониевой соли
 тетрафтороборной кислоты ($\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), трибутилметиламмониевой соли
 тетрафтороборной кислоты ($\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$), триэтилметиламмониевой соли
 тетрафтороборной кислоты ($\text{BF}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$), тетрабутиламмоний-
 бис(трифторометансульфонил)имида ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), трибутилметиламмоний-
 бис(трифторометансульфонил)имида ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), трибутилметиламмоний-
 бис(трифторометансульфонил)имида ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$) и
 триэтилметиламмоний-бис(трифторометансульфонил)имида ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}-$
 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$), и соль 1,3-алкилметил-имидазолия представляет собой, по меньшей
 мере, один тип, выбранный из группы, состоящей из 1,3-диметилимидазолий-
 тетрафторобората ($[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$), 1-этил-3-метилимидазолий-
 тетрафторобората ($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]\text{BF}_4$), 1-бутил-3-метил-имидазолий-
 тетрафторобората ($[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]\text{BF}_4$), 1,3-диметилимидазолий-
 бис(трифторометансульфонил)имида ($[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_3)_2](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$), 1-этил-3-
 метилимидазолий-бис(трифторометансульфонил)-имида ($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]$
 $(\text{SO}_2(\text{CF}_3)_2\text{N})$ и 1-бутил-3-метилимидазолий-бис(трифторометансульфонил)имида
 $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$).

В соответствии с этой структурой, даже в случае магниевых аккумуляторов, в
 котором применяется электролитический раствор с использованием одной из солей
 четверичного аммония из группы, которая описана выше, и/или одной из солей 1,3-
 алкилметилимидазолия из группы, которая описана выше, возможно получение
 практически такой же рабочей характеристики разрядной емкости в ампер-часах. К
 тому же возможна разработка электролитического раствора, который может
 повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумуляторов с
 использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы
 магния.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой или соль
 четверичного аммония, которая описана выше, или соль 1,3-алкилметилимидазолия,
 которая описана выше, добавляется в соотношении, равном или больше чем 1,0 моль
 и равном или меньше чем 2,0 моль на 1,0 моль металлического магния, который
 описан выше, соль четверичного аммония, которая описана выше, и соль 1,3-
 алкилметилимидазолия, которая описана выше, добавляется в суммарном
 соотношении, равном или больше чем 1,0 моль и равном или меньше чем 2,0 моль
 на 1,0 моль металлического магния, который описан выше.

В соответствии с этой структурой возможна разработка электролитического
 раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода
 магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора,
 в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой или соль четверичного
 аммония, которая описана выше, или соль 1,3-алкилметилимидазолия, которая
 описана выше, добавляется в соотношении меньше чем 1,0 моль или
 превышающем 2,0 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше,
 разрядная емкость магниевых аккумуляторов в ампер-часах снижается.

К тому же, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой система
 органического растворителя - простого эфира, который описан выше, является 1,2-

диметоксиэтаном. Органическое соединение класса простого эфира не образует пассивирующей пленки в ходе растворения и осаждения магния, вызванного электродной реакцией. Кроме того, органическое соединение класса простого эфира может образовать координационную связь с ионами магния, что способствует растворению ионов магния. До сих пор во многих случаях использовался тетрагидрофуран (ТГФ) в качестве органического соединения класса простого эфира, входящего в состав электролитического раствора магниевого аккумулятора. Однако температура кипения ТГФ равна 66°C. Таким образом, когда предполагается практическое использование магниевого аккумулятора в условиях высокой температуры окружающей среды, возможно, что температура магниевого аккумулятора станет выше, чем температура кипения ТГФ, и, кроме того, возможно, что давление насыщенного пара ТГФ станет выше атмосферного давления.

В случае магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния и применяется 1,2-диметоксиэтан, температура кипения 1,2-диметоксиэтана составляет 84°C, то есть почти на 20°C выше, чем у ТГФ. Следовательно, существенно снижается возможность того, что температура магниевого аккумулятора станет выше температуры кипения растворителя, по сравнению с использованием тетрагидрофурана (ТГФ), который традиционно использовался в тяжелых условиях эксплуатации, причем повышается стабильность работы при высокой температуре окружающей среды.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой металлический магний, который описан выше, добавляется в соотношении, равном или больше чем 0,25 моль/л и равном или меньше чем 1,0 моль/л, в систему органического растворителя - простого эфира, которая описана выше. В соответствии с этой структурой возможна разработка электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой металлический магний, который описан выше, добавляется в соотношении меньше чем 0,25 моль/л или больше чем 1,0 моль/л в систему органического растворителя - простого эфира, которая описана выше, разрядная емкость магниевого аккумулятора в ампер-часах снижается.

В электрохимическом устройстве настоящего изобретения, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой активный материал первого электрода, который описан выше, был выполнен или из соединения, которое взаимодействует с ионами магния, как описано выше, или из соединения, которое окклюдирует ионы магния, как описано выше, и активный материал второго электрода, который описан выше, был выполнен или из единственного вещества - металлического магния, или из сплава, в котором содержится магний. Когда электрохимическое устройство на основе структуры, в которой в отрицательном электроде используется единственное металлическое вещество (чистый металл) - магний, имеет структуру магниевого аккумулятора, возможно повышение разрядной емкости (энергетической емкости в ампер-часах) аккумулятора.

В качестве альтернативы, когда электрохимическое устройство на основе структуры, в которой в отрицательном электроде используется сплав, в котором содержится магний, имеет структуру магниевого аккумулятора, например отрицательный электрод может быть стабилизирован в отношении повторного заряжения и разряда, и так далее. Таким образом, возможно улучшение циклической характеристики, поскольку после заряжения/разряда не происходит

осаждения/растворения магния (поскольку магний вводится в виде ионов).

Желательно, чтобы реализовалась структура, в которой первый электрод, который описан выше, является положительным электродом, включающим активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, и смесь
5 положительного электрода, в которой содержится медь, и второй электрод, который описан выше, представляет собой отрицательный электрод, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав в качестве активного материала отрицательного электрода. В соответствии с этой структурой (первая структура) медь
10 или смешивается с активным материалом положительного электрода, который описан выше, или покрывается активным материалом положительного электрода, который описан выше, который может входить в состав смеси положительного электрода, который описан выше, и, таким образом, контактирует с активным материалом
15 положительного электрода, который описан выше, и в смеси положительного электрода, который описан выше, содержится медь. Следовательно, возможно значительное повышение разрядной емкости фторированного графита и, таким образом, возможна разработка электрохимического устройства, имеющего структуру магниевого аккумулятора, который обладает разрядной емкостью в ампер-часах,
20 соответствующей приблизительно 99% относительно теоретической емкости, обусловленной одноэлектронной реакцией восстановления.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой первый электрод, который описан выше, представляет собой положительный электрод, включающий смесь положительного электрода, содержащую активный материал
25 положительного электрода, выполненный из фторированного графита, и второй электрод, который описан выше, представляет собой отрицательный электрод, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав в качестве активного материала отрицательного электрода, причем электрохимическое
30 устройство имеет корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из проводящего материала, покрытого медью, или из меди, и/или оболочку положительного электрода, имеющую покрытую медью внутреннюю поверхность, контактирующие с активным материалом положительного электрода, который описан выше.

Когда корпус положительного электрода для питающего коллектора, который описан выше, выполнен из проводящего материала, покрытого медью, и/или из меди (вторая структура), медь контактирует с активным материалом положительного электрода, который описан выше. Таким образом, возможна разработка
40 электрохимического устройства, имеющего структуру магниевого аккумулятора, который имеет разрядную емкость в ампер-часах, соответствующую 95,8% относительно теоретической емкости, которая описана выше, без увеличения емкости аккумулятора. Когда внутренняя поверхность оболочки положительного электрода, который описан выше, покрыта медью и медь контактирует с активным материалом
45 положительного электрода, который описан выше (третья структура), возможна разработка магниевого аккумулятора, который имеет разрядную емкость в ампер-часах, соответствующую 93,3% относительно теоретической емкости, которая описана выше, без увеличения емкости аккумулятора.

Кроме того, поскольку внутренний объем аккумулятора не увеличивается, предотвращается уменьшение разрядной емкости в ампер-часах на единицу объема. Более того, во второй структуре необходимо использовать только корпус
50 положительного электрода для питающего коллектора, покрытого медью, как

описано выше. Кроме того, в третьей структуре необходимо использовать только оболочку положительного электрода, имеющую внутреннюю поверхность, покрытую медью, как описано выше. Следовательно, предотвращается увеличение
 5 производственных затрат в связи со значительным изменением способа получения аккумулятора.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой электрохимическое устройство имеет структуру аккумулятора. В соответствии с этой структурой, например, когда электрохимическое устройство имеет структуру
 10 магниевого аккумулятора, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния, обладает достаточно высоким потенциалом окисления, и таким образом, электролит, который описан выше, предотвращается от окисления и разложения под действием большой электродвижущей силы, генерируемой между
 15 первым электродом, который описан выше, и вторым электродом, который описан выше. Следовательно, возможна реальная разработка аккумулятора, обладающего большим выходным напряжением, за счет полного использования характеристик магния в качестве металла, обладающего высокой ионизационной способностью.

К тому же желательно, чтобы электрохимическое устройство имело структуру
 20 вторичного аккумулятора, заряжаемого под действием обратной реакции. В соответствии с этой структурой вызывается электрический ток в направлении, которое противоположно току в случае разряда, тем самым заряжается вторичный аккумулятор, который описан выше, и, таким образом, после использования аккумулятора можно восстановить его исходное состояние до разряда.

Следовательно, вторичный аккумулятор может быть использован повторно, и, таким образом, его ресурсы могут быть эффективно использованы. Кроме того, даже когда аккумулятор после разряда заряжается для повторного использования, возможно в
 25 достаточной степени использовать в полном объеме большую энергетическую емкость магниевого аккумулятора. К тому же желательно, чтобы реализовалась структура, в которой аккумулятор имеет структуру тонкого вторичного аккумулятора. В соответствии с этой структурой можно создать структуру плоского, небольшого аккумулятора, обладающего малой внутренней емкостью.

В электрохимическом устройстве настоящего изобретения, желательно, чтобы
 35 реализовалась структура, в которой медь, которая описана выше, содержится в весовом соотношении, равном или больше чем 3 и равном или больше чем 15 на 100 весовых частей фторированного графита в смеси положительного электрода. В соответствии с этой структурой разрядная емкость в ампер-часах фторированного
 40 графита может быть увеличена по сравнению со структурой, в которой медь не содержится. Когда отношение массы меди относительно фторированного графита, который описан выше, устанавливается на уровне 15, разрядная емкость в ампер-часах может быть значительно увеличена без особенного увеличения емкости аккумулятора. Таким образом, возможна разработка магниевого аккумулятора,
 45 который имеет разрядную емкость в ампер-часах, соответствующую приблизительно 99% относительно теоретической емкости, которая описана выше.

Кроме того, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой описанная
 50 выше медь содержалась в смеси положительного электрода в количестве 15 весовых частей на 100 частей фторированного графита. В соответствии с этой структурой возможна разработка магниевого аккумулятора, который имеет разрядную емкость в ампер-часах, соответствующую 98,8% относительно теоретической емкости в ампер-часах. Когда отношение массы описанной выше меди относительно фторированного

графита, который описан выше, устанавливается равным или больше чем 15, предотвращается уменьшение разрядной емкости в ампер-часах на единицу объема, поскольку разрядная емкость остается приблизительно постоянной, и, таким образом, необходимо, чтобы содержание описанной выше меди обязательно соответствовало

весовому отношению, по меньшей мере 15.

К тому же, желательно, чтобы реализовалась структура, в которой электрохимическое устройство имеет сепаратор, причем активный материал отрицательного электрода располагается на одной стороне сепаратора, а смесь

положительного электрода располагается на другой стороне сепаратора. В соответствии с этой структурой сепаратор, который описан выше, выполнен в конфигурации, имеющей плоскую поверхность, посредством чего активный материал отрицательного электрода и смесь положительного электрода могут быть разделены друг от друга сепаратором, таким образом, образуется структура тонкого

аккумулятора. Таким образом, можно создать структуру плоского, небольшого аккумулятора, обладающего малой внутренней емкостью.

Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, согласно настоящему изобретению имеет признаки, которые будут описаны ниже. Таким образом, возможно получение неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, который способен обеспечивать достаточно высокие характеристики металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода.

(1) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, имеющий первую стадию процесса - добавление металлического магния, алкилтрифторметан сульфоната (RCF_3SO_3), соли четверичного аммония ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) и/или соли 1,3-алкилметилимидазолия ($[(\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3)]^+\text{X}^-$), по меньшей мере, в одну систему органического растворителя - простого эфира, и вторую стадию процесса - нагревание жидкого раствора, полученного на первой стадии, на которой ионы магния растворяются в системе органического растворителя - простого эфира.

В связи с этим в общей формуле RCF_3SO_3 , представляющей алкилтрифторметан-сульфонат, который описан выше, R представляет собой или метильную группу или этильную группу. К тому же каждый из радикалов R^1 , R^2 , R^3 и R^4 в общей формуле $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$, представляющей соль четверичного аммония, которая описана выше, является или алкильной группой, или арильной группой и Z^- является одним из:

хлорид ион (Cl^-), бромид ион (Br^-), иодид ион (I^-), ион уксусной кислоты (CH_3COO^-), ион перхлорной кислоты (ClO_4^-), ион тетрафторборной кислоты (BF_4^-), ион гексафторфосфорной кислоты (PF_6^-), ион гексафтормышьяковой кислоты (AsF_6^-), ион перфторалкилсульфоновой кислоты (RfSO_3^- , где Rf означает перфторалкильную группу) и ион перфторалкилсульфонилимида ($(\text{Rf}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, где Rf2 означает перфторалкильную группу).

Кроме того, R в общей формуле $[(\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3)]^+\text{X}^-$, представляющей соль 1,3-алкилметилимидазолия, означает метильную группу, этильную группу или бутильную группу, и X^- является одним из ион тетрафторборной кислоты (BF_4^-) или ион бис(трифторметансульфонил)имида($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$).

Согласно настоящему изобретению возможна разработка способа получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, причем

ионы магния растворяются в системе органического растворителя - простого эфира, и может быть осуществлено использование в полном объеме отличных характеристик металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода, и который можно производить в обычной окружающей среде, такой как сушильная камера.

(2) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (1), где на первой стадии процесса, которая описана выше, добавляют галогенид алюминия (AlY_3). В связи с этим Y в общей формуле AlY_3 , представляющей галогенид алюминия, означает любой из хлора (Cl), брома (Br) и йода (I).

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролита, который может повышать разрядную емкость положительного электрода магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

(3) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (2), где хлорид алюминия используется в качестве галогенида алюминия.

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролита, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевого аккумулятора, с использованием неводного раствора электролита, в котором содержатся ионы магния.

(4) Способ получения неводного электролитического раствора, содержащего ионы магния, описанный в (2), где галогенид алюминия добавляется в соотношении, равном или меньше чем 1,0 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше.

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролита, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой галогенид алюминия добавляется в соотношении, превышающем 1,0 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше, разрядная емкость магниевого аккумулятора в ампер-часах снижается.

(5) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (1), где добавляется, по меньшей мере, один тип комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром (BF_3 (простой эфир)), выбранной из группы, состоящей из комплексной соли трехфтористого бора с диметиловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с этилметилловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с н-дибутиловым эфиром и комплексной соли трехфтористого бора с тетрагидрофураном.

В связи с этим простой эфир в общей формуле BF_3 (простой эфир), представляющей комплексную соль трехфтористого бора с простым эфиром, которая описана выше, является одним из: диметилового эфира ($(CH_3)_2O$), этилметилового эфира ($C_2H_5OCH_3$), диэтилового эфира ($(C_2H_5)_2O$), ди-н-бутилового эфира ($(C_4H_9)_2O$) и тетрагидрофурана (C_4H_8O).

В соответствии с этой структурой, даже в случае получения магниевого аккумулятора с использованием электролитического раствора, приготовленного с использованием любой одной комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, представленной общей формулой BF_3 (простой эфир), которая описана выше,

возможно получение практически такой же рабочей характеристики разрядной емкости в ампер-часах. К тому же возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

(6) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (5), где используется, по меньшей мере, один тип комплексной соли, выбранный из группы, состоящей из комплексной соли трехфтористого бора с диметилловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с этилметилловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с диэтилловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с ди-н-бутиловым эфиром и комплексной соли трехфтористого бора с тетрагидрофураном, в качестве комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, которая описана выше.

В соответствии с этой структурой, даже в случае получения магниевых аккумулятора с использованием электролитического раствора, приготовленного с использованием любой комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, представленной общей формулой BF_3 (простой эфир), которая описана выше, возможно получение практически такой же рабочей характеристики. К тому же возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

(7) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (5), где комплексная соль трехфтористого бора с простым эфиром, которая описана выше, добавляется в соотношении, равном или меньше чем 0,4 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше.

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой комплексная соль трехфтористого бора с простым эфиром, которая описана выше, добавляется в соотношении, превышающем 0,4 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше, разрядная емкость магниевых аккумулятора в ампер-часах снижается.

(8) Способ получения неводного электролитического раствора, содержащего ионы магния, описанный в (1), где в качестве алкилтрифторметан-сульфоната используется, по меньшей мере, один тип, выбранный из группы, состоящей из метилтрифторметан-сульфоната ($\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$) и этилтрифторметан-сульфоната ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_3\text{SO}_3$).

В соответствии с этой структурой, даже в случае получения магниевых аккумулятора с использованием электролитического раствора, приготовленного с использованием любого из алкилтрифторметан-сульфонатов в группе, которая описана выше, возможно получение практически такой же рабочей характеристики разрядной емкости в ампер-часах. К тому же возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

(9) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (1), где алкилтрифторметан-сульфонат

добавляется в соотношении, равном или больше чем 0,8 моль и равном или меньше чем 1,2 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше.

В качестве причины этого, предполагается, что стехиометрическое отношение алкилтрифторметан сульфоната к металлическому магнию, который описан выше, в реакции, в которой образуется соединение, аналогичное реактиву Гриньяра, из металлического магния, который описан выше, и алкилтрифторметан сульфоната, который описан выше, равно 1. Таким образом, поскольку принята структура, в которой алкилтрифторметан сульфонат, который описан выше, добавляется в соотношении, находящемся в диапазоне, равном или больше чем 0,8 моль и равном или меньше чем 1,2 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше, возможна разработка электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

Для структуры, в которой алкилтрифторметан сульфонат, который описан выше, добавляется в соотношении меньше чем 0,8 моль или превышающем 1,2 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше, разрядная емкость магниевого аккумулятора в ампер-часах снижается.

(10) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (1), где соль четверичного аммония, которая описана выше, представляет собой, по меньшей мере, соль одного типа, выбранную из группы, состоящей из тетрабутиламмониевой соли трифторметансульфокислоты, трибутилметиламмониевой соли трифторметансульфокислоты, триэтилметиламмониевой соли трифторметансульфокислоты, тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, трибутилметиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, триэтилметиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, тетрабутиламмоний-бис(трифторметансульфонил)имида, триэтилметиламмоний-бис(трифторметансульфонил)имида, и триэтилметиламмоний-бис(трифторметансульфонил)имида, и соль 1,3-алкилметилимидазолия представляет собой, по меньшей мере, соль одного типа, выбранную из группы, состоящей из тетрафторбората 1,3-диметилимидазолия, тетрафторбората 1-этил-3-метил-имидазолия, тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия, 1,3-диметил-имидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида, 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида и 1-бутил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида.

В соответствии с этой структурой, даже в случае получения магниевого аккумулятора с использованием электролитического раствора, приготовленного с использованием любой одной соли четверичного аммония из группы, которая описана выше, или любой одной соли 1,3-алкилметилимидазолия из группы, которая описана выше, возможно получение практически такой же рабочей характеристики разрядной емкости в ампер-часах. К тому же возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния.

(11) Способ получения неводного электролитического раствора, содержащего ионы магния, описанный в (1), где соль четверичного аммония, которая описана выше, или соль 1,3-алкилметилимидазолия, которая описана выше, добавляется в соотношении, равном или больше чем 1,0 моль и равном или меньше чем 2,0 моль на 1,0 моль

металлического магния, который описан выше, или соль четверичного аммония, которая описана выше, и соль 1,3-алкилметилимидазолия, которая описана выше, добавляется в суммарном соотношении, равном или больше чем 1,0 моль и равном или меньше чем 2,0 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше.

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой добавляется или соль четверичного аммония, которая описана выше, или соль 1,3-алкилметилимидазолия, которая описана выше, в соотношении меньше чем 1,0 моль или больше чем 2,0 моль на 1,0 моль металлического магния, который описан выше, разрядная емкость магниевых аккумуляторов в ампер-часах снижается.

(12) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанные в (1), где 1,2-диметоксиэтан используется в качестве системы органического растворителя - простого эфира, который описан выше.

Органическое соединение класса простого эфира не образует пассивирующей пленки в ходе растворения и осаждения магния, вызванного электродной реакцией. Кроме того, органическое соединение класса простого эфира может образовать координационную связь с ионами магния, что способствует растворению ионов магния. До сих пор во многих случаях использовался тетрагидрофуран (ТГФ) в качестве органического соединения класса простого эфира, входящего в состав электролитического раствора магниевых аккумуляторов. Однако температура кипения ТГФ равна 66°C. Таким образом, когда предполагается практическое использование магниевых аккумуляторов в условиях высокой температуры окружающей среды, возможно, что температура магниевых аккумуляторов станет выше, чем температура кипения ТГФ, и, кроме того, возможно, что давление насыщенного пара ТГФ станет выше атмосферного давления.

В случае магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния и применяется 1,2-диметоксиэтан, температура кипения 1,2-диметоксиэтана составляет 84°C, то есть почти на 20°C выше, чем у ТГФ. Следовательно, существенно снижается возможность того, что температура магниевых аккумуляторов станет выше температуры кипения растворителя, чем в случае тетрагидрофурана, который традиционно использовался в тяжелых условиях эксплуатации, причем повышается стабильность работы при высокой температуре окружающей среды.

(13) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (1), где металлический магний, который описан выше, добавляется в соотношении, равном или больше чем 0,25 моль/л и равном или меньше чем 1,0 моль/л, в систему органического растворителя - простого эфира, который описан выше.

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой металлический магний, который описан выше, добавляется в соотношении меньше чем 0,25 моль/л или больше чем 1,0 моль/л в систему органического растворителя - простого эфира, который описан выше, разрядная емкость магниевых аккумуляторов

аккумулятора в ампер-часах снижается.

(14) Способ получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, описанный в (1), где на второй стадии процесса, которая описана выше, температура нагревания жидкого раствора, который описан выше, устанавливается равной 50°C или выше и равной или ниже чем 80°C.

В соответствии с этой структурой возможна разработка способа получения электролитического раствора, который может повысить разрядную емкость положительного электрода магниевых аккумуляторов с использованием неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния. Для структуры, в которой температура нагревания жидкого раствора, который описан выше, составляет меньше чем 50°C или превышает 80°C, разрядная емкость магниевых аккумуляторов в ампер-часах снижается.

Авторы настоящего изобретения подробно исследовали электрохимические характеристики различных видов неводных электролитических растворов, в каждом из которых содержались ионы магния, и их стабильность в атмосфере, в том числе стабильность в ходе производственного процесса. В результате было установлено, что следующий ниже способ является подходящим в качестве способа получения электролитического раствора магниевых аккумуляторов.

Магниевый аккумулятор содержит таблетку положительного электрода, состоящую из оболочки положительного электрода, причем таблетка положительного электрода выполнена из активного материала положительного электрода и тому подобного, положительный электрод, состоящий из металлического сетчатого элемента (металлический несущий сетчатый элемент), выполнен из металлической сетки, отрицательный электрод состоит из колпачка отрицательного электрода и активного материала отрицательного электрода, и сепаратора, внутренняя часть которого пропитана неводным раствором электролита, в котором содержатся ионы магния, и расположенного между таблеткой положительного электрода и активным материалом отрицательного электрода.

Металлический магний, алкилтрифторметан сульфат, соль четверичного аммония и/или соль 1,3-алкилметилимидазолия, более предпочтительно галогенид алюминия, добавляют в систему органического растворителя - простого эфира, и при перемешивании смеси осуществляют термическую обработку. После этого туда же предпочтительно добавляют комплексную соль трехфтористого бора с простым эфиром, таким образом, обеспечивается возможность получения неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, в обычной окружающей среде производства, такой как сушильная камера. Отмечается, что в качестве системы органического растворителя - простого эфира может быть использован или чистый растворитель, или смешанный растворитель, в котором содержится по меньшей мере один тип органического соединения из класса простых эфиров.

Магниевый аккумулятор в качестве электрохимического устройства, в котором имеется неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния, положительный электрод, и отрицательный электрод, и который имеет такую структуру, что активный материал отрицательного электрода окисляется с образованием ионов магния, причем способен обеспечивать достаточно высокие характеристики металлического магния и значительную разрядную емкость.

Кроме того, в магниевом аккумуляторе настоящего изобретения имеется, по меньшей мере, одна или больше из структур, где медь и активный материал

положительного электрода контактируют между собой, то есть структура, в которой медь содержится в смеси положительного электрода, структур, где корпус положительного электрода для питающего коллектора выполнен или из меди, или из материала, покрытого медью, и структур, где внутренняя поверхность оболочки положительного электрода покрыта медью, таким образом, обеспечивается практическая возможность получения магниевого аккумулятора, имеющего большую разрядную емкость.

В дальнейшем вариант осуществления согласно настоящему изобретению будет описан подробно со ссылкой на сопровождающие чертежи.

Вариант осуществления

В этом варианте осуществления теперь будет приведено описание, относящееся к неводной электролитической жидкости, в которой содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, и к магнийевому аккумулятору в качестве примера электрохимического устройства с использованием неводной электролитической жидкости. В этой связи заранее отмечается, что приведенное здесь описание просто является примером, и, таким образом, настоящее изобретение ни в коей мере не ограничено этим примером. Хотя в дальнейшем будет описан аккумулятор, имеющий форму диска (также называемый как имеющий форму пуговицы), настоящее изобретение также может быть применимо к аккумуляторам, имеющим форму цилиндра или квадрата, содержащим внутри спиральную структуру с тонким положительным электродом и тонким отрицательным электродом, между которыми расположен сепаратор, которая намотана в виде спирали, и, таким образом, могут быть получены такие же эффекты, как и для аккумулятора, имеющего форму диска.

На фиг.1 показана в поперечном разрезе структура магниевого аккумулятора 10 в варианте осуществления настоящего изобретения.

Как показано на фиг.1, магнийевый аккумулятор 10 формируется в виде монетки, имеющей внешнюю форму диска. Положительный электрод 11, как первый электрод, состоит из оболочки положительного электрода 1, таблетки 2 положительного электрода и металлического сетчатого элемента 3 (в дальнейшем также называется металлическим несущим сетчатым элементом 3), сформированного из металлической сетки, а отрицательный электрод 12, в качестве второго электрода, состоит из колпачка 4 отрицательного электрода и активного материала 5 отрицательного электрода. Таблетка 2 положительного электрода и активный материал 5 отрицательного электрода располагаются таким образом, что таблетка 2 положительного электрода, а также активный материал 5 отрицательного электрода контактируют с сепаратором 6, и, таким образом, предотвращается взаимное короткое замыкание таблетки 2 положительного электрода и активного материала 5 отрицательного электрода через сепаратор 6. Кроме того, сепаратор 6 пропитан электролитическим раствором, и, таким образом, электролитический раствор вливается в сепаратор 6.

Таблетка 2 положительного электрода, в которую запрессована смесь положительного электрода, состоящая из активного материала положительного электрода, проводящего агента и связующего материала, вместе с металлическим сетчатым элементом 3 таким образом, чтобы полученная дискообразная форма располагалась внутри оболочки 1 положительного электрода, причем пористый сепаратор 6 предусмотрен на таблетке 2 положительного электрода, и, таким образом, пропитывается электролитическим раствором 7. Впоследствии активный материал 5 отрицательного электрода, полученный с помощью формовочного прессования таким

образом, чтобы он имел дискообразную форму, подобную форме таблетки 2 положительного электрода, размещается на сепараторе 6, причем колпачок 4 отрицательного электрода и оболочка 1 положительного электрода подгоняются друг к другу с помощью уплотнительной прокладки 8, таким образом, образуется

герметизированный аккумулятор, имеющий форму диска.

Оболочка 1 положительного электрода выполняет функцию внешнего контактного зажима положительного электрода для корпуса питающего коллектора и аккумулятора. Смесь положительного электрода, состоящая из активного материала положительного электрода, проводящего агента и связующего материала, прессуется в форме вместе с металлическим сетчатым элементом 3 в таблетку 2 положительного электрода таким образом, чтобы образовалась дискообразная форма, и таблетка 2 положительного электрода располагается внутри оболочки 1 положительного электрода. Металлический несущий сетчатый элемент 3 функционирует в качестве опорной платы и корпуса питающего коллектора (корпус положительного электрода для питающего коллектора) для таблетки 2 положительного электрода.

Например, активный материал положительного электрода выполнен из оксида, галогенида или тому подобного металлического элемента, такого как скандий (Sc), титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu) или цинк (Zn), в дополнение к фторированному графиту ((CF)_n).

В качестве проводящего агента используется, например, материал из класса графита, из класса проводящего волокна, такого как углеродное волокно или металлическое волокно, металлический порошок, проводящий нитевидный кристалл, проводящий оксид металла, органического проводящего материал или тому подобное.

В качестве связующего материала используется, например, полимерный материал, в котором содержится фтор, такой как поливинилиденфторид (ПВДФ), гексафторпропилен (HFP) или хлортрифторэтилен (ХТФЭ), тетрафторэтилен (PTFE), или сополимер этих полимерных материалов, например сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, или тому подобное.

Колпачок 4 отрицательного электрода функционирует в качестве контактного зажима внешнего отрицательного электрода в корпусе питающего коллектора (корпус отрицательного электрода для питающего коллектора) и аккумулятора. Активный материал 5 отрицательного электрода, например, представляет собой пластину из металлического магния, которая формируется таким образом, чтобы получить дискообразную форму, и размещается таким образом, чтобы контактировать с колпачком 4 отрицательного электрода. С целью максимально возможного увеличения энергетической емкости отрицательного электрода 12 в качестве активного материала 5 отрицательного электрода желательно использовать чистый металлический магний. Однако с целью улучшения характеристик аккумулятора, отличающихся от энергетической емкости, таких как стабилизация активного материала 5 отрицательного электрода против многократного заряжения и разряда, также может быть использован сплав в качестве активного материала 5 отрицательного электрода.

В сепараторе 6 может быть использована система мелкопористой пленки из полиолефина или тому подобного, такого как полипропилен или полиэтилен. Оболочка 1 положительного электрода и колпачок 4 отрицательного электрода подгоняются друг к другу с помощью уплотнительной прокладки 8. Эта уплотнительная прокладка 8 обеспечивает герметизированное уплотнение внутренних частей магниевых аккумулятора 10, в то время как положительный электрод 11 и

отрицательный электрод 12 электрически изолированы друг от друга.

Электролитический раствор 7 представляет собой неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния, согласно настоящему изобретению. В первом препаративном примере получения электролитического раствора 1,2-диметоксиэтан используется в качестве системы органического растворителя - простого эфира, металлический магний добавляется в этот растворитель в соотношении 0,25 моль/л (литр)~1,0 моль/л. Кроме того, в качестве алкилтрифторметан сульфоната используется метилтрифторметан сульфонат, который добавляется в соотношении 0,8 моль - 1,2 моль на 1,0 моль магния. Кроме того, тетрабутиламмониевая соль тетрафторборной кислоты используется в качестве соли четверичного аммония и добавляется в соотношении от 1,0 моль до ~2,0 моль на 1,0 моль магния. Более предпочтительно в качестве галогенида алюминия используется хлорид алюминия, который добавляется в соотношении 1,0 моль на 1,0 моль магния. Термическая обработка проводится при температуре 50 - 80°C, при перемешивании смеси, таким образом, ионы магния, а также ионы алюминия растворяются в 1,2-диметоксиэтано, как в системе органического растворителя - простого эфира.

Отмечается, что концентрация 0,25 - 1,0 моль/л и температура 50 - 80°C означают диапазон концентрации, которая равна или больше чем 0,25 моль/л и равна или меньше чем 1,0 моль/л, и диапазон температуры, которая равна или выше чем 50°C и равна или ниже чем 80°C, соответственно, и в следующем ниже описании знак "-", представляющий диапазон, означает диапазон, включающий численные значения с обеих сторон этого знака.

Более предпочтительно после этого добавляется комплексная соль трехфтористого бора с диметилловым эфиром в соотношении 4,0 моль или меньше на 1,0 моль металлического магния.

Во втором препаративном примере получения электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, согласно настоящему изобретению 1,2-диметоксиэтан используется в качестве системы органического растворителя - простого эфира, и металлический магний добавляется в этот растворитель в соотношении 0,25 моль/л (литр)-1,0 моль/л. Кроме того, в качестве алкилтрифторметан сульфоната используется метилтрифторметан сульфонат, который добавляется в соотношении 0,8 - 1,2 моль на 1,0 моль магния. В качестве соли 1,3-алкилметилимидазолиния используется 1-этил-3-метилимидазолиний бис(трифторметансульфонил)имид и добавляется в соотношении 1,0 моль-2,0 моль на 1,0 моль магния. Более предпочтительно в качестве галогенида алюминия используется хлорид алюминия, который добавляется в соотношении 1,0 моль на 1,0 моль магния. Термическая обработка проводится при температуре 50 - 80°C, при перемешивании смеси, таким образом, ионы магния, а также ионы алюминия растворяются в 1,2-диметоксиэтано, как в системе органического растворителя - простого эфира.

Более предпочтительно, после этого добавляется комплексная соль трехфтористого бора с диметилловым эфиром в соотношении 4,0 моль или меньше на 1,0 моль металлического магния.

Хотя соль четверичного аммония и соль 1,3-алкилметилимидазолиния применяются соответственно в первом препаративном примере и втором препаративном примере, которые были описаны до настоящего времени, соль четверичного аммония и соль 1,3-алкилметилимидазолиния могут быть использованы одновременно (третий

препаративный пример). Соль четверичного аммония и соль 1,3-алкилметилимидазолия применяются одновременно, вместо использования соли четверичного аммония в первом препаративном примере или соли 1,3-алкилметилимидазолия во втором препаративном примере и добавляются в суммарном соотношении 1,0 - 2,0 моль на 1,0 моль магния, и неводный электролитический раствор получается аналогично каждому из вариантов первого примера и второго примера, таким образом, обеспечивается возможность получения неводного электролитического раствора, обладающего такими же характеристиками, как растворы в первом примере и втором примере.

В магниевом аккумуляторе настоящего изобретения, который будет описан впоследствии, возможно, чтобы реализовалась структура, в которой медь и активный материал положительного электрода контактируют между собой. (1) Смесь положительного электрода, состоящая из активного материала положительного электрода, проводящего агента и связующего материала, смешивается с медным порошком, или активный материал положительного электрода покрыт медью для того, чтобы активный материал положительного электрода содержал медь, причем медь используется в состоянии контакта с активным материалом положительного электрода. (2) Применяется проводящий материал, покрытый медью, и/или корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из меди, причем медь используется в состоянии контакта с активным материалом положительного электрода. (3) Используется оболочка положительного электрода, имеющая внутреннюю поверхность, покрытую медью, причем медь используется в состоянии контакта с активным материалом положительного электрода. Медь используется в трех формах, причем реализуется структура, в которой медь и активный материал положительного электрода контактируют между собой, посредством чего возможна разработка эффективной разрядной характеристики фторированного графита в качестве активного материала положительного электрода, и можно значительно увеличить разрядную емкость в ампер-часах.

Когда активный материал положительного электрода имеет такую структуру, чтобы контактирующая медь, три формы которой описаны выше, можно было использовать в аккумуляторе, имеющем форму диска (также называемом, как имеющий форму пуговицы), в аккумуляторе, имеющем форму цилиндра, квадратном аккумуляторе или тому подобном, имеющем внутреннюю спиральную структуру, в которой тонкий положительный электрод и тонкий отрицательный электрод, между которыми расположен сепаратор, которые намотаны в виде спирали, и, таким образом, могут быть получены такие же эффекты, как и для аккумулятора, имеющего форму диска. Отмечается, что реализуется одна или больше форм из трех форм, которые описаны выше, и таким образом, обеспечивается возможность получения аккумулятора.

В аккумуляторе с использованием формы (1), которая описана выше, то есть в аккумуляторе, имеющем структуру, в которой медь содержится в смеси положительного электрода, когда весовое соотношение меди к фторированному графиту в смеси положительного электрода, то есть соотношение, представленное как $(\text{масса меди} / \text{масса фторированного графита}) \times 100$, составляет 8,5, 10,0, 12,3, 15,0, возможна реализация аккумулятора, имеющего разрядную емкость в ампер-часах 70%, 80%, 90%, 98,8% от теоретической емкости (приблизительно 860 мА-ч/г). Когда медь содержится в весовом соотношении, по меньшей мере, 15 на 100 весовых частей фторированного графита, возможна реализация магниевых аккумуляторов, имеющего

разрядную емкость, соответствующую приблизительно 99% от теоретической емкости в ампер-часах.

В отрицательном электроде 12 магниевого аккумулятора 10, в ходе разряда, металлический магний в качестве активного материала отрицательного электрода 5, или сплав металлического магния, окисляется в соответствии со следующим уравнением реакции, и электроны разряжаются на внешнем контуре, через колпачок 4 отрицательного электрода:

Отрицательный электрод: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

Предполагается, что ионы магния, образовавшиеся в этой реакции, растворяются в электролитическом растворе 7 и диффундируют в электролитический раствор 7, чтобы перемещаться в сторону положительного электрода 11.

Предполагается, что ионы магния, которые перемещаются в сторону положительного электрода 11, захватываются на поверхности или оксида, или галогенида, в качестве активного материала положительного электрода, или на внутренней поверхности стенок внутри отверстий, образовавшихся или в оксиде, или в галогениде, чтобы взаимодействовать с активным материалом положительного электрода. В то же время элементы, входящие в состав активного материала положительного электрода, восстанавливаются, и электроны отводятся из внешнего контура через оболочку 1 положительного электрода или тому подобное.

Магниевый аккумулятор согласно настоящему изобретению может быть использован в качестве источника питания устройства, которое закрепляется и монтируется на предприятии или дома, источника питания, который используется в портативном и транспортабельном информационном устройстве, таком как телефон или персональный компьютер, или источника питания, установленном в передвижном устройстве, таком как автомобиль.

В дальнейшем будут описаны примеры на основе настоящего изобретения.

Пример 1

В примере 1 получают магниевый аккумулятор 10, имеющий форму диска и показанный на фиг.1, с использованием металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода 5, с использованием оксида марганца в качестве активного материала положительного электрода и с использованием электролитического раствора согласно настоящему изобретению, и исследуют характеристики электролитического раствора.

Синтез неэлектролитического раствора 7, содержащего ионы магния

Металлический магний (0,12 г) добавляют к 10 мл 1,2-диметоксиэтана. Кроме того, добавляют 0,55 мл метилтрифторметан сульфоната (MeTFS), 2,47 г тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты (TBABF₄), и 0,33 г хлорида алюминия (AlCl₃). Это соответствует тому, что металлический магний, метилтрифторметан сульфонат, тетрабутиламмониевую соль тетрафторборной кислоты и хлорид алюминия добавляют к 1,2-диметоксиэтану в соотношениях 0,50 моль/л, 0,50 моль/л, 0,75 моль/л и 0,25 моль/л, соответственно. Термическую обработку проводят при 60°C в течение 20 часов при перемешивании компонентов, в результате чего ионы магния, а также алюминия растворяются в 1,2-диметоксиэтаноле.

После этого добавляют 1,26 мл комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром (BF₃DEE) и затем эффективно перемешивают. Это соответствует тому, что комплексная соль трехфтористого бора с диэтиловым эфиром добавляется в соотношении 1,00 моль/л.

Формирование таблетки 2 положительного электрода и активного металла 5

отрицательного электрода

Во-первых, после добавления 2 г перманганата калия к 50 мл хлористоводородной кислоты, имеющей концентрацию 4 моль/л, смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 15 минут и оставляют отстаиваться. Затем после фильтрации образовавшегося осадка и его промывки достаточным количеством воды термическую обработку проводят при 300°C в течение двух часов, таким образом, синтезируют оксид марганца.

Затем оксид марганца, который описан выше, графит в качестве координационного агента, и поли(винилиденфторид) (ПВДФ) в качестве связующего материала смешивают между собой в весовом соотношении 78:20:2. В качестве растворителя в смесь добавляют N-метилпирролидон (NMP), поли(винилиденфторид) в качестве связующего материала растворяется в смеси, и оксид марганца, а также графит распределяются в образовавшемся жидком растворе, таким образом, получается суспензия положительного электрода. Термическую обработку образовавшейся суспензии проводят при 120°C в течение двух часов, и таким образом, NMP испаряется из суспензии, которая затвердевает. Образовавшийся затвердевший материал измельчают в порошок в ступке, таким образом, получают смесь положительного электрода.

Взвешивают 0,1 г смеси положительного электрода и подвергают термокомпрессии, получая металлический несущий сетчатый элемент 3, выполненный из никеля, при заданном давлении, чтобы придать элементу при прессовании дискообразную форму, таким образом, получается таблетка 2 положительного электрода, которая имеет 15,5 мм в диаметре и 250 мкм в толщину.

С другой стороны, прессуют магниевую пластину под давлением, чтобы придать пластине при прессовании дискообразную форму, которая имеет 15,5 мм в диаметре и 800 мкм в толщине, таким образом, образуется активный материал 5 отрицательного электрода.

Получение магниевых аккумуляторов 10

Магниевый аккумулятор 10 монтируют в сушильной камере. Во-первых, после того, как таблетку 2 положительного электрода разместили внутри оболочки 1 положительного электрода, а сепаратор 6, выполненный из мелкопористой пленки, изготовленной из полиэтилена и имеющей толщину 25 мкм, разместили на таблетке 2 положительного электрода, сепаратор 6 пропитывают заданным количеством электролитической жидкости 7 для того, чтобы вливать электролитическую жидкость 7 в сепаратор 6. Затем магниевую пластину в качестве активного материала отрицательного электрода 5 поджимают к сепаратору 6, причем уплотнительную прокладку 8 и колпачок 4 отрицательного электрода размещают в соответствующих заданных положениях. Окончательно оболочку 1 положительного электрода и колпачок 4 отрицательного электрода подгоняют друг к другу через уплотнительную прокладку 8, таким образом, получается магниевый аккумулятор 10, имеющий форму диска, внешний диаметр которого составляет 20 мм, и высоту 1,6 мм.

Испытание разряда

Испытание разряда проводят для магниевых аккумуляторов 10 из примера 1, который получен описанным выше способом, при постоянном токе 0,5 мА, пока напряжение аккумулятора не станет равным 0,2 В.

На фиг.2 представлена таблица, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью

магниевого аккумулятора с использованием синтезированного электролитического раствора из примера 1 настоящего изобретения, и сравнительных примеров 1-6, сравнительного примера 7-1 и сравнительного примера 7-2, которые будут описаны в последующем.

На фиг.2 и фиг.3 - фиг.8, которые будут описаны в последующем, концентрация MeTFS означает концентрацию метилтрифторметан сульфоната, концентрация TBABF₄ означает концентрацию тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты и концентрация BF₃DEE означает концентрацию комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром.

Отмечается, что поскольку в качестве активного материала 5 отрицательного электрода используется избыточное количество металлического магния, можно рассматривать полученную здесь разрядную емкость в ампер-часах как определяемую разрядной емкостью в ампер-часах активного материала положительного электрода и характеристиками электролитического раствора.

Сравнительные примеры 1-6

В сравнительных примерах 1-6 контролируется влияние наличия или отсутствия компонентов - тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, хлорида алюминия и комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром, которые применяются при получении электролитического раствора 7. Магниевый аккумулятор, имеющий такую же структуру, как и магниевый аккумулятор 10, показанный на фиг.1, получается таким же образом, как в случае примера 1, за исключением наличия или отсутствия указанных компонентов, и проводят испытание разряда с этим магниевым аккумулятором.

В результате в каждом сравнительном примере 2, сравнительном примере 3 и сравнительном примере 6, где применяется электролитический раствор без использования тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, разрядная емкость вообще не проявляется, или получается только очень небольшая разрядная емкость в ампер-часах. К тому же, в каждом сравнительном примере 1, сравнительном примере 4 и сравнительном примере 5, где применяется электролитический раствор с использованием тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, отмечается большая разрядная емкость в ампер-часах, однако полученная таким образом величина разрядной емкости была меньше, чем величина в примере 1.

Сравнительный пример 7

В сравнительном примере 7 раствор дихлорбутилэтилалюмината магния (Mg[AlCl₂(C₂H₅)(C₄H₉)₂]) в ТГФ, имеющий концентрацию 0,25 моль/л, и описанный как электролитический раствор для магниевого аккумулятора в непатентном документе 1, применялся в качестве электролитического раствора вместо использования электролитического раствора на основе настоящего изобретения. Магниевый аккумулятор, имеющий такую же структуру, как и магниевый аккумулятор 10, получается таким же образом, как в случае примера 1, за исключением этого раствора в ТГФ. В этом случае, в сравнительном примере 7-1, магниевый аккумулятор монтируется внутри сушильной камеры, так же как в случае примера 1. С другой стороны, в сравнительном примере 7-2, магниевый аккумулятор монтируется в окружающей среде инертного газа, внутри перчаточного манипулятора с аргонном.

Хотя испытание разряда проводят с каждым из этих магниевых аккумуляторов, так же как в случае примера 1, разрядная емкость вообще не проявляется в сравнительном примере 7-1. Разрядная емкость в ампер-часах, полученная в аккумуляторе сравнительного примера 7-2, показана на фиг.2.

В каждом из аккумуляторов сравнительного примера 2, сравнительного примера 3 и сравнительного примера 6, разрядная емкость вообще не проявляется, или является очень незначительной. Отсюда становится понятным, что тетрабутиламмониевая соль тетрафторборной кислоты в качестве соли четверичного аммония представляет собой

5 существенный компонент электролитического раствора на основе настоящего изобретения. Кроме того, для аккумулятора сравнительного примера 7-1 не регистрируется эффективная разрядная емкость в ампер-часах. Поэтому необходимо оборудование, в котором можно монтировать магниевый аккумулятор в окружающей

10 среде инертного газа, такое как перчаточный манипулятор с аргоном, при использовании дихлоробутилэтилалюмината магния, описанного в непатентном документе 1.

С другой стороны, для аккумуляторов из примера 1, сравнительного примера 1, сравнительного примера 4, сравнительного примера 5 и сравнительного примера 7-2

15 наблюдаются приблизительно эквивалентные величины разрядной емкости. Из результата в примере 5, который будет описан в последующем, можно полагать, что эти величины разрядной емкости определяются, главным образом, разрядной емкостью активного материала положительного электрода, причем

20 электролитический раствор выполняет свою функцию без затруднений. Следовательно, в каждом из аккумуляторов в примерах, которые будут описаны ниже, когда получается разрядная емкость в ампер-часах, приблизительно сопоставимая с емкостью аккумулятора в примере 1 или с емкостью аккумуляторов из

25 сравнительного примера 1, сравнительного примера 4, сравнительного примера 5 и сравнительного примера 7-2, электролитический раствор рассматриваемого аккумулятора считается подходящим.

Затем в примерах 2-6 исследуются условия, которые являются подходящими для синтеза электролитического раствора магниевого аккумулятора согласно настоящему

30 изобретению.

Пример 2

В примере 2 концентрация метилтрифторметан сульфоната изменяется в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 0,80 моль/л и, таким образом, получают электролитический раствор. Магниевый аккумулятор 10 с использованием

35 электролитического раствора получают таким же образом, как в случае примера 1, за исключением указанной концентрации и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

На фиг.3 представлена диаграмма, в которой показано соотношение между

40 концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, в котором используется синтезированный электролитический раствор в сравнительном примере 2-1, примерах от 2-1 до 2-7 и в

45 примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.3(A) представлена таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.3(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная

50 зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.3(A). На оси ординат фиг.3(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация MeTFS (моль/л).

На фиг.3(B) графически показана зависимость между концентрацией

метилтрифторметан сульфоната, применяемого в синтезе электролитического раствора в примере 2, и разрядной емкостью магниевого аккумулятора. Как можно видеть из фиг.3, когда концентрация метилтрифторметан сульфоната находится в диапазоне 0,40 - 0,60 моль/л (аддитивное количество метилтрифторметан сульфоната находится в диапазоне от 0,80 до ~1,20 моль на 1,00 моль магния), синтезированный в примере 2 электролитический раствор является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 3

В примере 3 концентрация тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты изменяется в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 1,20 моль/л и, таким образом, получают электролитический раствор. Магний аккумулятор 10 получается так же, как в случае примера 1, за исключением этой концентрации, и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.4 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, в котором используется электролитический раствор, синтезированный в сравнительном примере 3-1, примерах от 3-1 до 3-6 и в примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.4(A) представлена таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.4(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.3(A). На оси ординат фиг.4(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация TBABF₄ (моль/л).

На фиг.4 (B) графически показана зависимость между концентрацией тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, применяемой в синтезе электролитического раствора в примере 3, и разрядной емкостью магниевого аккумулятора. Как можно видеть из фиг.4, когда концентрация тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты находится в диапазоне 0,50 - 1,00 моль/л (дополнительное количество тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты находится в диапазоне 1,00 моль-2,00 моль на 1,00 моль магния), синтезированный в примере 3 электролитический раствор является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 4

В примере 4 концентрация хлорида алюминия изменяется в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 1,00 моль/л и, таким образом, получают электролитический раствор. Магний аккумулятор 10 получается так же, как в случае примера 1, за исключением этой концентрации, и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.5 представляет собой диаграмму, где показана зависимость между концентрациями магния, Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах от 4-1 до 4-7 и в примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.5(A) представлена числовая таблица, где приведены концентрация,

температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.5(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.5(A). На оси ординат фиг.5(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация AlCl_3 (моль/л).

На фиг.5(B) графически показана зависимость между концентрацией хлорида алюминия, применяемого в синтезе электролитического раствора в примере 4, и разрядной емкостью магниевых аккумуляторов. Как можно видеть из фиг.5, когда концентрация хлорида алюминия равна или меньше чем 0,50 моль/л (дополнительное количество хлорида алюминия равно или меньше чем 1,00 моль на 1,00 моль магния), синтезированный в примере 4 электролитический раствор является подходящим в качестве электролитического раствора магниевых аккумуляторов 10.

Пример 5

В примере 5 концентрация магния изменяется в диапазоне от 0,10 моль/л до приблизительно 1,50 моль/л и, таким образом, получают электролитический раствор. В этом случае электролитический раствор готовят таким образом, чтобы концентрации метилтрифторметан сульфоната и хлорида алюминия были равны концентрации магния, при этом концентрации тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты и комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром были вдвое больше концентрации магния. Магниевый аккумулятор 10 получается так же, как в случае примера 1, за исключением этих концентраций, и проводят испытание разряда магниевых аккумуляторов 10.

Фиг.6 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg , MeTFS , TBABF_4 , AlCl_3 и BF_3DEE , используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания, и разрядной емкостью магниевых аккумуляторов, с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах от 5-1 до 5-9 настоящего изобретения.

На фиг.6(A) представлена числовая таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.6(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.6(A). На оси ординат фиг.6(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация Mg (моль/л).

На фиг.6(B) графически показана зависимость между концентрацией магния, применяемой в синтезе электролитического раствора в примере 5, и разрядной емкостью магниевых аккумуляторов. Из фиг.6 очевидно, что разрядная емкость возрастает приблизительно пропорционально концентрации магния, когда концентрация магния находится в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 0,25 моль/л, и после этого разрядная емкость остается постоянной на уровне приблизительно 320 (мА-ч/г), когда концентрация магния находится в диапазоне от 0,25 моль/л до приблизительно 1,00 моль/л.

Полагают, что это связано с тем, что когда концентрация магния находится в диапазоне от 0 моль/л до ~0,25 моль/л, разрядная емкость магниевых аккумуляторов ограничивается концентрацией магния в электролитическом растворе, и, таким образом, концентрация Mg в электролитическом растворе является недостаточной. С другой стороны, предполагается, что когда концентрация магния находится в

диапазоне от 0,25 моль/л до ~1,00 моль/л, то поскольку концентрация Mg в электролитическом растворе является достаточно большой, разрядная емкость магниевого аккумулятора не зависит от концентрации Mg, и, таким образом, разрядная емкость определяется, главным образом, разрядной емкостью активного материала положительного электрода.

Следовательно, в магневом аккумуляторе 10 из примера 5 можно полагать, что концентрация Mg, при которой разрядная емкость достигает значения 320 мА-ч/г, находится в диапазоне от 0,25 моль/л до ~1,00 моль/л, причем электролитический раствор выполняет свою функцию без затруднений.

Пример 6

В примере 6 температура нагревания при синтезе электролитического раствора изменяется в диапазоне от 20°C до ~90°C, причем магневый аккумулятор 10 производится так же, как в случае примера 1, за исключением этого фактора. Таким образом, проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.7 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, в котором используется электролитический раствор, синтезированный в примерах от 6-1 до 6-7 и в примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.7(A) представлена числовая таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.7(B) представлена диаграмма, на которой графически показана температурная зависимость разрядной емкости, приведенная на фиг.7(A). На фиг.7(B), на оси ординат представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода и на оси абсцисс представлена температура нагревания (°C).

На фиг.7(B) показана зависимость между температурой нагревания при синтезе электролитического раствора в примере 6 и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, произведенного с использованием этого электролитического раствора. Как показано на фиг.7, становится ясно, что электролитический раствор, синтезированный в примере 6, обеспечивает подходящую разрядную емкость в ампер-часах, когда температура нагревания находится в диапазоне от 50°C до ~80°C.

Пример 7

В примере 7 концентрация комплексной соли трехфтористого бора с диметиловым эфиром изменяется в диапазоне от 0 моль/л до ~2,50 моль/л и, таким образом, получается электролитический раствор. Магневый аккумулятор 10 производится так же, как в случае примера 1, за исключением этой концентрации, и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.8 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, полученного с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах от 7-1 до 7-7 и в примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.8(A) представлена числовая таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.8(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.8(A). На оси

ординат фиг.8(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация BF_3DEE (моль/л).

На фиг.8(B) показана графически зависимость между концентрацией комплексной соли трехфтористого бора с диметиловым эфиром, использованной при синтезе электролитического раствора в примере 7, и разрядной емкостью магниевого аккумулятора. Как можно видеть из фиг.8, когда концентрация комплексной соли трехфтористого бора с диметиловым эфиром равна или меньше чем 2,00 моль/л (дополнительное количество комплексной соли трехфтористого бора с диметиловым эфиром равно или меньше чем 4,00 моль на 1,00 моль магния), синтезированный в примере 7 электролитический раствор является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 8

В примере 8 электролитический раствор получают с использованием этилтрифторметан сульфоната в качестве алкилтрифторметан сульфоната вместо использования метилтрифторметан сульфоната. Магниевый аккумулятор 10 получается так же, как в случае примера 1, за исключением этой замены, и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.9 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость магниевого аккумулятора, с использованием электролитического раствора из примера 8 настоящего изобретения, который был синтезирован путем изменения вида алкилтрифторметан сульфоната в примере 1. Отмечается, что на фиг.9, сокращение RTFS означает вид алкилтрифторметан сульфоната.

Как показано на фиг.9, даже когда неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, произведен с использованием любого вида алкилтрифторметан сульфоната, что касается разрядной емкости в ампер-часах, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, демонстрирует приблизительно такие же характеристики.

Пример 9

В примере 9 тетрабутиламмониевая соль трифторметансульфокислоты, трибутилметиламмониевая соль трифторметансульфокислоты, триэтилметиламмониевая соль трифторметансульфокислоты, трибутилметиламмониевая соль тетрафтороборной кислоты, триэтилметиламмониевая соль тетрафтороборной кислоты, тетрабутиламмоний-бис(трифторометансульфонил)имид, трибутилметиламмоний-бис(трифторометансульфонил)имид или триэтилметиламмоний-бис(трифторометансульфонил)имид используются в качестве соли четверичного аммония вместо тетрабутиламмониевой соли тетрафтороборной кислоты.

Электролитический раствор готовится так же, как в случае примера 1, за исключением вида соли четверичного аммония, и получают магниевый аккумулятор 10. Таким образом, проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.10 представляет собой таблицу, в которой показаны величины разрядной емкости магниевого аккумулятора, полученного с использованием электролитических растворов, синтезированных путем изменения вида соли четверичного аммония примера 1, в примерах от 9-1 до 9-8 настоящего изобретения.

Как показано на фиг.10, даже когда неводный электролитический раствор, в

котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, произведен с использованием любого вида солей четверичного аммония, которые описаны выше, что касается разрядной емкости в ампер-часах, каждый неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, демонстрирует приблизительно одни и те же характеристики.

Пример 10

В примере 10 применяются комплексная соль трехфтористого бора с диметиловым эфиром, комплексная соль трехфтористого бора с этилметилловым эфиром, комплексная соль трехфтористого бора с н-дибутиловым эфиром и комплексная соль трехфтористого бора с тетрагидрофураном в качестве комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром вместо использования комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром.

Электролитический раствор получают так же, как в случае примера 1, за исключением вида комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, и магниевый аккумулятор 10 производится с использованием электролитического раствора, приготовленного таким образом. Затем проводят испытание разряда магниевых аккумуляторов 10.

Фиг.11 представляет собой таблицу, в которой показаны величины разрядной емкости магниевых аккумуляторов с использованием электролитических растворов, синтезированных путем изменения вида комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром из примера 1, в примерах от 10-1 до 10-4 настоящего изобретения.

Как показано на фиг.11, даже когда неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, произведен с использованием любого вида комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, которая описана выше, что касается разрядной емкости в ампер-часах, каждый неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, демонстрирует приблизительно одни и те же характеристики.

Как показано в сравнительном примере 7, необходимо, чтобы раствор дихлоробутилэтилалюмината магния в ТГФ, описанный в качестве электролитического раствора для магниевых аккумуляторов в непатентном документе 1, обрабатывался в окружающей среде инертного газа, внутри перчаточного манипулятора с аргоном. С другой стороны, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, можно обрабатывать внутри сушильной камеры в качестве основного оборудования.

Кроме того, предпочтительно, чтобы, как показано в примерах от 2 до 7, металлический магний добавлялся к 1,2-диметоксиэтану в качестве растворителя в соотношении от 0,25 моль/л до 1,00 моль/л, метилтрифторметан сульфат, хлорид алюминия и тетрабутиламмониевая соль тетрафторборной кислоты добавлялись в соответствующих соотношениях от 0,80 моль до ~1,20 моль, от 1,00 моль или меньше и при соотношении от 1,00 моль до ~2,00 моль на 1,00 моль магния, причем взаимодействие этих реагентов осуществляется при температуре 50°C - 80°C и перемешивании, после этого, более предпочтительно, в эту смесь добавляют 4,00 моль или меньше комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром на 1 моль магния.

Неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния из примера 10 и способ получения этого раствора проще, чем традиционный способ,

поскольку в синтезе применяется растворитель самого электролитического раствора. Кроме того, поскольку в качестве исходных материалов используются металлический магний, соли магния и другие стабильные материалы, организация производства исходных материалов является простой и, таким образом, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния, может производиться с высокой эффективностью и высоким выходом, с использованием такого простого оборудования, как сушильная камера. Другими словами, с неводным электролитическим раствором, в котором содержатся ионы магния, существует возможность значительного снижения эксплуатационных расходов при практическом использовании электролитического раствора в качестве продукта.

Далее будет приведено описание, относящееся к комплексам, которые предположительно содержатся в электролитических растворах, синтезированных в описанных выше примерах. Рассматриваются некоторые структуры комплексов, которые предположительно образуются в неводном электролитическом растворе, в котором содержатся ионы магния, и примеры комплексов будут описаны в дальнейшем.

На фиг.12 приведены примеры структур комплексов, которые, предположительно, могут присутствовать в синтезированном электролитическом растворе в примере 1 настоящего изобретения.

На фиг.12(A) показан пример структуры комплекса $[MgMeTFS(DME)]$, который предположительно образуется в электролитическом растворе, когда в синтезе электролита используется метилтрифторметан сульфонат (MeTFS) в качестве алкилтрифторметан сульфоната, тетрабутиламмониевая соль тетрафторборной кислоты ($TBABF_4$) используется в качестве соли четверичного аммония, 1,2-диметоксиэтан (DME) используется в качестве системы органического растворителя - простого эфира и комплексная соль трехфтористого бора с диэтиловым эфиром (BF_3BEE) используется в качестве комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром.

На фиг.12(B) показано расположение атомов иона тетрабутиламмония ($[N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+$), обозначенного как $[TBA]^+$ в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.12(C) показано расположение атомов иона тетрафторборной кислоты, обозначенного как $[BF_4]^-$, в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.12(D) показано расположение атомов 1,2-диметоксиэтана ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$), обозначенного как DME, в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.12(E) показано расположение атомов метилтрифторметан сульфоната ($CF_3SO_3CH_3$), обозначенного как MeTFS, в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.12(F) показано расположение атомов иона трифторметан-сульфоната ($[CF_3SO_3]^-$) в виде молекулярной модели и химической формулы.

Из спектра поглощения ядерного магнитного резонанса и тонкой структуры спектра краевого поглощения рентгеновских лучей, например формулы (A) на фиг.12, полагают, что комплекс $[MgMeTFS(DME)]$ имеет структуру, в которой атом углерода металлического иона (Me^+), ион кислорода в трифторметан-сульфонатном ионе ($[TFS]^-$), и ион кислорода 1,2-диметоксиэтана (DME) образуют координационную связь с атомом магния.

Диметоксиэтан вместе с ионом Mg образуют координационную связь и, таким образом, в нем растворяются ионы Mg, причем ион Mg образует

комплекс $[MgMeTFS(DME)]$, который показан на фиг.12(A). Кроме того, комплекс $[MgMeTFS(DME)]$ находится в состоянии диссоциативного равновесия, причем ион Mg может растворяться в DME как в системе органического растворителя - простого эфира.

Пример 11

В примере 11 имеющий форму диска магниевый аккумулятор 10, показанный на фиг.1, изготавливают с использованием металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода 5, применяя оксид магния в качестве активного материала положительного электрода, и используя электролитический раствор на основе настоящего изобретения. Таким образом, исследуют характеристики электролитического раствора.

Синтез неводного электролитического раствора, содержащего ионы магния

Добавляют 0,12 г металлического магния к 10 мл 1,2-диметоксиэтана (DME). Кроме того, туда же добавляют 0,55 мл метилтрифторметан сульфоната (MeTFS), 2,93 г 1-этил-3-метилимидазолиний-бис(трифторметансульфонил)имида (EMITFSI) и 0,33 г хлорида алюминия. Это соответствует тому, что металлический магний, метилтрифторметан сульфонат, 1-этил-3-метилимидазолиний-бис(трифторметансульфонил)имид и хлорид алюминия добавляют в 1,2-диметоксиэтан в соотношении 0,50 моль/л, в соотношении 0,50 моль/л, в соотношении 0,75 моль/л и в соотношении 0,25 моль/л. Термическую обработку проводят при 60°C в течение 20 часов при перемешивании компонентов, в результате чего ионы магния и алюминия растворяются в 1,2-диметоксиэтано.

После этого, добавляют 1,26 мл комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром (BF_3DEE) и затем перемешивают соответствующим образом. Это соответствует тому, что комплексную соль трехфтористого бора с диэтиловым эфиром добавляют в соотношении 1,00 моль/л.

Формирование таблетки 2 положительного электрода и активного материала отрицательного электрода 5

Во-первых, добавляют 2 г перманганата калия к 50 мл хлористоводородной кислоты, имеющей концентрацию 4 моль/л, перемешивают при комнатной температуре в течение 15 минут и оставляют отстаиваться. После того как полученный осадок отфильтровывают и эффективно промывают водой, проводят термическую обработку при 300°C в течение двух часов, таким образом, синтезируют оксид марганца.

Затем оксид марганца, который описан выше, графит в качестве координационного агента и поли(винилиденфторид) (ПВДФ) в качестве связующего материала смешивают между собой в весовом соотношении 78:20:2. В качестве растворителя в смесь добавляют N-метилпирролидон (NMP), поли(винилиденфторид) в качестве связующего материала растворяется в смеси, и оксид марганца, а также графит распределяются в образовавшемся жидком растворе, таким образом, получается суспензия положительного электрода. Термическую обработку образовавшейся суспензии проводят при 120°C в течение двух часов и, таким образом, NMP испаряется из суспензии, которая затвердевает. Образовавшийся затвердевший материал измельчают в порошок в ступке, таким образом, получают смесь положительного электрода.

Взвешивают 0,1 г смеси положительного электрода и подвергают термокомпрессии, получая металлический несущий сетчатый элемент 3, выполненный из никеля, при заданном давлении, чтобы придать элементу при прессовании дискообразную форму,

таким образом, получается таблетка 2 положительного электрода, которая имеет 15,5 мм в диаметре и 250 мкм в толщину.

С другой стороны, прессуют магниевую пластину под давлением, чтобы придать пластине при прессовании дискообразную форму, которая имеет 15,5 мм в диаметре и 800 мкм в толщине, таким образом, образуется активный материал 5 отрицательного электрода.

Получение магниевого аккумулятора 10

Магниевый аккумулятор 10 монтируют в сушильной камере. Во-первых, после размещения таблетки 2 положительного электрода внутри оболочки 1 положительного электрода и размещения сепаратора 6, выполненного из мелкопористой пленки, изготовленной из полиэтилена и имеющей толщину 25 мкм, на таблетке 2 положительного электрода, сепаратор 6 пропитывается заданным количеством электролитической жидкости 7 для того, чтобы вливать электролитическую жидкость 7 в сепаратор 6. Затем магниевую пластину в качестве активного материала отрицательного электрода 5 поджимают к сепаратору 6, причем уплотнительную прокладку 8 и колпачок 4 отрицательного электрода размещают в соответствующих заданных положениях. Окончательно оболочку 1 положительного электрода и колпачок 4 отрицательного электрода подгоняют друг к другу через уплотнительную прокладку 8, таким образом, получается магниевый аккумулятор 10, имеющий форму диска, внешний диаметр которого составляет 20 мм, и высотой 1,6 мм.

Испытание разряда

Испытание разряда проводят для магниевого аккумулятора 10 из примера 1, который получен описанным выше способом, при постоянном токе 0,5 мА, пока напряжение аккумулятора не станет равным 0,2 В.

На фиг.13 представлена таблица, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемых в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора из примера 11 настоящего изобретения, сравнительных примеров 8-13, сравнительного примера 14-1 и сравнительного примера 14-2, которые будут описаны в последующем.

На фиг.13 и фиг.14-19, которые будут описаны в последующем, концентрация MeTFS означает концентрацию метилтрифторметан сульфоната, концентрация EMITFSI означает концентрацию 1-этил-3-метилимидазолиний-бис(трифторометансульфонил)имида, и концентрация BFaDEE означает концентрацию комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром.

Отмечается, что поскольку в качестве активного материала 5 отрицательного электрода используется избыточное количество металлического магния, можно рассматривать полученную здесь разрядную емкость в ампер-часах как определяемую разрядной емкостью в ампер-часах активного материала положительного электрода и характеристиками электролитического раствора.

Сравнительные примеры 8-13

В сравнительных примерах от 8 до 13 контролируется влияние наличия или отсутствия компонентов - 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторометансульфонил)-имида, хлорида алюминия и комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром, которые применяются при получении электролитического раствора 7. Магниевый аккумулятор, имеющий такую же структуру, как и магниевый аккумулятор 10, показанный на фиг.1, получается таким же образом, как в случае

примера 11, за исключением наличия или отсутствия компонентов, и проводят испытание разряда с этим магниевым аккумулятором.

В результате в каждом сравнительном примере 9, сравнительном примере 10 и сравнительном примере 13, где применяется электролитический раствор без использования 1-этил-3-метилимидазолиний-бис(трифторометансульфонил)имида, разрядная емкость вообще не проявляется или получается только очень небольшая разрядная емкость в ампер-часах. К тому же, в каждом сравнительном примере 8, сравнительном примере 11 и сравнительном примере 12, где применяется электролитический раствор с использованием 1-этил-3-метилимидазолиний-бис(трифторометансульфонил)имида, отмечается большая разрядная емкость в ампер-часах, однако полученная таким образом величина разрядной емкости была меньше, чем величина в примере 11.

Сравнительный пример 14

В сравнительном примере 14 раствор дихлоробутилэтилалюмината магния ($\text{Mg}[\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$) в ТГФ, имеющий концентрацию 0,25 моль/л и описанный как электролитический раствор для магниевых аккумуляторов в непатентном документе 1, применялся в качестве электролитического раствора вместо использования электролитического раствора на основе настоящего изобретения. Магниевый аккумулятор, имеющий такую же структуру, как и магниевый аккумулятор 10, получается таким же образом, как в случае примера 11, за исключением этого раствора в ТГФ. В этом случае в сравнительном примере 14-1, магниевый аккумулятор монтируется внутри сушильной камеры, так же как в случае примера 11. С другой стороны, в сравнительном примере 14-2, магниевый аккумулятор монтируется в окружающей среде инертного газа, внутри перчаточного манипулятора с аргонном.

Хотя испытание разряда проводят с каждым из этих магниевых аккумуляторов, так же как в случае примера 11, разрядная емкость вообще не проявляется в сравнительном примере 14-1. Разрядная емкость в ампер-часах, полученная в аккумуляторе сравнительного примера 14-2, показана на фиг.13.

В каждом из аккумуляторов сравнительного примера 9, сравнительного примера 10 и сравнительного примера 13 разрядная емкость вообще не проявляется или является очень незначительной. Отсюда становится понятным, что 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторометансульфонил)имид, в качестве соли 1,3-алкилметилимидазолия, представляет собой существенный компонент электролитического раствора на основе настоящего изобретения. Кроме того, для аккумулятора сравнительного примера 14-1 не регистрируется эффективная разрядная емкость в ампер-часах. Поэтому необходимо оборудование, в котором можно монтировать магниевый аккумулятор в окружающей среде инертного газа, такое как перчаточный манипулятор с аргонном, при использовании дихлоробутилэтилалюмината магния, описанного в непатентном документе 1.

С другой стороны, для аккумуляторов из примера 11, сравнительного примера 8, сравнительного примера 11, сравнительного примера 12 и сравнительного примера 14-2 наблюдаются приблизительно эквивалентные величины разрядной емкости. Из результата в примере 15, который будет описан в последующем, можно полагать, что эти величины разрядной емкости определяются, главным образом, разрядной емкостью активного материала положительного электрода, причем электролитический раствор выполняет свою функцию без затруднений. Следовательно, в каждом из аккумуляторов в примерах, которые будут описаны

ниже, когда получается разрядная емкость в ампер-часах, приблизительно сопоставимая с емкостью аккумулятора в примере 11, или с емкостью аккумуляторов из сравнительного примера 8, сравнительного примера 11 сравнительного примера 12 и сравнительного примера 14-2, электролитический раствор рассматриваемого аккумулятора считается подходящим.

Затем в примерах 12-16 исследуются условия, которые являются подходящими для синтеза электролитического раствора магниевого аккумулятора согласно настоящему изобретению.

Пример 12

В примере 12 готовят электролитический раствор путем варьирования концентрации метилтрифторметан сульфоната в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 0,80 моль/л. Магниевый аккумулятор 10 с использованием электролитического раствора получают таким же образом, как в случае примера 11, за исключением указанной концентрации, и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

На фиг.14 представлена диаграмма, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, в котором используется синтезированный электролитический раствор в сравнительном примере 9-1, примерах от 12-1 до 12-7 и в примере 11 настоящего изобретения.

На фиг.14(A) представлена таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.14(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.14(A). На оси ординат фиг.14(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация MeTFS (моль/л).

На фиг.14(B) графически показана зависимость между концентрацией метилтрифторметан сульфоната, использованного в синтезе электролитического раствора в примере 12, и разрядной емкостью в ампер-часах магниевого аккумулятора. Как можно видеть из фиг.14, когда концентрация метилтрифторметан сульфоната находится в диапазоне от 0,40 моль/л до приблизительно 0,60 моль/л (дополнительное количество метилтрифторметан сульфоната находится в диапазоне 0,80 моль ~1.20 моль на 1,00 моль магния), электролитический раствор, синтезированный в примере 12, является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 13

В примере 13 готовят электролитический раствор путем варьирования концентрации 1-этил-3-метилимидазолиний-бис(трифторсульфонил)имида в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 1,20 моль/л, и магниевый аккумулятор 10 производится так же, как в случае примера 11 за исключением этой концентрации. Таким образом, проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.15 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, в котором используется синтезированный электролитический раствор в сравнительном примере 10-1, примерах от 13-1 до примера 13-6 и в примере 11 настоящего изобретения.

Фиг.15(A) представляет собой числовую таблицу, в которой приведены величины концентрации, температуры нагревания и разрядной емкости в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.15(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.15. На оси ординат фиг.15(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация EMITFSI (моль/л).

На фиг.15(B) показана графически зависимость разрядной емкости магниевого аккумулятора от концентрации 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторометансульфонил)имида. Как можно видеть из фиг.15, когда концентрация 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторсульфонил)имид находится в диапазоне от 0,50 моль/л до приблизительно 1,00 моль/л (дополнительное количество 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида находится в диапазоне от 1,00 моль до ~2,00 моль на 1,00 моль магния), электролитический раствор, синтезированный в примере 13, является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 14

В примере 14 электролитический раствор получают путем варьирования концентрации хлорида алюминия в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 1,00 моль/л, и магнийский аккумулятор 10 производится так же, как в случае примера 11, за исключением этой концентрации. Таким образом, проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.16 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, $AlCl_3$ и BF_3DEE , температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, в котором используется синтезированный электролитический раствор в примерах от 14-1 до примера 14-7 и в примере 11 настоящего изобретения.

Фиг.16(A) представляет собой числовую таблицу, в которой приведены величины концентрации, температуры нагревания и разрядной емкости в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.16(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.16. На оси ординат фиг.16(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация хлорида алюминия (моль/л).

На фиг.16(B) показана графически зависимость разрядной емкости магниевого аккумулятора от концентрации хлорида алюминия в использованном в синтезе электролитическом растворе примера 14. Как можно видеть из фиг.16, когда концентрация хлорида алюминия находится в диапазоне, равном или меньше чем 0,50 моль/л (дополнительное количество хлорида алюминия равно или меньше чем 1,00 моль на 1,00 моль магния), электролитический раствор, синтезированный в примере 14, является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 15

В примере 15 электролитический раствор получают путем варьирования концентрации магния в диапазоне от 0,10 моль/л до приблизительно 1,50 моль/л. В этом случае электролитический раствор готовят таким образом, чтобы концентрации метилтрифторметан сульфоната, а также хлорида алюминия были равны концентрации магния, а концентрации тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной

кислоты, а также комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром были вдвое больше концентрации магния. Магниевый аккумулятор 10 производится так же, как в случае примера 11 за исключением этих факторов, и проводят испытание разряда магниевых аккумулятора 10.

Фиг.17 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, EMITFSI, AlCl₃ и BF₃DEE, используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью в ампер-часах магниевых аккумулятора, с использованием синтезированного электролитического раствора в примере 15-1 до примера 15-9 настоящего изобретения.

Фиг.17(A) представляет собой числовую таблицу, в которой приведены величины концентрации, температуры нагревания и разрядной емкости в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.17(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.17. На оси ординат фиг.17(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация Mg (моль/л).

На фиг.17(B) показана графически зависимость разрядной емкости магниевых аккумулятора от концентрации магния, использованной в синтезе электролитического раствора в примере 15. Из фиг.17 ясно, что разрядная емкость в ампер-часах возрастает приблизительно пропорционально концентрации магния, когда концентрация магния находится в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 0,25 моль/л, и после этого разрядная емкость остается приблизительно постоянной на уровне 320 (мА-ч/г) в области, когда концентрация магния находится в диапазоне от 0,25 моль/л до приблизительно 1,00 моль/л.

Полагают, что это связано с тем, что когда концентрация магния находится в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 0,25 моль/л, разрядная емкость магниевых аккумулятора ограничивается концентрацией магния в электролитическом растворе, и, таким образом, концентрация Mg в электролитическом растворе является недостаточной. С другой стороны, предполагается, что когда концентрация магния находится в диапазоне от 0,25 моль/л до ~1,00 моль/л, то поскольку концентрация Mg в электролитическом растворе является достаточно большой, разрядная емкость магниевых аккумулятора не зависит от концентрации Mg, и, таким образом, разрядная емкость определяется, главным образом, разрядной емкостью активного материала положительного электрода.

Следовательно, в магниевом аккумуляторе 10 из примера 15 можно полагать, что концентрация Mg, при которой разрядная емкость достигает значения 320 мА-ч/г, находится в диапазоне от 0,25 моль/л до ~1,00 моль/л, причем электролитический раствор выполняет свою функцию без затруднений.

Пример 16

В примере 16 температура нагревания при синтезе электролитического раствора изменяется в диапазоне от 20°C до приблизительно 90°C, причем магниевый аккумулятор 10 производится так же, как в случае примера 11, за исключением фактора температуры. Таким образом, проводят испытание разряда магниевых аккумулятора 10.

Фиг.18 представляет собой диаграмму, на которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью

магниевого аккумулятора, в котором используется электролитический раствор, синтезированный в примерах от 16-1 до 16-7, и в примере 11 настоящего изобретения.

На фиг.18(A) представлена числовая таблица, где приведены величины концентрации, температуры нагревания и разрядной емкости в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.18(B) представлена диаграмма, на которой графически показана температурная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.18(A). На фиг.18(B), на оси ординат представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена температура нагревания (°C).

На фиг.18(B) показана зависимость между температурой нагревания при синтезе электролитического раствора в примере 16 и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, произведенного с использованием этого электролитического раствора. Как показано на фиг.18, становится ясно, что электролитический раствор, синтезированный в примере 16, обеспечивает подходящую разрядную емкость в ампер-часах, когда температура нагревания находится в диапазоне от 50°C до приблизительно 80°C.

Пример 17

В примере 17 электролитический раствор готовят путем варьирования концентрации комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром в диапазоне от 0 моль/л до приблизительно 2,50 моль/л, и магнийовый аккумулятор производится так же, как в случае примера 11 за исключением этой концентрации. Таким образом, проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.19 представляет собой диаграмму, в которой показано взаимоотношение между концентрациями Mg, MeTFS, TBABF₄, AlCl₃ и BF₃DEE, используемыми в синтезе электролитического раствора, температурой нагревания и разрядной емкостью магниевого аккумулятора, полученного с использованием синтезированного электролитического раствора в примерах от 17-1 до 17-7, и в примере 11 настоящего изобретения.

На фиг.19(A) представлена числовая таблица, где приведены концентрация, температура нагревания и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.19(B) представлена диаграмма, на которой графически показана концентрационная зависимость разрядной емкости, приведенной на фиг.8(A). На оси ординат фиг.19(B) представлена разрядная емкость в ампер-часах (мА-ч/г) активного материала положительного электрода, и на оси абсцисс представлена концентрация BF₃DEE (моль/л).

На фиг.19(B) показана графически зависимость между концентрацией комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром, использованной при синтезе электролитического раствора в примере 17, и разрядной емкостью магниевого аккумулятора. Как можно видеть из фиг.19, когда концентрация комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром равна или меньше чем 2,00 моль/л (дополнительное количество комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром равно или меньше чем 4,00 моль на 1,00 моль магния), синтезированный в примере 17 электролитический раствор является подходящим в качестве электролитического раствора магниевого аккумулятора 10.

Пример 18

В примере 18 электролитический раствор получают с использованием этилтрифторметан сульфоната в качестве алкилтрифторметан сульфоната, вместо использования метилтрифторметан сульфоната. Магнийовый аккумулятор 10

получается так же, как в случае примера 11, за исключением этой замены, и проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.20 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость магниевого аккумулятора, с использованием электролитического раствора из примера 18 настоящего изобретения, который был синтезирован путем изменения вида алкилтрифторметан сульфоната в примере 11. Отмечается, что на фиг.20 сокращение RTFS означает вид алкилтрифторметан сульфоната.

Как показано на фиг.20, даже когда неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, произведен с использованием любого вида алкилтрифторметан сульфоната, что касается разрядной емкости в ампер-часах, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, демонстрирует приблизительно такие же характеристики.

Пример 19

В примере 19 используется 1,3-диметилимидазолиний-тетрафторборат, 1-этил-3-метилимидазолий-тетрафторборат, 1-бутил-3-метилимидазолий-тетрафторборат, 1, 3-диметилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид или 1-бутил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид в качестве соли 1,3-алкилметилимидазолия вместо использования 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида.

Электролитический раствор получают так же, как в случае примера 11, за исключением вида соли 1,3-алкилметилимидазолия, и магнийевый аккумулятор 10 производится с использованием электролитического раствора, приготовленного таким образом. Затем проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.21 представляет собой таблицу, в которой показаны величины разрядной емкости магневых аккумуляторов с использованием электролитических растворов, синтезированных путем изменения вида соли 1,3-алкилметилимидазолия примера 11 в примерах от 19-1 до примера 19-5 настоящего изобретения.

Как показано на фиг.21, даже когда неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, произведен с использованием любого вида соли 1,3-алкилметилимидазолия, описанного выше, что касается разрядной емкости в ампер-часах, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, демонстрирует приблизительно одни и те же характеристики.

Пример 20

В примере 20 применяется комплексная соль трехфтористого бора с диметиловым эфиром, комплексная соль трехфтористого бора с этилметиловым эфиром, комплексная соль трехфтористого бора с н-дибутиловым эфиром или комплексная соль трехфтористого бора с тетрагидрофураном в качестве комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, вместо использования комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром.

Электролитический раствор готовят так же, как в случае примера 11, за исключением вида соли 1,3-алкилметилимидазолия и, таким образом, магнийевый аккумулятор 10 производится с использованием электролитического раствора, полученного таким образом. Затем проводят испытание разряда магниевого аккумулятора 10.

Фиг.22 представляет собой таблицу, в которой приведены величины разрядной емкости магневых аккумуляторов, полученных с использованием электролитических

растворов, синтезированных путем изменения вида комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром из примера 11 в примерах от 20-1 до примера 20-4 настоящего изобретения.

Как показано на фиг.22, даже когда неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, произведен с использованием любого вида комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром, который описан выше, что касается разрядной емкости в ампер-часах, каждый неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, демонстрирует приблизительно одни и те же характеристики.

Как показано в сравнительном примере 14, раствор дихлорбутилэтилалюмината магния в ТГФ, описанный как электролитический раствор для магниевого аккумулятора в непатентном документе 1, необходимо обрабатывать в окружающей среде инертного газа внутри перчаточного манипулятора с аргоном. С другой стороны, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния на основе настоящего изобретения, можно обрабатывать внутри сушильной камеры в качестве основного оборудования.

Кроме того, как показано в примерах от 12 до примера 17, предпочтительно, чтобы металлический магний добавлялся в 1,2-диметоксиэтан в качестве растворителя в соотношении от 0,25 моль/л до приблизительно 1,00 моль/л, а метилтрифторметан сульфонат, 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид и хлорид алюминия добавлялись в соотношении от 0,80 моль до приблизительно 1,20 моль, в соотношении 1,00 моль-2,00 моль и в соотношении 1,00 моль или меньше на 1,00 моль магния, причем взаимодействие этих реагентов осуществляется при температуре от 50°C до приблизительно 80°C при перемешивании, и после этого, более предпочтительно, в эту смесь добавляют 4,00 моль или меньше комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром на 1 моль магния.

Неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния из примера 20, и способ получения этого раствора проще, чем традиционный способ, поскольку в синтезе применяется растворитель самого электролитического раствора. Кроме того, поскольку в качестве исходных материалов используются металлический магний, соли магния и другие стабильные материалы, организация производства исходных материалов является простой и, таким образом, неводный электролитический раствор, в котором содержатся ионы магния, может производиться с высокой эффективностью и высоким выходом, с использованием такого простого оборудования, как сушильная камера. Другими словами, в случае использования неводного электролитического раствора, в котором содержатся ионы магния, существует возможность значительного снижения эксплуатационных расходов при практическом использовании электролитического раствора в качестве продукта.

Далее будет приведено описание, относящееся к комплексным солям, которые предположительно содержатся в электролитических растворах, синтезированных в описанных выше примерах настоящего изобретения. Рассматриваются некоторые структуры комплексных солей, которые предположительно образуются в неводном электролитическом растворе, в котором содержатся ионы магния, и примеры комплексов будут описаны в дальнейшем.

На фиг.23 приведены примеры комплексных солей, которые предположительно могут присутствовать в синтезированном электролитическом растворе в примере 11 настоящего изобретения.

На фиг.23(A) показан пример структуры комплексной соли $[MgMeTFSI(DME)]$, которая предположительно образуется в электролитическом растворе, когда в синтезе электролита используется метилтрифторметан сульфонат (MeTFS) в качестве алкилтрифторметан сульфоната, 1-этил-3-метилимидазолий-
 5 бис(трифторметансульфонил)имид (EMITFSI) используется в качестве соли 1,3-алкилметилимидазолия, 1,2-диметоксиэтан (DME) используется в качестве системы органического растворителя - простого эфира, и комплексная соль трехфтористого бора с диэтиловым эфиром (BF_3DEE) используется в качестве комплексной соли
 10 трехфтористого бора с простым эфиром.

На фиг.23(B) показано расположение атомов иона бис(трифторметансульфонил)имида ($[(CF_3SO_2)_2N]^-$), обозначенного как $[TFSI]^-$, в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.23(C) показано расположение атомов в ионе 1-этил-3-метилимидазолия ($[CH_3CH_2(C_3H_3N_2)CH_3]^+$), обозначенном как $[EMI]^+$, в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.23(D) показано
 15 расположение атомов 1,2-диметоксиэтана ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$), обозначенного как DME, в виде молекулярной модели и химической формулы, на фиг.23(E) показано расположение атомов в метилтрифторметансульфокислоте ($CF_3SO_3CH_3$), обозначенной как MeTFS, в виде молекулярной модели и химической формулы, и на
 20 фиг.23(F) показано расположение атомов в трифторметансульфокислоте ($[CF_3SO_3]^-$), обозначенной как $[TPS]^-$, в виде молекулярной модели и химической формулы.

Из спектра поглощения ядерного магнитного резонанса и тонкой структуры спектра краевого поглощения рентгеновских лучей, например формулы (A) на фиг.23, полагают, что комплекс $[MgMeTFSI(DME)]$ имеет структуру, в которой атом углерода метильного иона (Me^+), ион кислорода в бис(трифторметансульфонил)имидном ионе ($[TFSI]^-$) и атом кислорода 1,2-диметоксиэтана (DME) образуют координационную
 25 связь с атомом магния.

Диметоксиэтан вместе с ионом Mg образуют координационную связь и, таким образом, в нем растворяются ионы Mg, причем ион Mg образует комплекс $[MgMeTPSI(DME)]$, который показан на фиг.23(A). Кроме того, комплекс $[MgMeTFSI(DME)]$ находится в состоянии диссоциативного равновесия,
 30 причем ион Mg может растворяться в DME как в системе органического растворителя - простого эфира.

Пример (магниевого аккумулятора с использованием неводного электролитического раствора, содержащего ионы магния с одновременным использованием соли четверичного аммония и соли 1,3-алкилметилимидазолия)
 40

В этом примере магневый аккумулятор 10, имеющий форму диска и показанный на фиг.1, производится с использованием металлического магния в качестве активного материала отрицательного электрода 5, с использованием оксида марганца в качестве активного материала положительного электрода и с использованием соли четверичного аммония, а также соли 1,3-алкилметилимидазолия. Затем измеряют разрядную емкость в ампер-часах магниевого аккумулятора 10.
 45

Электролитический раствор готовят с использованием тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты в качестве соли четверичного аммония и с использованием 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида в качестве соли 1,3-алкилметилимидазолия.
 50

Синтез неводного электролитического раствора 7, содержащего ионы магния
 Добавляют 0,12 г металлического магния к 10 мл 1,2-диметоксиэтана (DME). Кроме

того, туда же добавляют 0,55 мл метилтрифторметан сульфоната (MeTFS), 1,235 г тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты (TBABF₄), 1,465 г 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида (EMITFSI) и 0,33 г хлорида алюминия. Это соответствует тому, что металлический магний, метилтрифторметан сульфонат, тетрабутиламмониевую соль тетрафторборной кислоты, 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид и хлорид алюминия добавляют в 1,2-диметоксиэтан в соотношении 0,50 моль/л, в соотношении 0,50 моль/л, в соотношении 0,35 моль/л, в соотношении 0,35 моль/л и в соотношении 0,25 моль/л. Термическую обработку проводят при 60°C в течение 20 часов при перемешивании компонентов, в результате чего ионы магния и алюминия растворяются в 1,2-диметоксиэтано.

В электролитическом растворе этого примера тетрабутиламмониевую соль тетрафторборной кислоты и 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид добавлены в соотношении 1,50 моль на 1,00 моль металлического магния.

После этого добавляют 1,26 мл комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром (BF₃DEE) и затем эффективно перемешивают. Это соответствует тому, что комплексная соль трехфтористого бора с диэтиловым эфиром добавляется в соотношении 1,00 моль/л.

Таблетку 2 положительного электрода и активный материал отрицательного электрода 5 формуют вместе и, таким образом, получают магниевый аккумулятор 10, аналогично случаям примера 1 и примера 11 и проводят испытание разряда магниевых аккумуляторов 10. В результате была получена приблизительно такая же разрядная емкость в ампер-часах, как в каждом из примеров 1 и 11.

Магниевый аккумулятор в каждом из примеров, которые будут описаны ниже, представляет собой неводный электролитический раствор системы аккумулятор, в котором применяется металлический магний или магниевый сплав в качестве материала отрицательного электрода и используется фторированный графит в качестве активного материала положительного электрода, причем в аккумуляторе применяется медь.

Магниевый аккумулятор в каждом из примеров, которые будут описаны ниже, включает в себя таблетку 2 положительного электрода, в которой смесь положительного электрода, состоящая из активного материала положительного электрода, выполненная из фторированного графита, проводящего агента, такого как графит, и связующий материал, такой как поли(винилиденфторид), прессуют под давлением вместе с сетчатым корпусом положительного электрода для питающего коллектора для того, чтобы он приобрел дискообразную форму, оболочку 1 положительного электрода, колпачок 4 отрицательного электрода, активный материал отрицательного электрода 5, в котором содержатся или металлический магний, или магниевый сплав, пористый сепаратор 6, пропитанный электролитическим раствором 7, и уплотнительная прокладка 8.

Кроме того, хотя в каждом из следующих ниже примеров, описан аккумулятор, имеющий форму диска, настоящее изобретение также может быть применимо к аккумуляторам, имеющим форму цилиндра или квадрата, содержащим внутри спиральную структуру с тонким положительным электродом и тонким отрицательным электродом, между которыми расположен сепаратор, которая намотана в виде спирали и, таким образом, могут быть получены такие же эффекты, как и для аккумулятора, имеющего форму диска.

Отмечается, что в каждом из примеров от 21-1 до примера 21-13, которые будут описаны в последующем, в смеси положительного электрода, которая описана выше, дополнительно содержится медный порошок. Кроме того, в примере 22, который
 5 будет описан в последующем, используется как смесь положительного электрода, в которой отсутствует медный порошок, так и металлический несущий сетчатый элемент 3, выполненный из меди. Более того, в примере 23, который будет описан в последующем, используется смесь положительного электрода, в которой отсутствует медный порошок, металлический несущий сетчатый элемент 3, выполненный не из
 10 меди, и оболочка 1 положительного электрода, в которой внутренняя поверхность покрыта медью.

Что касается активного материала 5 отрицательного электрода, то могут быть использованы металлический магний, магниевый сплав, полученный добавлением к магнию легирующего элемента, такого как алюминий, или тому подобное.

15 Например, в сепараторе 6 может быть использована мелкопористая пленка, изготовленная из полиолефиновой системы, такой как полипропилен или полиэтилен, или тому подобное.

Металлический магний, алкилтрифторметан-сульфоновую кислоту, соль четверичного аммония и/или соль 1,3-алкилметилимидазолия добавляют в систему органического растворителя - простого эфира и затем нагревают для того, чтобы
 20 обеспечить возможность получения неводного электролитического раствора, в котором ионы магния растворяются в системе органического растворителя - простого эфира.

25 Например, неводный электролитический раствор представляет собой жидкий раствор, полученный путем растворения или подходящей соли, в которой содержатся ионы магния или металлического магния (Mg) в апротонном растворителе. Например, в качестве неводного электролитического раствора может быть использован жидкий
 30 раствор, который синтезирован (приготовлен) из металлического магния, метилтрифторметан сульфоната ($\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$), 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)-имида ($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3](\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$) в качестве соли 1-этил-3-метилимидазолия, и 1,2-диметоксиэтана ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), или тому подобное.

35 Пример 21

В примере 21 теперь будет дано описание, относящееся к магниевому аккумулятору, в котором применяется смесь положительного электрода, содержащая активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного
 40 графита и меди.

Формирование таблетки 2 положительного электрода

Смешивают между собой порошок фторированного графита в качестве активного материала положительного электрода, порошок металлической меди, порошок графита в качестве проводящего агента и порошок поли(винилиденфторида) в
 45 качестве связующего материала. Перемешивание проводят при таком составе, чтобы отношение массы графита к фторированному графиту ((масса графита/масса фторированного графита)×100) и отношение массы меди к фторированному графиту ((масса меди)/масса фторированного графита) × 100) приобрели заданные значения,
 50 соответственно.

Эту смесь диспергируют в растворе N-метил-2-пирролидона (NMP), чтобы получить смешанную суспензию положительного электрода. Образовавшуюся суспензию сушат при 120°C в течение двух часов для того, чтобы NMP испарился, и образовавшийся

затвердевший материал измельчают в порошок в ступке, таким образом, получают смесь положительного электрода. Взвешивают 0,1 г смеси положительного электрода и затем прессуют под давлением с металлической сеткой, выполненной из никеля (Ni), в качестве корпуса положительного электрода для питающего коллектора, при заданном давлении, чтобы придать корпусу дискообразную форму, таким образом, получается таблетка положительного электрода, которая имеет диаметр 15,5 мм и толщину 250 мкм. Отмечается, что в применяемой металлической сетке, выполненной из никеля (производство фирмы Thank-Metal Co., Ltd.), расстояние между центрами ячеек в ближнем направлении ширины $SW=0,75$ мм, расстояние между центрами ячеек в дальнем направлении ширины $LW=1,50$ мм, длина шага равна 0,1 мм и толщина материала $T=0,1$ мм.

Прессуют магниевую пластину под давлением, чтобы придать пластине при прессовании дискообразную форму, которая имеет диаметр 15,5 мм и толщину 800 мкм, таким образом, образуется таблетка отрицательного электрода.

Получение неводного электролитического раствора 7, содержащего ионы магния

Металлический магний, метилтрифторметан-сульфонат и 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имид добавляют в раствор 1,2-диметоксиэтана в соотношении 0,25 моль/л, в соотношении 0,25 моль и в соотношении 0,5 моль. Термическую обработку проводят при 60°C в течение 20 часов при перемешивании компонентов, таким образом, получают электролитический раствор.

Затем мелкопористый сепаратор, выполненный из полиэтилена и имеющий толщину 25 мкм, размещается на оболочке положительного электрода, выполненной из нержавеющей стали, в которой размещена таблетка положительного электрода; через мелкопористый сепаратор вливается заданное количество полученного таким образом электролитического раствора, и формируют слоями таблетку отрицательного электрода, которая описана выше, уплотнительную прокладку и колпачок отрицательного электрода, выполненный из нержавеющей стали, в указанной последовательности. Окончательно компоненты подгоняют друг к другу, извлекают из перчаточной камеры с аргонем и, таким образом, получается аккумулятор, имеющий форму диска, внешний диаметр которого составляет 20 мм и высота 1,6 мм.

Сравнительный пример 15

По способу примера 21 получают аккумулятор, имеющий структуру, в которой содержание меди в смеси положительного электрода равно 0 (нулю).

На фиг.24 показана зависимость разрядной емкости от состава смеси положительного электрода в примерах настоящего изобретения и представлена диаграмма, показывающая зависимость между весовым отношением меди к фторированному графиту (масса меди/масса фторированного графита) $\times 100$), и разрядной емкостью фторированного графита, когда медь добавляется в смесь положительного электрода.

На фиг.24(A) представлена числовая таблица, где приведены состав смеси положительного электрода и разрядная емкость в ампер-часах, которая описана выше, и на фиг.24(B) представлена диаграмма, на которой графически показана зависимость, приведенная на фиг.24(A). На оси ординат фиг.24(B) представлена разрядная емкость (в мА-час/г) фторированного графита и на оси абсцисс показано отношение массы меди к фторированному графиту (масса меди/масса фторированного графита) $\times 100$).

Взвешивают смеси положительного электрода, в которых содержатся порошок

фторированного графита (CF), порошок металлической меди (Cu), порошок графита (C) и порошок поли(винилиденфторида) (PFV) в весовом соотношении (%), как показано на фиг.24(A), и которые получают по описанной выше методике. Эти смеси используют в магниевых аккумуляторах в примерах от 21-1 до примера 21-13 и в сравнительном примере 15, соответственно.

Что касается магниевых аккумуляторов, полученных таким образом в примерах от 21-1 до примера 21-13 и в сравнительном примере 15, то испытание разряда проводят при стабилизированном токе 0,1 мА, пока напряжение аккумулятора не станет нулевым (равным 0 В), и оценивают величину разрядной емкости.

Фиг.25 представляет собой диаграмму, где показано изменение разрядной емкости в примере настоящего изобретения и показаны величины разрядной емкости положительных электродов, относящихся к сравнительному примеру 15 и примеру 21-10. На оси ординат фиг.25 представлено напряжение (В) и на оси абсцисс показана разрядная емкость положительного электрода в ампер-часах (мА-ч/г).

В результате испытаний разряда получены величины разрядной емкости, которые показаны в крайнем справа столбце в таблице (A) на фиг.24, и показаны графически на фиг.24(B), соответственно. Из показанных на фиг.24 результатов, которые сопоставляются со случаем магниевого аккумулятора сравнительного примера 15, в котором медь не добавляется в смесь положительного электрода, видно, что за счет добавления меди в смесь положительного электрода разрядная емкость фторированного графита становится большой и, таким образом, достигается эффект увеличения разрядной емкости в ампер-часах, когда отношение массы меди к фторированному графиту ($\frac{\text{масса меди}}{\text{масса фторированного графита}} \times 100$) равно 3,0 или больше. Кроме того, разрядная емкость в ампер-часах становится приблизительно постоянной, когда это отношение массы превышает 15,0. Это значение разрядной емкости в ампер-часах приблизительно в 7,2 раз больше емкости аккумулятора сравнительного примера 15, и приближается к величине, соответствующей приблизительно 99% от теоретической емкости в ампер-часах.

Из показанных на фиг.24 результатов видно, что величина разрядной емкости аккумуляторов в каждом из примеров от 21-10 до примера 21-13 приблизительно в 7,1 раз больше емкости сравнительного примера 15 и, таким образом, является весьма значительной. Очевидно, что в магниевом аккумуляторе с фторированным графитом предпочтительно использовать смесь положительного электрода, в которой содержится медь.

Как показано на фиг.24(B), когда отношение меди, добавленной в смесь положительного электрода, то есть отношение ($\frac{\text{масса меди}}{\text{масса фторированного графита}} \times 100$) равно 8,5, 10,0, 12,3, 15,0, значение разрядной емкости достигает 70%, 80%, 90%, 98,8% от теоретической емкости в ампер-часах (приблизительно 860 мА-ч/г).

Поскольку сама медь в смеси положительного электрода не обладает разрядной емкостью, аналогично графиту как проводящему материалу или поли(винилиденфториду) в качестве связующего материала, целесообразно, чтобы отношение массы меди к массе фторированного графита было равно или меньше, чем верхнее предельное значение, при котором реализуется эффект повышения разрядной емкости в ампер-часах. Следовательно, в смесь положительного электрода магниевого аккумулятора с фторированным графитом добавляется медь с целью получения эффекта повышения разрядной емкости, предпочтительно, чтобы масса меди была равна или больше чем 3,0 и равна или меньше, чем 15,0 на 100 массовых частей фторированного графита.

Кроме того, поскольку, когда масса меди равна, по меньшей мере, 8,5, 10,0, 12,3, 15,0 на 100 массовых частей фторированного графита, может быть получена емкость 70%, 80%, 90%, 98,8% от теоретической емкости в ампер-часах. Таким образом, нет необходимости в большом количестве меди в смеси положительного электрода, причем предотвращается реальное увеличение внутреннего объема аккумулятора.

Пример 22

В примере 22, теперь будет приведено описание относительно магниевого аккумулятора, в котором применяется корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из меди, без использования смеси положительного электрода, в которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита и меди.

Магниевый аккумулятор примера 22 производится таким же образом, как аккумулятор из сравнительного примера 15, за исключением того, что корпус положительного электрода для питающего коллектора выполнен из сетки металлической с использованием меди (Cu) вместо использования металлической сетки, выполненной из никеля, в аккумуляторе сравнительного примера 15.

Отмечается, что в использованной металлической сетке, выполненной из Cu (производство фирмы Thank-Metal Co., Ltd.), расстояние между центрами ячеек в ближнем направлении ширины $SW=0,75$ мм, расстояние между центрами ячеек в дальнем направлении ширины $LW=1,50$ мм, длина шага равна 0,1 мм и толщина материала $T=0,1$ мм.

Что касается аккумулятора, произведенного таким образом, в примере 22, испытание разряда проводят при стабилизированном токе 0,1 мА до тех пор, пока напряжение аккумулятора не станет равным нулю, аналогично случаю аккумулятора из примера 21.

Фиг.26 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость в ампер-часах фторированного графита, когда в примере настоящего изобретения используется корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из меди.

Как видно из результатов, показанных на фиг.26, разрядная емкость аккумулятора из примера 22, в котором корпус положительного электрода для питающего коллектора выполнен из металлической медной сетки, приблизительно в 7,0 раз больше чем емкость аккумулятора сравнительного примера 15, в котором корпус положительного электрода для питающего коллектора сделан из металлической сетки, выполненной из никеля. Разрядная емкость аккумулятора из примера 22 по величине близка к величине разрядной емкости аккумуляторов из примеров от 21-10 до примера 21-13 и соответствует приблизительно 96% от теоретической емкости в ампер-часах. Аккумулятор из примера 22 обладает весьма большой разрядной емкостью в ампер-часах и, таким образом, очевидно, что в магниевом аккумуляторе с фторированным графитом предпочтительно использовать корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из меди.

Отмечается, что также может быть использован корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из металла (проводящего материала), покрытого медью, вместо использования корпуса положительного электрода для питающего коллектора, который выполнен из меди. Корпус положительного электрода для питающего коллектора может быть произведен с использованием проводящего материала, покрытого медью с помощью испарения или распыления

меди на поверхности металла, отличающегося от меди, и с использованием металлизующего материала, когда поверхность металла, отличающегося от меди, плакируется медью. Например, возможно использование корпуса положительного электрода для питающего коллектора, который покрыт медью с помощью испарения или распыления меди на поверхности металлической сетки, выполненной из Ni.

Пример 23

В примере 23, теперь будет приведено описание, касающееся магниевого аккумулятора, в котором применяется корпус положительного электрода, имеющий внутреннюю поверхность, покрытую медью, без использования смеси положительного электрода, в которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, и медь, и без использования корпуса положительного электрода для питающего коллектора, выполненного из меди.

Магниевый аккумулятор примера 23 производится таким же образом, как аккумулятор из сравнительного примера 15, за исключением того, что применяется корпус положительного электрода, имеющий внутреннюю поверхность, покрытую медью, вместо использования оболочки положительного электрода, выполненной из нержавеющей стали в аккумуляторе сравнительного примера 15. Кроме того, применяется оболочка положительного электрода, выполненная из материала, плакирующего нержавеющую сталь и медь.

Что касается аккумулятора, полученного таким образом в примере 23, испытание разряда проводят при стабилизированном токе 0,1 мА до тех пор, пока напряжение аккумулятора не станет равным нулю, аналогично каждому случаю аккумуляторов из примера 21 и примера 22.

Фиг.27 представляет собой таблицу, в которой показана разрядная емкость фторированного графита, когда внутренняя поверхность оболочки положительного электрода покрыта медью в примере настоящего изобретения.

Из показанных на фиг.27 результатов видно, что величина разрядной емкости аккумуляторов в примере 23 с использованием оболочки положительного электрода, имеющей внутреннюю поверхность, покрытую медью, приблизительно в 6,8 раз больше емкости аккумулятора сравнительного примера 15, в котором оболочка положительного электрода выполнена из нержавеющей стали. Хотя разрядная емкость аккумулятора примера 23 немного меньше емкости каждого из аккумуляторов в примерах от 21-10 до примера 21-13, разрядная емкость аккумулятора в примере 23 соответствует приблизительно 93% теоретической емкости в ампер-часах. Аккумулятор примера 23 обладает весьма большой разрядной емкостью в ампер-часах и, таким образом, очевидно, что в магниевом аккумуляторе с фторированным графитом предпочтительно использовать оболочку положительного электрода, в которой внутренняя поверхность покрыта медью.

Отмечается, что оболочка положительного электрода, имеющая внутреннюю поверхность, покрытую медью, может быть произведена с использованием или металлизующего материала, в котором металл, отличающийся от меди, плакирован медью, или материала, покрытого медью с помощью испарения или распыления меди на поверхности металла, отличающегося от меди.

Пример магниевого аккумулятора, в котором изменяется состав электролитического раствора

Хотя в каждом из примеров 21-23 магниевый аккумулятор произведен с использованием электролитического раствора, приготовленного с использованием 1-

этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида, в этом примере магниевый аккумулятор был произведен с использованием электролитического раствора, приготовленного с использованием тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной кислоты в каждом из примеров от 21 до 23.

Получение неводного электролитического раствора 7, содержащего ионы магния. Металлический магний, метилтрифторметан сульфонат и тетрабутиламмониевую соль тетрафторборной кислоты добавляют в соотношении 0,25 моль/л, в соотношении 0,25 моль и в соотношении 0,5 моль в раствор 1,2-диметоксиэтана.

Термическую обработку проводят при 60°C в течение 20 часов при перемешивании компонентов и, таким образом, получают электролитический раствор.

Испытание разряда проводят для магниевых аккумуляторов 10, произведенных с использованием этого электролитического раствора. В результате получается приблизительно такая же разрядная емкость в ампер-часах, как и емкость магниевых аккумуляторов из примера 21-11, примера 22 и примера 23.

Как изложено выше, за счет принятия структуры, в которой активный материал положительного электрода контактирует с медью, возможна разработка магниевых аккумуляторов, обладающих значительной разрядной емкостью в ампер-часах.

Хотя в примерах, которые описаны выше, приведено описание, относящееся к аккумулятору с использованием смеси положительного электрода, контактирующей как с активным материалом положительного электрода, выполненным из фторированного графита, так и с медью (пример 21), аккумулятору с использованием или корпуса положительного электрода для питающего коллектора, выполненного из меди, или корпуса положительного электрода для питающего коллектора, выполненного из металла (проводящего материал), покрытого медью (пример 22), и аккумулятору с использованием оболочки положительного электрода, имеющей внутреннюю поверхность, покрытую медью (пример 23), также может быть получен магниевый аккумулятор, обладающий разрядной емкостью в ампер-часах, которая соответствует приблизительно 99% от теоретической емкости, с использованием комбинации любых двух или больше из: (1) структуры смеси положительного электрода, в которой содержится медь; (2) структуры или корпуса положительного электрода для питающего коллектора, выполненного из меди, или корпуса положительного электрода для питающего коллектора, покрытого медью; и (3) структуры оболочки положительного электрода, имеющей внутреннюю поверхность, покрытую медью.

Хотя настоящее изобретение описано здесь в связи с вариантами осуществления, настоящее изобретение ни в коем случае не ограничивается вариантами осуществления, которые описаны выше, и, таким образом, могут быть осуществлены различные виды изменений на основе технической идеи настоящего изобретения.

Например, в электрохимическом устройстве на основе настоящего изобретения, подходящем или для первичного аккумулятора, или для вторичного аккумулятора, могут быть выбраны соответствующие формы, структуры, материалы и тому подобное, без отклонения от идеи настоящего изобретения и, таким образом, настоящее изобретение может быть целесообразно использовано для аккумуляторов, имеющих различные формы, такие как имеющие форму цилиндра, квадрата, имеющие форму диска и типа спирали, и различные размеры.

Промышленная применимость

Электрохимическое устройство согласно настоящему изобретению может обеспечивать магниевый вторичный аккумулятор или тому подобное, имеющий

структуру, благодаря которой могут быть продемонстрированы совершенно отличные характеристики активного материала отрицательного электрода, такие как большая энергетическая емкость в ампер-часах, в котором имеется поливалентный металл, такой как металлический магний, и который обеспечивает миниатюризацию, малый вес, причем возможны портативные средства измерения небольшим электронным прибором, таким образом, реально совершенствуются удобства и снижается стоимость.

Формула изобретения

1. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, где металлический магний, алкилтрифторметан сульфонат (RCF_3SO_3), соль четверичного аммония ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$) и/или соль 1,3-алкилметилимидазолия ($[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$) добавляют в систему органического растворителя - простого эфира, и ионы магния растворяются в системе органического растворителя - простого эфира, при этом в общей формуле RCF_3SO_3 , представляющей алкилтрифторметан сульфонат, R является или метильной группой или этильной группой,

каждый из радикалов R^1 , R^2 , R^3 , и R^4 в общей формуле $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Z}^-$, представляющей указанную выше соль четверичного аммония, является или алкильной группой, или арильной группой, и Z^- является одним из ряда: хлорид-ион (Cl^-), бромид-ион (Br^-), иодид-ион (I^-), ацетат-ион (CH_3COO^-), перхлорат-ион (ClO_4^-), ион тетрафторборной кислоты (BF_4^-), ион гексафторфосфорной кислоты (PF_6^-), ион гексафтормышьяковой кислоты (AsF_6^-), ион перфторалкилсульфоновой кислоты (RFlSO_3^- : RFl является перфторалкильной группой), и перфторалкилсульфониимидным ионом ($(\text{RF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$): RF_2 является перфторалкильной группой), кроме того, в общей формуле $[\text{R}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3]^+\text{X}^-$, представляющей соль 1,3-алкилметилимидазолия, R означает метильную группу, этильную группу или бутильную группу, и X^- является одним из ряда: ион тетрафторборной кислоты (BF_4^-) или ион бис(трифторметансульфонил)имида ($(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$).

2. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, в котором галогенид алюминия (AlY_3) добавляют в систему органического растворителя - простого эфира, при этом в общей формуле AlY_3 , представляющей галогенид алюминия, Y представляет собой любой из хлора (Cl), брома (Br), и йода (I).

3. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.2, в котором галогенид алюминия представляет собой хлорид алюминия, и галогенид алюминия добавляют в соотношении 1,0 моль или меньше на 1,0 моль металлического магния, который описан выше.

4. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, к которому добавляют, по меньшей мере, один тип комплексной соли трехфтористого бора с простым эфиром (BF_3 (простой эфир)), выбранный из группы, состоящей из комплексной соли трехфтористого бора с диметиловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с этилметиловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с диэтиловым эфиром, комплексной соли трехфтористого бора с н-дибутиловым эфиром, и комплексной соли трехфтористого бора с тетрагидрофураном.

5. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.4, в котором комплексную соль трехфтористого бора с простым эфиром добавляют в

соотношении 4,0 моль или меньше на 1,0 моль металлического магния.

6. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, в котором алкилтрифторметан сульфонат представляет собой, по меньшей мере, один тип, выбранный из группы, состоящей из метилтрифторметан сульфоната и
 5 этилтрифторметан сульфоната, причем алкилтрифторметан сульфонат добавляют в соотношении, равном или больше чем 0,8 моль и равном или меньше чем 1,2 моль на 1,0 моль металлического магния.

7. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, в
 10 котором соль четверичного аммония представляет собой, по меньшей мере, один тип, выбранный из группы, состоящей из тетрабутиламмониевой соли трифторметансульфокислоты, трибутилметиламмониевой соли трифторметансульфокислоты, триэтилметиламмониевой соли трифторметансульфокислоты, тетрабутиламмониевой соли тетрафторборной
 15 кислоты, трибутилметиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, триэтилметиламмониевой соли тетрафторборной кислоты, тетрабутиламмоний-бис(трифторметансульфонил)имида, трибутилметиламмоний-бис(трифторометансульфонил)имида, и триэтилметиламмоний-
 20 бис(трифторметансульфонил)имида, и соль 1,3-алкилметилимидазолия представляет собой, по меньшей мере, соль одного типа, выбранную из группы, состоящей из тетрафторбората 1,3-диметилимидазолия, тетрафторбората 1-этил-3-метил-имидазолия, тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия, 1,3-диметил-имидазолий-
 25 бис(трифторметансульфонил)имида, 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида, и 1-бутил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имида.

8. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, в котором или соль четверичного аммония, или соль 1,3-алкилметилимидазолия
 30 добавляют в соотношении, равном или больше чем 1,0 моль и равном или меньше чем 2,0 моль на 1,0 моль металлического магния, или соль четверичного аммония и соль 1,3-алкилметилимидазолия добавляют в соотношении, равном или больше чем 1,0 моль и равном или меньше чем 2,0 моль в совокупности на 1,0 моль
 35 металлического магния.

9. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, в котором системой органического растворителя - простого эфира является 1,2-диметоксиэтан.

10. Неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния, по п.1, в
 40 котором металлический магний добавляют в систему органического растворителя - простого эфира в соотношении, равном или больше чем 0,25 моль/л и равном или меньше чем 1,0 моль/л.

11. Электрохимическое устройство, имеющее:

неводный электролитический раствор, содержащий ионы магния по п.1;

45 первый электрод; и

второй электрод;

в котором активный материал второго электрода окисляется с образованием ионов магния.

12. Электрохимическое устройство по п.11, в котором активный материал
 50 указанного первого электрода выполнен или из соединения, которое взаимодействует с ионами магния, или из соединения, которое окклюдирует ионы магния, причем активный материал указанного второго электрода выполнен или из единственного

вещества - металлического магния, или из сплава, в котором содержится магний.

13. Электрохимическое устройство по п.11, в котором указанный первый электрод представляет собой положительный электрод, включающий активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, и смесь
5 положительного электрода, в которой содержится медь, и указанный второй электрод является отрицательным электродом, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав в качестве активного материала отрицательного электрода.

14. Электрохимическое устройство по п.11, в котором указанный первый электрод представляет собой положительный электрод, включающий смесь положительного электрода, содержащую активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита, указанный второй электрод является
15 отрицательным электродом, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав в качестве активного материала отрицательного электрода, и указанное электрохимическое устройство имеет корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из проводящего материала, покрытого медью и/или из меди, и/или оболочку положительного электрода, имеющую
20 внутреннюю поверхность, покрытую медью, контактирующую с активным материалом положительного электрода.

15. Электрохимическое устройство по п.11, в котором указанное электрохимическое устройство имеет структуру аккумулятора.

16. Электрохимическое устройство, имеющее структуру магниевого аккумулятора, в котором имеется:

активный материал отрицательного электрода, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав; и

30 смесь положительного электрода, в которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита и меди.

17. Электрохимическое устройство, имеющее структуру магниевого аккумулятора по пункту 16, в котором описанная выше медь содержится в массовом соотношении, равном или больше, чем 3 и равном или меньше, чем 15 частей на 100 частей фторированного графита в смеси положительного электрода.

18. Электрохимическое устройство, имеющее структуру магниевого аккумулятора, по п.16, в котором медь содержится в массовом соотношении, по меньшей мере 15, на 100 частей фторированного графита в смеси положительного электрода.

19. Электрохимическое устройство, имеющее структуру магниевого аккумулятора, по п.16, дополнительно содержащее сепаратор;

40 где активный материал отрицательного электрода располагается на одной стороне указанного сепаратора, и смесь положительного электрода располагается на другой стороне указанного сепаратора.

20. Электрохимическое устройство, имеющее структуру магниевого аккумулятора, в котором имеется:

активный материал отрицательного электрода, в котором содержится или металлический магний, или магниевый сплав;

50 смесь положительного электрода, в которой содержится активный материал положительного электрода, выполненный из фторированного графита;

корпус положительного электрода для питающего коллектора, выполненный из проводящего материала, покрытого медью, и/или из меди; и/или

оболочка положительного электрода, имеющая внутреннюю поверхность,

покрытую медью, содержащая активный материал положительного электрода.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Аккумулятор	Концентрация Mg (*)	Концентрация MeTFS (*)	Концентрация TBABF ₄ (*)	Концентрация AlCl ₃ (*)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (*)	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 1	0.50	0.50	0.75	0.25	60	1.00	320.5
сравнительный пример 1	0.50	0.50	0.75				308.7
сравнительный пример 2	0.50	0.50		0.25			12.3
сравнительный пример 3	0.50	0.50				1.00	0.0
сравнительный пример 4	0.50	0.50	0.75	0.25			313.0
сравнительный пример 5	0.50	0.50	0.75			1.00	316.1
сравнительный пример 6	0.50	0.50		0.25		1.00	20.4
сравнительный пример 7-1	0.25 моль/л раствора Mg[AlCl ₂ (C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉) ₂ в ТГФ						0.0
сравнительный пример 7-2	0.25 моль/л раствора Mg[AlCl ₂ (C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉) ₂ в ТГФ						314.0

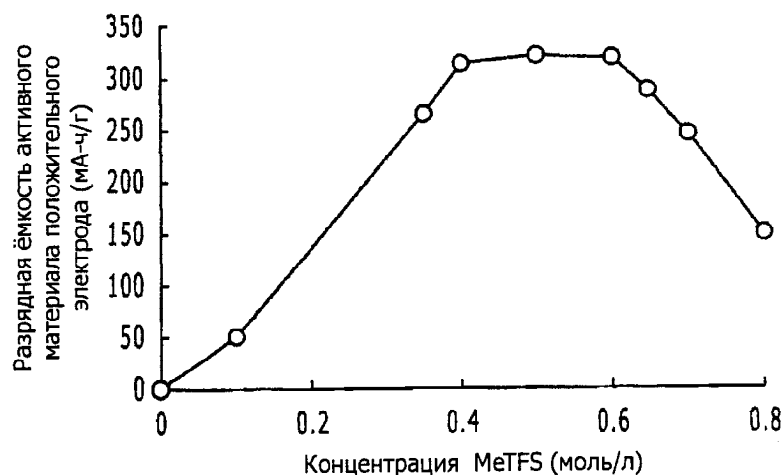
* : моль/л

Фиг. 2

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация TBABF ₄ (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
сравнительный пример 2-1	0.50	0.00	0.75	0.25	60	1.00	0.0
пример 2-1		0.10					51.4
пример 2-2		0.35					265.3
пример 2-3		0.40					314.1
пример 1		0.50					320.5
пример 2-4		0.60					320.0
пример 2-5		0.65					287.0
пример 2-6		0.70					246.8
пример 2-7		0.80					151.3

(B)

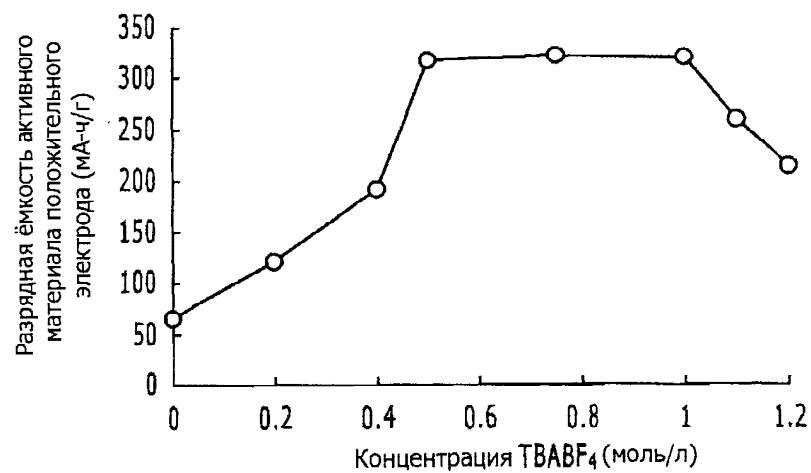


Фиг. 3

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация TBABF ₄ (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Сравнительный пример 3-1	0.50	0.50	0.00	0.25	60	1.00	63.8
пример 3-1			0.20				119.1
пример 3-2			0.40				190.5
пример 3-3			0.50				315.9
пример 1			0.75				320.5
пример 3-4			1.00				318.6
пример 3-5			1.10				256.6
пример 3-6			1.20				211.4

(B)

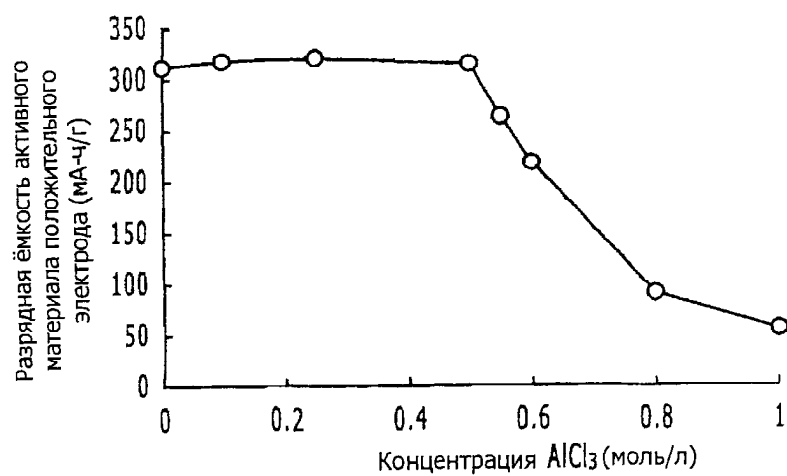


Фиг. 4

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация TBABF ₄ (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Пример 4-1	0.50	0.50	0.75	0.00	60	1.00	310.4
Пример 4-2				0.10			318.0
Пример 1				0.25			320.5
Пример 4-3				0.50			315.0
Пример 4-4				0.55			265.2
Пример 4-5				0.60			219.0
Пример 4-6				0.80			91.2
Пример 4-7				1.00			54.9

(B)

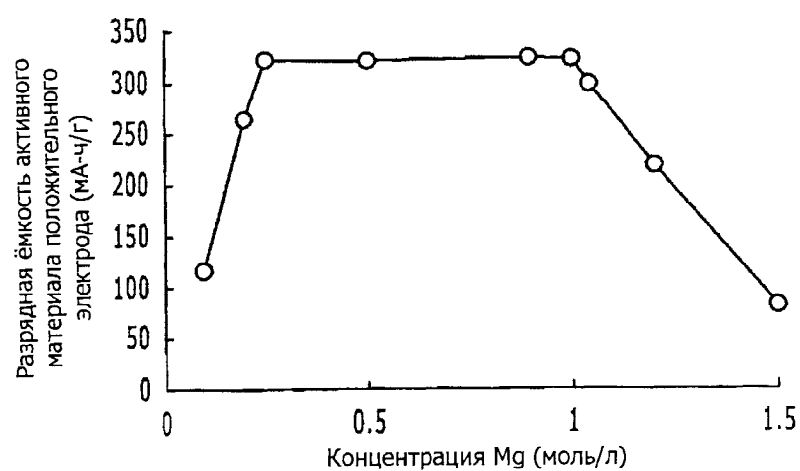


Фиг. 5

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация TBABF ₄ (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Пример 5-1	0.10	0.10	0.20	0.10	60	0.20	115.4
Пример 5-2	0.20	0.20	0.40	0.20		0.40	262.0
Пример 5-3	0.25	0.25	0.50	0.25		0.50	318.7
Пример 5-4	0.50	0.50	1.00	0.50		1.00	319.4
Пример 5-5	0.90	0.90	1.80	0.90		1.80	320.5
Пример 5-6	1.00	1.00	2.00	1.00		2.00	320.1
Пример 5-7	1.05	1.05	2.10	1.05		2.10	295.4
Пример 5-8	1.20	1.20	2.40	1.20		2.40	218.2
Пример 5-9	1.50	1.50	3.00	1.50		3.00	82.1

(B)

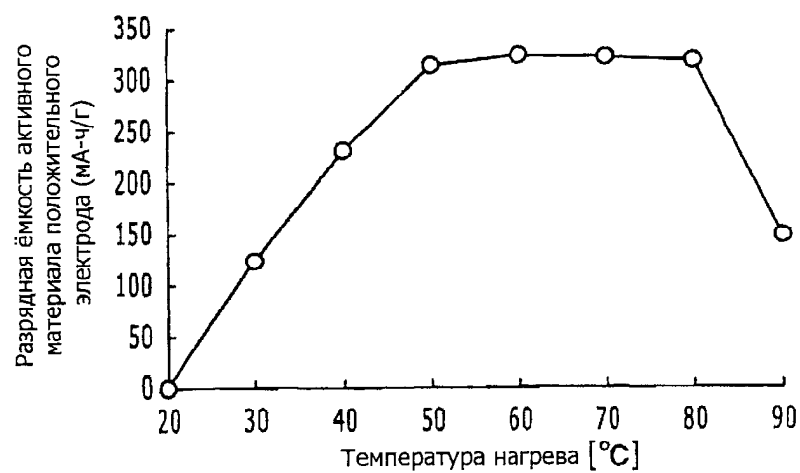


Фиг. 6

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация TBABF ₄ (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Пример 6-1	0.50	0.50	0.75	0.25	20	1.00	0.0
Пример 6-2					30		122.8
Пример 6-3					40		228.6
Пример 6-4					50		310.2
Пример 1					60		320.5
Пример 6-5					70		320.0
Пример 6-6					80		316.7
Пример 6-7					90		146.3

(B)

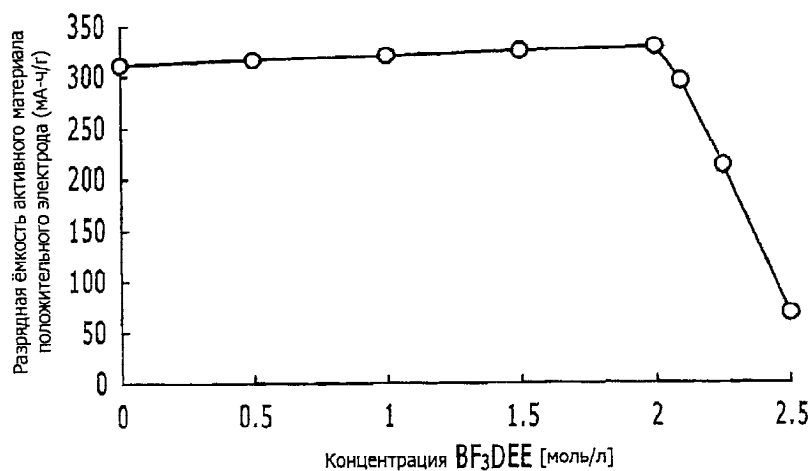


Фиг. 7

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg	Концентрация MeTFS	Концентрация TBABF ₄	Концентрация AlCl ₃	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 7-1	0.50	0.50	0.75	0.25	60	0.00	310.8
Пример 7-2						0.50	315.4
Пример 1						1.00	320.5
Пример 7-3						1.50	324.6
Пример 7-4						2.00	330.0
Пример 7-5						2.10	294.7
Пример 7-6						2.25	212.1
Пример 7-7						2.50	67.0

(B)



Фиг. 8

Аккумулятор	RTFS	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 1	CH ₃ CF ₃ SO ₃	320.5
Пример 8	C ₂ H ₅ CF ₃ SO ₃	316.8

Фиг. 9

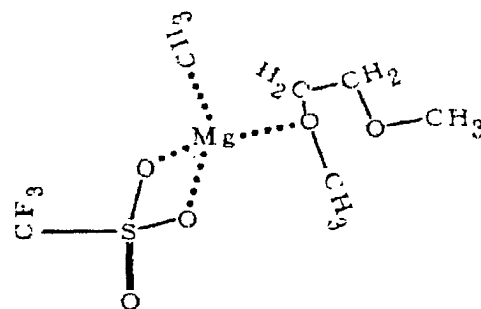
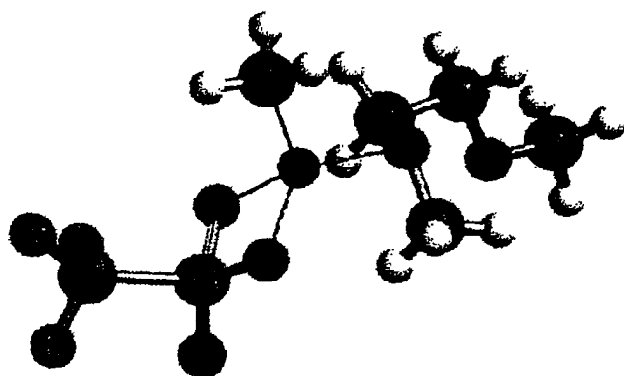
Аккумулятор	Соль четверичного аммония	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 1	BF ₄ N(C ₄ H ₉) ₄	320.5
Пример 9-1	CF ₃ SO ₃ N(C ₄ H ₉) ₄	320.1
Пример 9-2	CF ₃ SO ₃ N(C ₄ H ₉) ₃ CH ₃	313.2
Пример 9-3	CF ₃ SO ₃ N(C ₂ H ₅) ₃ CH ₃	321.0
Пример 9-4	BF ₄ N(C ₄ H ₉) ₃ CH ₃	314.8
Пример 9-5	BF ₄ N(C ₂ H ₅) ₃ CH ₃	324.6
Пример 9-6	(SO ₂ CF ₃) ₂ N-N(C ₄ H ₉) ₄	322.6
Пример 9-7	(SO ₂ CF ₃) ₂ N-N(C ₄ H ₉) ₄ CH ₃	318.7
Пример 9-8	(SO ₂ CF ₃) ₂ N-N(C ₂ H ₅) ₃ CH ₃	325.4

Фиг. 10

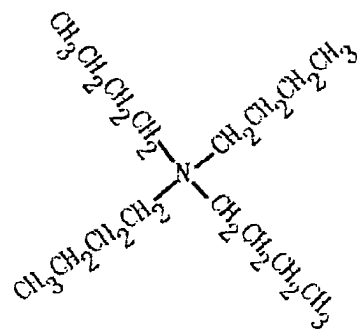
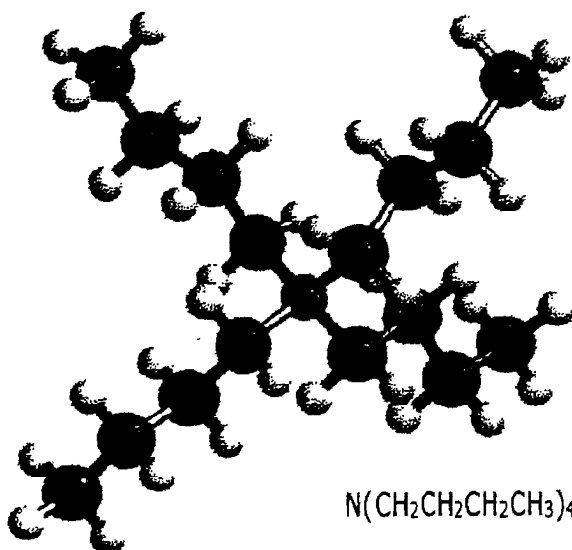
Аккумулятор	Комплексная соль трехфтористого бора с простым эфиром	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 1	$\text{BF}_3((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$	320.5
Пример 10-1	$\text{BF}_3((\text{CH}_3)_2\text{O})$	321.8
Пример 10-2	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)$	325.4
Пример 10-3	$\text{BF}_3((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O})$	320.2
Пример 10-4	$\text{BF}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	326.8

Фиг. 1 1

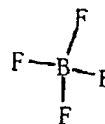
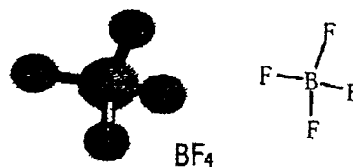
(A) [MgMe.TFS] DME



(B) [TBA]⁺: [N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄]⁺
ион тетрабутиламмония

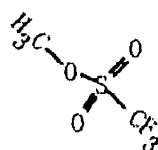
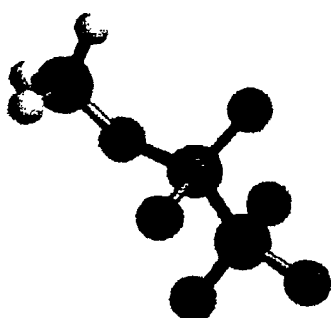


(C) [BF₄]⁻:
ион тетрафторборной кислоты

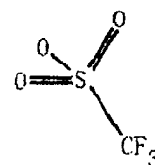
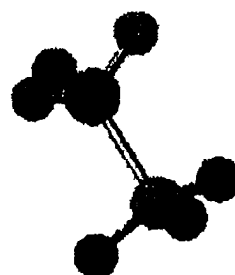


(D) DME: CH₃OCH₂CH₂OCH₃
1,2-диметоксиэтан

(E) Me TFS: CF₃SO₃CH₃
метилтрифторметан-сульфонат



(F) [TFS]⁺: [CF₃SO₃]
ион трифторметан-сульфоната



CF_3SO_3

Фиг. 1 2

Аккумулятор	Концентрация Mg (*)	Концентрация MeTFS (*)	Концентрация EMITFSI (*)	Концентрация AlCl ₃ (*)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (*)	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 11	0.50	0.50	0.75	0.25	60	1.00	321.5
Сравнительный пример 8	0.50	0.50	0.75				310.0
Сравнительный пример 9	0.50	0.50		0.25			12.3
Сравнительный пример 10	0.50	0.50				1.00	0.0
Сравнительный пример 11	0.50	0.50	0.75	0.25			314.0
Сравнительный пример 12	0.50	0.50	0.75			1.00	320.4
Сравнительный пример 13	0.50	0.50		0.25		1.00	20.4
Сравнительный пример 14-1	0.25 моль/л раствора Mg[AlCl ₂ (C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)] ₂ в ТГФ						0.0
Сравнительный пример 14-2	0.25 моль/л раствора Mg[AlCl ₂ (C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)] ₂ в ТГФ						314.0

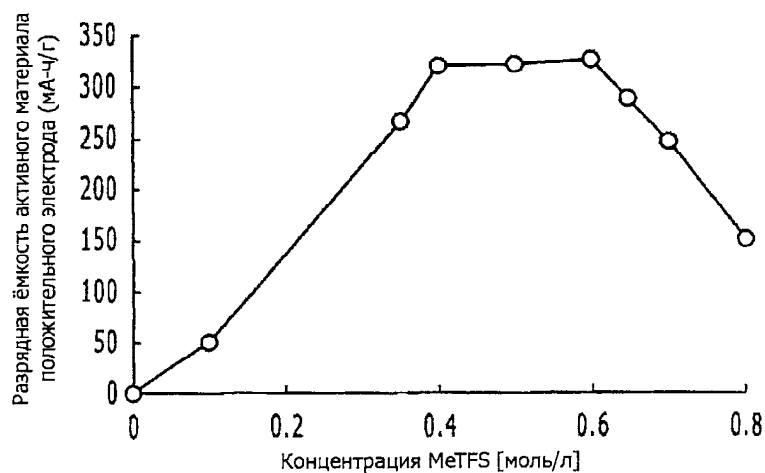
* : моль/л

Фиг. 1 3

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация EMITFSI (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Сравнительный пример 9-1	0.50	0.00	0.75	0.25	60	1.00	0.0
Пример 12-1		0.10					51.6
Пример 12-2		0.35					267.4
Пример 12-3		0.40					317.5
Пример 11		0.50					321.5
Пример 12-4		0.60					324.2
Пример 12-5		0.65					290.2
Пример 12-6		0.70					247.1
Пример 12-7		0.80					153.6

(B)

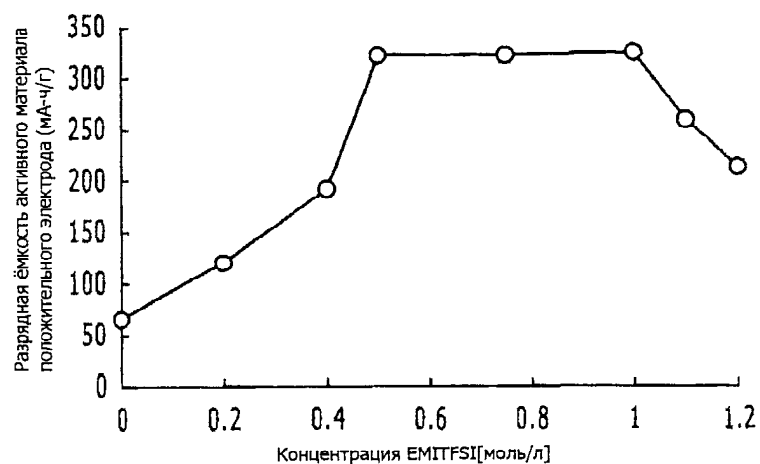


Фиг. 1 4

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация EMITFSI (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Сравнительный пример	10-1		0.00				65.0
Пример 13-1			0.20				122.3
Пример 13-2			0.40				191.5
Пример 13-3			0.50				320.3
Пример 11			0.75				321.5
Пример 13-4			1.00				322.9
Пример 13-5			1.10				256.9
Пример 13-6			1.20				211.6

(B)

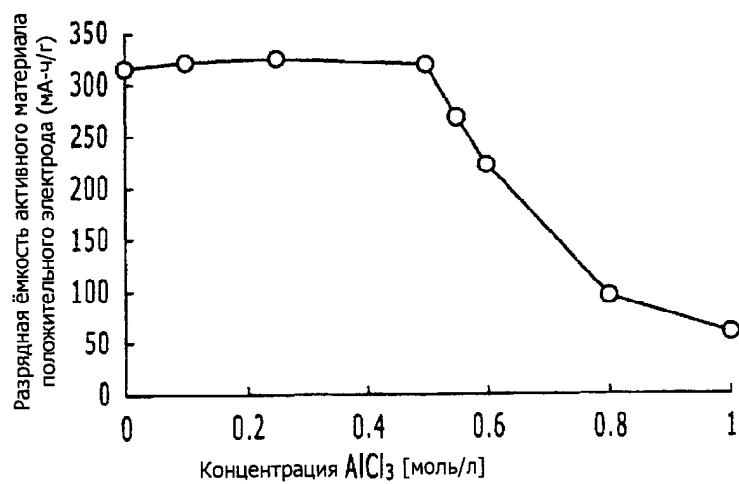


Фиг. 15

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация EMITFSI (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Сравнительный пример 14-1	0.50	0.50	0.75	0.00	60	1.00	312.5
Пример 14-2				0.10			319.3
Пример 11				0.25			321.5
Пример 14-3				0.50			319.2
Пример 14-4				0.55			266.6
Пример 14-5				0.60			223.2
Пример 14-6				0.80			94.2
Пример 14-7				1.00			59.0

(B)

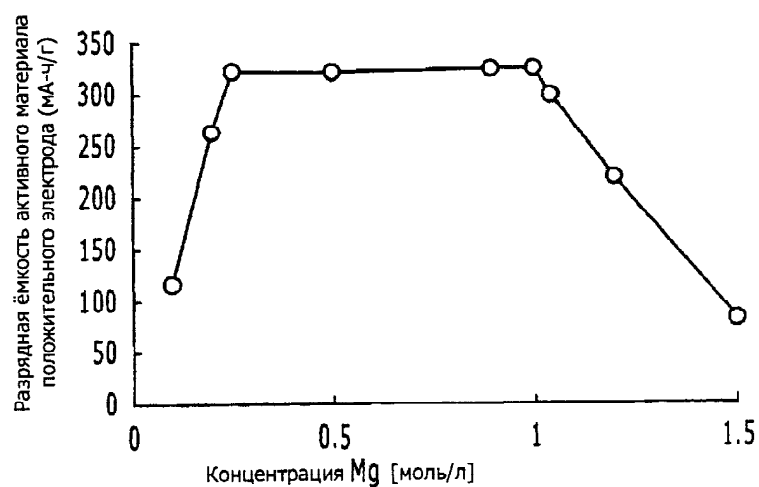


Фиг. 16

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация EMITFSI (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Пример 15-1	0.10	0.10	0.20	0.10	60	0.20	115.5
Пример 15-2	0.20	0.20	0.40	0.20		0.40	262.1
Пример 15-3	0.25	0.25	0.50	0.25		0.50	321.1
Пример 15-4	0.50	0.50	1.00	0.50		1.00	321.4
Пример 15-5	0.90	0.90	1.80	0.90		1.80	324.8
Пример 15-6	1.00	1.00	2.00	1.00		2.00	324.1
Пример 15-7	1.05	1.05	2.10	1.05		2.10	295.5
Пример 15-8	1.20	1.20	2.40	1.20		2.40	220.2
Пример 15-9	1.50	1.50	3.00	1.50		3.00	83.2

(B)

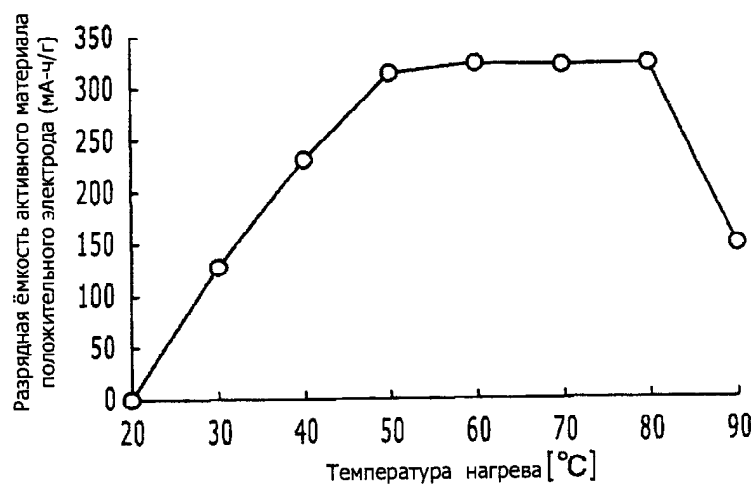


Фиг. 17

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация EMITFSI (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА·ч/г)
Пример 16-1	0.50	0.50	0.75	0.25	20	1.00	0.0
Пример 16-2					30		127.1
Пример 16-3					40		229.8
Пример 16-4					50		310.4
Пример 11					60		321.5
Пример 16-5					70		320.2
Пример 16-6					80		320.9
Пример 16-7					90		146.5

(B)

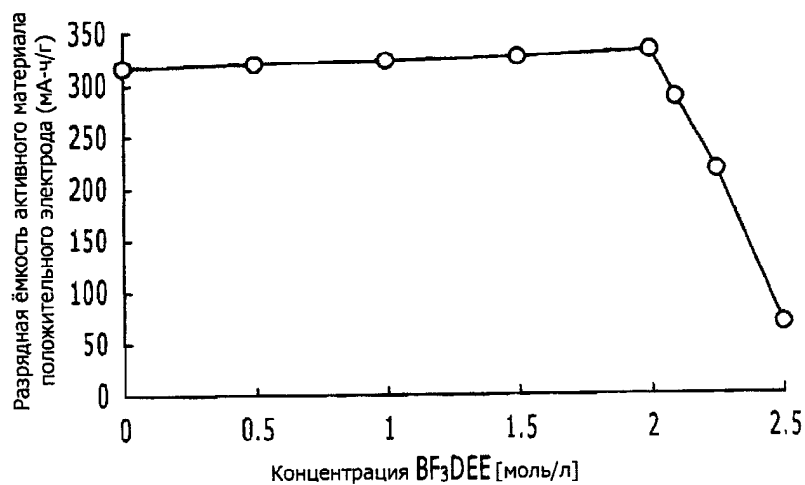


Фиг. 18

(A)

Аккумулятор	Концентрация Mg (моль/л)	Концентрация MeTFS (моль/л)	Концентрация EMITFSI (моль/л)	Концентрация AlCl ₃ (моль/л)	Температура нагрева (°C)	Концентрация BF ₃ DEE (моль/л)	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 17-1	0.50	0.50	0.75	0.25	60	0.00	315.0
Пример 17-2						0.50	318.5
Пример 11						1.00	321.5
Пример 17-3						1.50	326.8
Пример 17-4						2.00	333.0
Пример 17-5						2.10	286.0
Пример 17-6						2.25	215.4
Пример 17-7						2.50	67.3

(B)



Фиг. 19

BATTERY	RTFS	DISCHARGE CAPACITY (mAh/g)
EXAMPLE 11	CH ₃ CF ₃ SO ₃	321.5
EXAMPLE 18	C ₂ H ₅ CF ₃ SO ₃	318.4

Фиг. 20

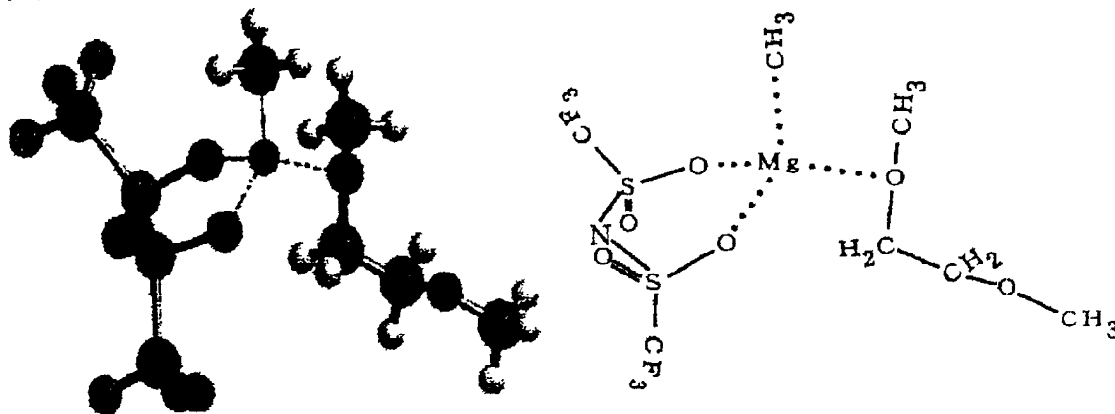
Аккумулятор		Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 11	[C ₂ H ₅ (C ₃ H ₃ N ₂)CH ₃](SO ₂ CF ₃) ₂ N	321.5
Пример 19-1	[(C ₃ H ₃ N ₂)(CH ₃) ₂]BF ₄	320.4
Пример 19-2	[C ₂ H ₅ (C ₃ H ₃ N ₂)CH ₃]BF ₄	314.5
Пример 19-3	[C ₄ H ₉ (C ₃ H ₃ N ₂)CH ₃]BF ₄	321.7
Пример 19-4	[(C ₃ H ₃ N ₂)(CH ₃) ₂](SO ₂ CF ₃) ₂ N	315.1
Пример 19-5	[C ₄ H ₉ (C ₃ H ₃ N ₂)CH ₃](SO ₂ CF ₃) ₂ N	320.6

Фиг. 21

Аккумулятор	Соль 1, 3-алкилметилимидазолия	Разрядная ёмкость (мА-ч/г)
Пример 11	$\text{BF}_3((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$	321.5
Пример 20-1	$\text{BF}_3((\text{CH}_3)_2\text{O})$	321.8
Пример 20-2	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)$	326.3
Пример 20-3	$\text{BF}_3((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O})$	322.9
Пример 20-4	$\text{BF}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	325.2

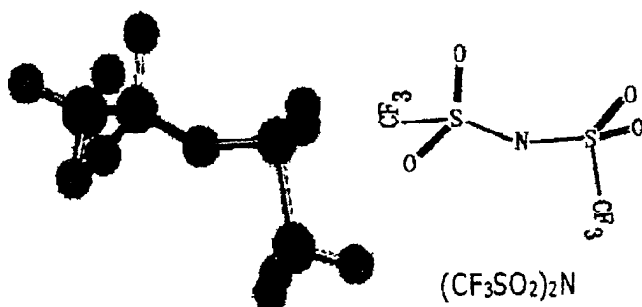
Фиг. 2 2

(A) [MgMe TFSI (DME)]



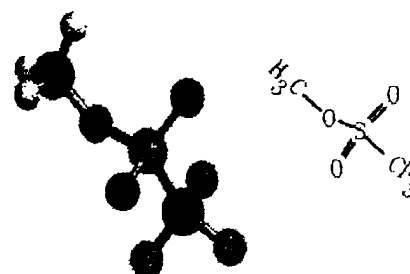
(B) [TFSI]⁻: [(CF₃SO₂)₂N]⁻

ион бис(трифторметансульфонил)имида



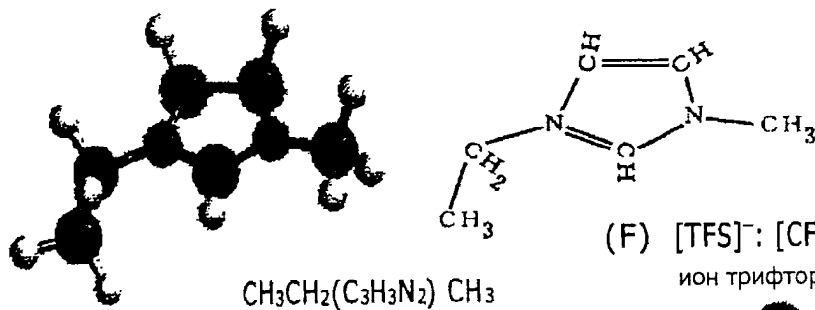
(E) Me TFS: CF₃SO₃CH₃

метилтрифторметансульфокислота



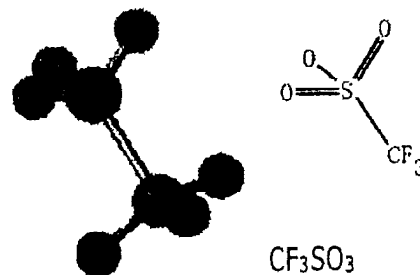
(C) [EMI]⁺: [CH₃CH₂(C₃H₃N₂)CH₃]⁺

ион 1-этил-3-метилимидазолия



(F) [TFS]⁻: [CF₃SO₃]⁻

ион трифторметансульфокислоты



(D) DME: CH₃OCH₂CH₂OCH₃

1,2-диметоксиэтан

Фиг. 2 3

(A)

		Состав по массе (%)				Массовое отношение x100		Разрядная ёмкость CF (мА-ч/г)
		CF	Cu	C	PFV	Cu/CF	C/CF	
Сравнительный пример	15	85.45	0.00	8.55	6	0.0	10.0	118.0
Пример 21-1		84.68	0.85	8.47		1.0		118.5
Пример 21-2		83.93	1.68	8.39		2.0		120.1
Пример 21-3		83.55	2.09	8.36		2.5		121.5
Пример 21-4		83.19	2.50	8.31		3.0		154.8
Пример 21-5		81.74	4.09	8.17		5.0		347.8
Пример 21-6		80.34	5.62	8.04		7.0		502.9
Пример 21-7		78.99	7.11	7.90		9.0		641.9
Пример 21-8		77.69	8.55	7.76		11.0		736.5
Пример 21-9		76.42	9.93	7.65		13.0		802.3
Пример 21-10		75.50	10.95	7.55		14.5		841.2
Пример 21-11		75.20	11.28	7.52		15.0		850.0
Пример 21-12		74.90	11.61	7.49		15.5		850.1
Пример 21-13		72.31	14.46	7.23		20.0		850.0

CF : фторированный графит

PFV : поливинилиденфторид

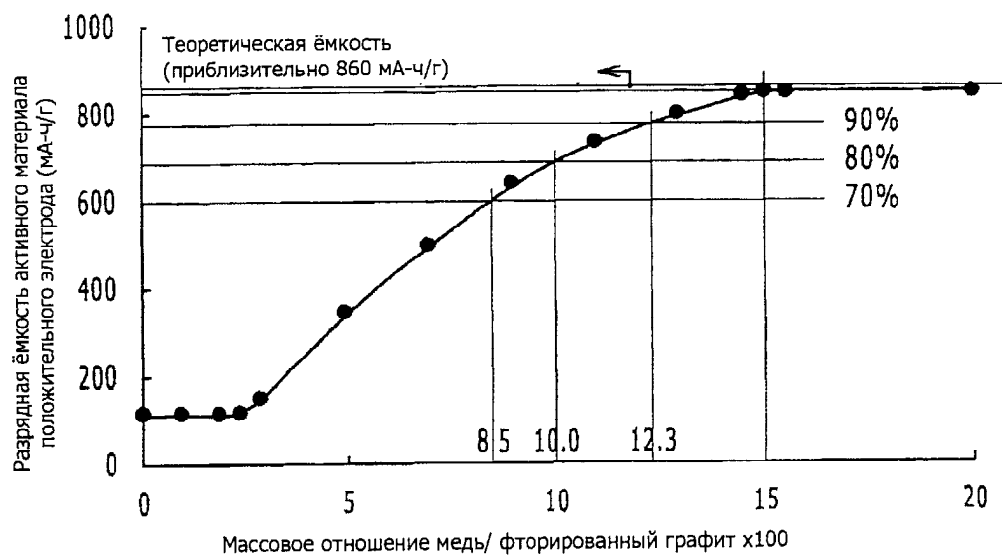
Cu : медь

Cu/CF : медь/ фторированный графит

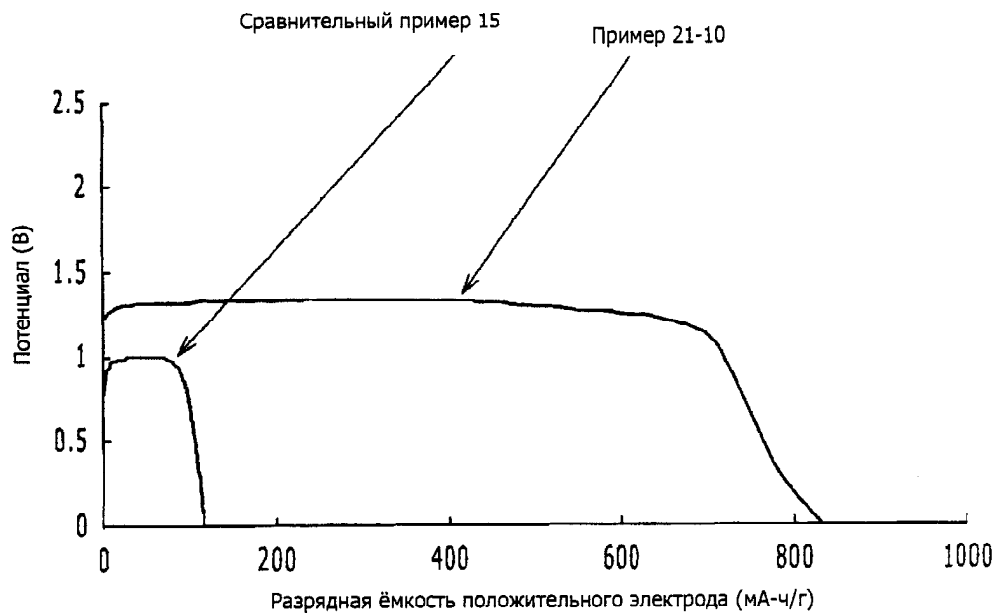
C : графит

C/CF : графит/ фторированный графит

(B)



Фиг. 2 4



Фиг. 2 5

	Разрядная ёмкость фторированного графита (мА·ч/г)
Сравнительный пример 15	118.0
Пример 22	823.8

Фиг. 2 6

	Разрядная ёмкость фторированного графита (мА·ч/г)
Сравнительный пример 15	118.0
Пример 23	802.4

Фиг. 2 7