

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-119307

(P2016-119307A)

(43) 公開日 平成28年6月30日 (2016. 6. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 2 9
HO 1 M 10/054 (2010. 01)	HO 1 M 10/054	5 H O 3 2
HO 1 M 10/058 (2010. 01)	HO 1 M 10/058	5 H O 5 0
HO 1 M 4/46 (2006. 01)	HO 1 M 4/46	
HO 1 M 12/08 (2006. 01)	HO 1 M 12/08	K
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-249514 (P2015-249514)
 (22) 出願日 平成27年12月22日 (2015. 12. 22)
 (31) 優先権主張番号 14/581, 768
 (32) 優先日 平成26年12月23日 (2014. 12. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 507342261
 トヨタ モーター エンジニアリング ア
 ンド マニュファクチャリング ノース
 アメリカ, インコーポレイティド
 アメリカ合衆国, ケンタッキー 4101
 8, アーランガー, アトランティック ア
 ベニュー 25
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイスおよびこれを準備するための処理

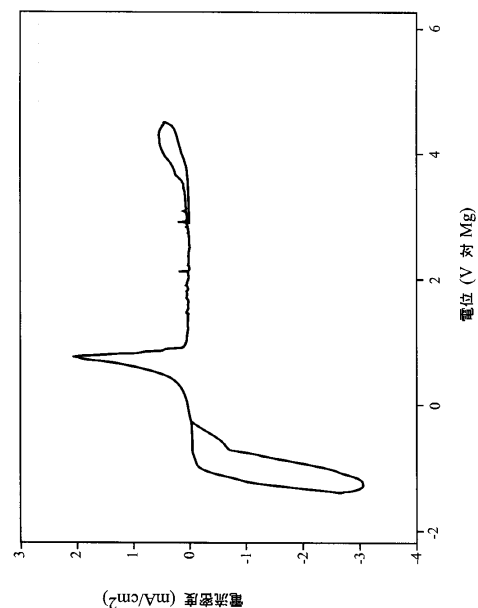
(57) 【要約】

【課題】カルボラニルマグネシウム電解質を有する電気化学デバイス、およびこれらの電気化学デバイスを形成するための処理を提供する。

【解決手段】官能化カルボラニルマグネシウム電解質を有する電気化学デバイスが提供される。具体的には、開示は、マグネシウムアノードと、カソードと、非貴金属からなる電流コレクターと、官能化カルボラニルマグネシウム電解質とを有する電気化学デバイスに関する。官能化カルボラニル電解質は、少なくとも1つのハロゲン化物、またはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、もしくはその一部もしくは全体にフッ素が添加された類似体を用いて官能化されたカルボラニルアニオンを含む。電解質と接触させると、非貴金属カソード電流コレクターは、非常に高い対マグネシウム基準の酸素安定性 > 3 . 0 V を有する。電気化学デバイスを作るための処理が加えて提供される。

【選択図】 図 1

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学デバイスであって、

マグネシウムを含むアノードと、

カソードと、

前記アノードおよび前記カソードに接触する電解質とを備え、前記電解質は、

式 I : $\text{Mg}(\text{CB}_i\text{H}_{[(i+1)-j-k]}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、

式 I I : $\text{Mg}(\text{C}_2\text{B}_{(i-1)}\text{H}_{(i-j-k)}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、または

上記のうちの少なくとも 2 つの官能化カルボラニルマグネシウム塩の組み合わせを含み、ここで i は 5 から 11 を含む範囲内の整数であり、 j は 0 から i を含む範囲内の整数であり、 k は 0 および i を含むこれらの間の整数であり、各 X は、他の X とは互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、各 R は、他の R とは互いに独立して、アルキル、アリール、アルコキシル、アリールオキシ、その一部もしくは全体にフッ素が添加された類似体、または上記の機能を組み合わせた部分である、電気化学デバイス。

10

【請求項 2】

前記電解質は式 I に係る式を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩を含む、請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 3】

式 I および I I のうちのいずれかの官能化カルボラニルマグネシウム塩のアニオンは、正二十面体クロソカルボラニルアニオンである、請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

20

【請求項 4】

前記官能化カルボラニルマグネシウム塩は、ハロゲン化マグネシウムに官能化カルボラニル銀塩を接触させることにより得られる、請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 5】

前記電解質は 3 . 0 V よりも高い電位において安定する、請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 6】

前記カソードは有機カソード材料を含む、請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 7】

電気化学デバイスを準備するための処理であって、

アノードおよびカソードを電解質に接触させるステップを備え、電解質は、

式 I : $\text{Mg}(\text{CB}_i\text{H}_{[(i+1)-j-k]}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、

式 I I : $\text{Mg}(\text{C}_2\text{B}_{(i-1)}\text{H}_{(i-j-k)}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、または

上記のうちの少なくとも 2 つの官能化カルボラニルマグネシウム塩の組み合わせを含み、ここで i は 5 から 11 を含む範囲内の整数であり、 j は 0 から i を含む範囲内の整数であり、 k は 0 および i を含むこれらの間の整数であり、各 X は、他の X とは互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、各 R は、他の R とは互いに独立して、アルキル、アリール、アルコキシル、アリールオキシ、その一部もしくは全体にフッ素が添加された類似体、または上記の機能を組み合わせた部分である、処理。

40

【請求項 8】

前記電解質は式 I に係る式を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩を含む、請求項 7 に記載の処理。

【請求項 9】

前記官能化カルボラニルマグネシウム塩は正二十面体クロソカルボラニルアニオンを含む、請求項 7 に記載の処理。

【請求項 10】

前記官能化カルボラニルマグネシウム塩は、ハロゲン化マグネシウムに官能化カルボラニル銀塩を接触させることにより得られる、請求項 7 に記載の処理。

50

【請求項 11】

前記電解質は、前記電解質は 3.0 V よりも高い電位において安定する、請求項 7 に記載の処理。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

背景

本開示は、その一部が官能化カルボラニルマグネシウム電解質を有する電気化学デバイスに関する。また、本開示は、このような電解セルを作るための方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

マグネシウム電池は、その容量が高いこと、樹枝状結晶の形成が無いこと、およびマグネシウムが比較的低価格であることから、リチウム電池に代わるものとして大きな注目を集めている。しかしながら、マグネシウム電池のための好適な電解質の発見および開発は、困難であることが証明されている。従来の無機マグネシウム塩は、その電気化学還元時においてマグネシウム電極にイオン遮断層を形成する傾向があることから、典型的に可逆的なマグネシウム析出に対して非互換的であることが分かった。他方、たとえばグリニャール (Grignard) 試薬から抽出される有機マグネシウム塩は、恐らく塩化物共アニオンの存在によって特に非希少カソードに対して腐食性が高いことが分かった。

20

【0003】

以前の研究では、マグネシウム電極およびマグネシウム電池におけるその使について $MgB_{12}H_{12}$ などのマグネシウムホウ素クラスターの電気化学的互換性および非腐食性を示してきた。クロソホウ酸塩含有電解質と比してマグネシウムセルにおける同等の電気化学的互換性および非腐食性を有しながらも、カルボラニル電解質は、エーテル系溶媒におけるクロソホウ酸塩クラスターに対するカルボラニルクラスターの本質的に優れた可溶性の恩恵を受ける。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

電解密度を最大化するためには、好適な溶媒におけるさらに高い可溶性を有する、マグネシウム電池に使用するための電解質塩を開発することが有利となり得る。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

概要

さまざまな非限定的な実施形態においては、カルボラニルマグネシウム電解質を有する電気化学デバイス、およびこれらの電気化学デバイスを形成するための処理が開示される。

【0006】

電気化学デバイスは、マグネシウム含有アノード、カソード、および電解質を有して提供される。電解質は、式 I : $Mg(CB_iH_{[(i+1)-j-k]}X_jR_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、式 II : $Mg(C_2B_{(i-1)}H_{(i-j-k)}X_jR_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、または上記のうちの少なくとも 2 つの官能化カルボラニルマグネシウム塩の組み合わせを含み、ここで i は 5 から 11 を含む範囲内の整数であり、 j は 0 から i を含む範囲内の整数であり、 k は 0 および i を含むこれらの間の整数であり、各 X は、他の X とは互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、各 R は、他の R とは互いに独立して、アルキル、アリール、アルコキシル、アリーロキシ、その一部もしくは全体にフッ素が添加された類似体、または上記の機能を組み合わせた部分である。

40

【0007】

さらに他の実施形態において、本願明細書においては、電気化学デバイスを準備するための処理が提供される。処理は、マグネシウム含有アノードとカソードとを外部導電構造

50

を介して接続するステップを含む。また、処理は、電解質を用いてアノードとカソードとを接触させるステップを含む。電解質は、式 I : $\text{Mg}(\text{CB}_i\text{H}_{[(i+1)-j-k]}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、式 I I : $\text{Mg}(\text{C}_2\text{B}_{(i-1)}\text{H}_{(i-j-k)}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、または上記のうちの少なくとも 2 つの官能化カルボラニルマグネシウム塩の組み合わせを含み、ここで i は 5 から 11 を含む範囲内の整数であり、 j は 0 から i を含む範囲内の整数であり、 k は 0 および i を含むこれらの間の整数であり、各 X は、他の X とは互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、各 R は、他の R とは互いに独立して、アルキル、アリール、アルコキシル、アリールオキシ、その一部もしくは全体にフッ素が添加された類似体、または上記の機能を組み合わせた部分である。

10

【0008】

官能化カルボラニルマグネシウム電解質を有する電気化学デバイス、およびこれを作るための処理のこれらのおよび他の特徴は、以下の詳細な説明を例示的であって限定的でない図面および例示と合わせて読むことによって明らかとなる。

【0009】

官能化カルボラニルマグネシウム電解質を有する処理および装置についてのより良好な理解のために、本願明細書において論じられる特定の変形および例に関しては、添付の図面が参照される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

20

【図 1】 5 mV / s の走査速度でのテトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）における 0.2 M の $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{CH}_3))_2$ に接触させたプラチナ（Pt）作用電極のサイクリックボルタモグラムを示す図である。

【図 2】 5 mV / s の走査速度でのテトラグライムにおける 0.1 M の $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ に接触させた Pt 作用電極のサイクリックボルタモグラムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

詳細な説明

本開示は、官能化カルボラニルマグネシウム塩を含む電解質を有する電気化学デバイスを提供する。ここに記載される結果は、非官能化カルボラニルマグネシウム含有電解質について以前に示された態様のカソード電流コレクターにおいて比較的非腐食性であって酸化が安定していながら、本官能化カルボラニルマグネシウム塩がマグネシウムアノードにおける可逆的マグネシウム析出を仲介することが可能であることを示す。本電解質は、1 つ以上のアルキルもしくは他の実質的に無極性の部分を伴うカルボラニルアニオン上で官能化され、エーテル触媒における電解質の可溶性が高められる。

30

【0012】

したがって、官能化カルボラニルマグネシウム塩は、ステンレス鋼などの非貴金属からなるカソード電流コレクターを有するマグネシウム電池における電解質としての使用に特に有利であり得る。本開示における官能化カルボラニルマグネシウム塩は、マグネシウムアノードにおける可逆的および繰り返されるマグネシウム析出に対する電気化学的互換性、カソード電流コレクターにおける腐食性の欠如、およびエネルギー密度を高めるための高い可溶性の特徴を組み合わせる。

40

【0013】

このため、本願明細書においては、アノードと、カソードと、アノードおよびカソードに接触した電解質とを含む電気化学デバイスが提供される。概して、電解質は、化学量単位ごとに、少なくとも 1 つのマグネシウムカチオン (Mg^{2+}) と少なくとも 1 つの官能化カルボラニルアニオンとを有する塩を含有する。一部の例において、電解質は、式 I : $\text{Mg}(\text{CB}_i\text{H}_{[(i+1)-j-k]}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、式 I I : $\text{Mg}(\text{C}_2\text{B}_{(i-1)}\text{H}_{(i-j-k)}\text{X}_j\text{R}_k)_2$ を有する官能化カルボラニルマグネシウム塩、または上記のうちの少なくとも 2 つの官能化カルボラニルマグネシウム塩の組み合わせを含み、ここで i は 5

50

から 11 を含む範囲内の整数であり、 j は 0 から i を含む範囲内の整数であり、 k は 0 および i を含むこれらの間の整数であり、各 X は、他の X とは互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、各 R は、他の R とは互いに独立して、アルキル、アリール、アルコキシル、アリーロキシ、その一部もしくは全体にフッ素が添加された類似体、または上記の機能を組み合わせた部分である。多くの実施において、 j および k のうちの少なくとも一方は、1 以上である。一部の実施において、 k は 1 以上である。

【0014】

一部の実施において、電気化学デバイスは、式 I に係る官能化カルボラニルマグネシウム塩を含有し、式 II に係る他の官能化カルボラニル塩を有する、もしくは有さない、電解質を含む。

10

【0015】

本願明細書において使用される「アルキル」の用語は、一部もしくは全体にフッ素が選択的に添加され得る 1 個から 18 個の炭素 ($C_1 \sim C_{18}$) を有する分岐もしくは直鎖アルキル基を言う。本願明細書において使用される「アリール」の用語は、フェニルもしくはナフチルなど、6 個から 14 個の炭素 ($C_6 \sim C_{14}$) を有する芳香族炭化水素基を言う。アリールは、一部もしくは全体にフッ素が選択的に添加され得る。本願明細書において使用される「アルコキシル」の用語は、式 $-OR_{alk}$ を有し、 R_{alk} が上で定義されたアルキルである基を言う。アルコキシル基は、一部もしくは全体にフッ素が選択的に添加され得る。本願明細書において使用される「アリーロキシ」の用語は、式 $-OR_{aryl}$ を有し、 R_{aryl} が上で定義されたアリール基である基を言う。アリーロキシ基は、一部もしくは全体にフッ素が選択的に添加され得る。

20

【0016】

概して、上で $[(CB_iH_{(i+1)-j-k}X_jR_k)]^-$ または $[C_2B_{(i-1)}H_{(i-j-k)}X_jR_k]^-$ として示される官能化カルボラニルアニオンは、クロソカルボラン (closo-carborane) の官能化アニオンである。一部の例においては、正二十面体クロソカルボランの官能化アニオンであり、 H 、 X 、および R 基を除く炭素およびホウ素原子の累積数は 12 である。

【0017】

官能化カルボラニルマグネシウム塩が式 I に係る塩である開示された電気化学デバイスの一部の実施において、 R は、カルボラニルアニオンの炭素に共有結合により付着し得る。官能化カルボラニルマグネシウム塩が式 I に係る塩である一部の実施において、 R はアルキルであり得る。一部のこのような実施において、 R はメチルもしくはヘキシルであり得る。

30

【0018】

本願明細書において記載される電気化学デバイスに用いられる官能化カルボラニルマグネシウム塩は、関連付けられた電気化学デバイスの正常運転条件下においてエーテル系溶媒に溶解可能もしくは一部溶解可能な材料である。好適なエーテル系溶媒は、テトラヒドロフラン (THF)、1, 2 - ジメトキシエタン (グリム)、ビス (2 - メトキシエチル) エーテル (ジグリム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル (トリグリム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (テトラグリム)、または用いられる官能化カルボラニルマグネシウム電解質を溶解することが可能であって電気化学デバイスの構成および要件に対して好適な他のエーテル系溶媒を含み得るが、これらに限定されない。特定の実施形態において、官能化カルボラニルマグネシウム電解質は、25 および大気圧において少なくとも 0.01 M である上記の溶媒において可溶性を有する。典型的に、本開示の官能化カルボラニルマグネシウム塩は、 X もしくは R の任意の官能基を欠いた同様のカルボラニルマグネシウム塩よりも所与のエーテル系溶媒において高い可溶性を有する。

40

【0019】

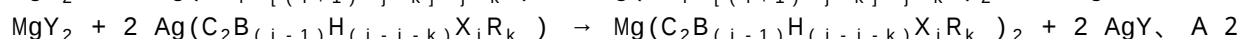
一部の実施において、官能化カルボラニルマグネシウム塩は、官能化カルボラニル銀前駆物質とハロゲン化マグネシウムとの間の塩メタセシス反応によって得られ得る。たとえば、臭化マグネシウムなど、ハロゲン化マグネシウムの溶液は、 $Ag(CB_{11}H_{11}(CH_3))$ などの

50

官能化カルボラニル銀塩の溶液に加えられ得る。官能化カルボラニル銀前駆物質は、公開された方法により、完全に溶解物が乾燥した状態で準備され得る。典型的に、ハロゲン化マグネシウムおよび官能化カルボラニル銀反応物の両方は、THFなどのエーテル系溶媒内に存在し得る。ハロゲン化マグネシウムと官能化カルボラニル銀塩との反応から得られる固形物は、濾過によって濾液から分離され得る。一部の場合において、集められた固体は、ハロゲン化銀のみからなり得て、官能化カルボラニルマグネシウム塩は、溶媒を濾液から取り除くことによって得られ得る。一部の例において、集められた固体は、ハロゲン化銀に加え、官能化カルボラニルマグネシウム塩を含有する。官能化カルボラニルマグネシウム塩は、テトラグライムなどのアルキル化グリコールを用いた抽出によって精製され得る。塩メタセシス反応は、概して、反応A1およびA2によって進められる。

10

【0020】



ここで、X、R、i、j、およびkは、上で定義した通りであり、YはXとは独立したフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素である。なお、本発明の官能化カルボラニルマグネシウム塩は、反応A1およびA2に示されるタイプの塩メタセシス反応を使用して幅広いさまざまな官能化カルボラニル金属前駆物質塩から抽出され得て、これらの反応は銀塩を前駆物質として使用することに限定されないことが理解される。たとえば、例1に示されるタイプの官能化カルボラニルセシウム塩は、塩メタセシスを介した対応する官能化カルボラニルマグネシウム塩の製造に好適な前駆物質である。

20

【0021】

本願明細書において提供される官能化カルボラニルマグネシウム塩を含む電解質は、開示される電気化学デバイスにおける電位に置かれると、3.0V（対Mg基準）を超える高い酸化安定性を示す。一部の例において、電解質の酸化安定性は、対Mgで3.5Vを超える。

【0022】

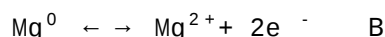
例において、テトラグライムにおける $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{CH}_3))_2$ は、図1に示されるように、マグネシウム参照電極に対して測定されたプラチナディスクカソード上で約3.5Vの対Mgの酸化安定性を有する。図1を図2と比較すると、官能化カルボラニルマグネシウム塩を含有する電解質は、同様に構成されたセルにおける類似の非官能化カルボラニルマグネシウム塩 $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ を含有する電解質のものと同様の電流密度を支持する。加えて、官能化カルボラニルマグネシウム塩を含有する電解質は、類似の非官能化カルボラニルマグネシウム塩を含有する電解質と比較して同様の酸化安定性を有する。官能化および非官能化カルボラニルマグネシウム塩は、各々がこの場合において対Mgで約3.5Vに至る電位において酸化が安定している。

30

【0023】

官能化カルボラニルマグネシウム塩を含む電解質を有する電気化学デバイスは、多くの実施において、マグネシウム電池であり、反応Bに係る還元/酸化反応が起こる。

【0024】



40

多くの実施において、電気化学デバイスは、二次電池または二次電池のサブユニットである。このような実施においては、本願明細書において使用される「アノード」の用語は、デバイス放電時にマグネシウム酸化が起こる、およびデバイス充電時にマグネシウム還元が起こる電極を言うことが理解される。同様に、「カソード」の用語は、このような実施においては、デバイス放電時にカソード材料の還元が起こる、およびデバイス充電時にカソード材料の酸化が起こる電極を言うことが理解される。

【0025】

このような実施において、アノードは、デバイス放電時におけるマグネシウムの電気化学酸化に係る有効な任意の材料もしくは材料の組み合わせを含み得る。同様に、アノードは、デバイス充電事象時におけるマグネシウムカチオンの電気化学還元に関わる、お

50

よび還元されたマグネシウムを取り込むのに有効な任意の材料もしくは材料の組み合わせを含み得る。一部の実施において、アノードは、本質的に単体マグネシウムからなり得る（すなわち、形式電荷を有さないマグネシウム原子）、または単体マグネシウムの少なくとも1つの表面層を含み得る。他の実施において、アノードは、マグネシウム含有合金および/もしくは錫電極などの挿入タイプのマグネシウム電極を含み得て、セルが放電する程度にマグネシウムを複合的に含有する、または他の材料との合金を含み得る。

【0026】

カソードは、デバイス放電時にカソード材料の電気化学挿入に係るのに有効な任意の材料もしくは材料の組み合わせを含み得る。同様に、カソードは、デバイス放電事象時においてカソード材料の電気化学抽出に係るのに有効な任意の材料もしくは材料の組み合わせを含み得る。一部の變形例において、デバイス放電時にカソードにおいて挿入され、デバイス放電事象時にカソードから抽出されるカソード材料は、マグネシウムを含み得る。カソード材料の好適であって非排他的な例は、 $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{FeSiO}_4$ （可逆的 MgFeSiO_4 ）などのシェブレル相モリブデン組成物、 MnO_2 、 MgFePO_4 、硫黄、有機硫黄化合物、ポリ（2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニル-1-オキシ-4-ylメタクリレート）（PTMA）などの有機カソード材料、空気、または任意の他の好適な材料などを含み得る。

10

【0027】

電気化学デバイスは、加えて、アノードとカソードとの間の通電を可能とするように構成された少なくとも1つの外部導体を含み得る。簡易な実施において、少なくとも1つの外部導体は、一方の端がアノードに接続されて反対側の端部がカソードに接続されたワイヤーなどの単一導体であり得る。他の実施において、少なくとも1つの外部導体は、放電事象時に電気化学デバイスに電位を加えるように構成された給電装置、電気化学デバイスから電力を受けるよう位置決めされた他の電気デバイス、または両方とアノードおよびカソードを通電させる複数の導体を含み得る。

20

【0028】

本願明細書においては、電気化学デバイスを準備するための処理が提供される。処理は、官能化カルボラニルマグネシウム塩を含む電解質にアノードおよびカソードを接触させるステップを含む。アノード、カソード、および電解質のすべては、開示される電気化学デバイスに関連して上に記載されている。処理は、少なくとも1つの外部導体を介してアノードおよびカソードをとあ外に通電させる追加のステップを含み得る。少なくとも1つの外部導体は、設けられている時は、電気化学デバイスと関連して上述した通りである。

30

【0029】

本開示のさまざまな局面は、以下の例に関連してさらに例示される。なお、これらの例は、本開示の特定の実施形態を例示するために提供されるものであって、本開示の範囲を任意の特定の局面に限定するものと解釈すべきではないことが理解される。

【0030】

例1 セシウム1-ヘキシル-1-カルバ-クロソ-ドデカボラート、 $\text{Cs}[1\text{-ヘキシ-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ の合成

アルゴン下の乾燥THF（40 mL）中のCs（ $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ ）（1.38 g, 5 mmol）の溶液に対し、ヘキサン中のn-BuLi溶液（1.6 M、6.4 mL、10.24 mmol）が液滴により加えられ、-78においてかき混ぜられた。反応混合物は、-78で15分間にわたってかき混ぜられ、0に温められ、さらに1時間にわたってかき混ぜられた。得られた白色の懸濁液が沃化ヘキシル（1.9 mL、12.9 mmol）に対して0で加えられ、混合物は室温まで温められ、5時間にわたってかき混ぜられた。水がゆっくりと加えられ、溶媒が真空において取り除かれた。残留物は、 Et_2O （3×50 mL）を用いて抽出され、得られた溶液はCsClの20%水溶液（2×50 mL）を用いて洗浄された。結合CsClウォッシュは、 Et_2O （3×50 mL）を用いて抽出された。結合有機層は、 Cs_2CO_3 で乾燥され、蒸発により乾燥状態となった。残留物は温水から再結晶され、水およびペンタンを用いて洗浄され、120で真空状

40

50

態において乾燥され、白い個体として $Cs(1\text{-ヘキサ-CB}_{11}H_{11})$ が得られた。なお、図1の電気化学デバイスにおいて採用される官能化カルボラニルマグネシウム塩の前駆物質であるセシウム1-メチル-1-カルバ-クロソ-ドデカボラートの合成には、類似の手段が採用され得ることが理解される。上記のように、官能化カルボラニルセシウム塩は、塩メタセシスを介して対応する官能化カルボラニルマグネシウム塩を作成するのに好適な前駆物質である。

【0031】

例2 電気化学デバイスの準備およびその試験

M B r a u n グローブボックス内に配置された3電極B A S i 4ドラムシェルバイアルにおいて、25 で0.1 ppm未満の O_2 および H_2O 含有量で電気化学試験が行なわれた。すべての実験で使用された電極は、作用電極 - 0.02 cm² プラチナ、対向電極 - マグネシウムリボン (B A S i)、参照電極 - マグネシウムワイヤー (B A S i) であった。作用電極は、各実験の前に研磨され、超音波処理され、乾燥真空オープンに保管された。すべてのマグネシウム電極の表面は、任意の発生し得る酸化物を取り除くために、使用前にガラススライドを用いて完全に擦られた。

10

【0032】

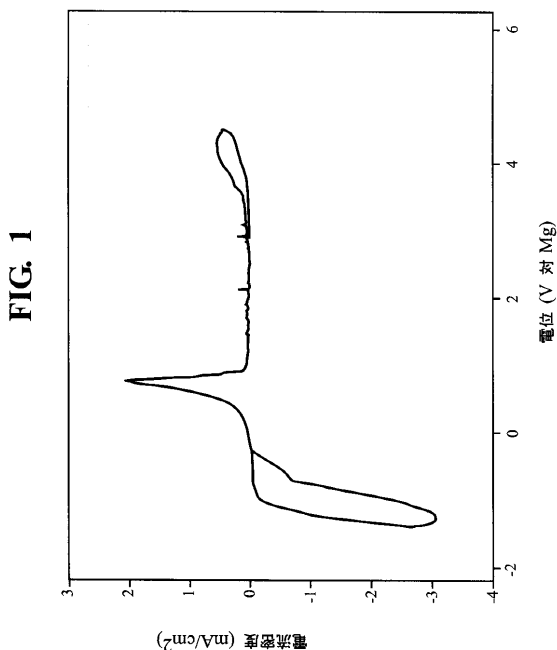
電気化学試験は、5 mV · s⁻¹ の走査速度で動作するB i o L o g i c ポテンシオスタットを使用して行なわれ、データが取得され、E C - l a b ソフトウェア R を用いて分析された。

20

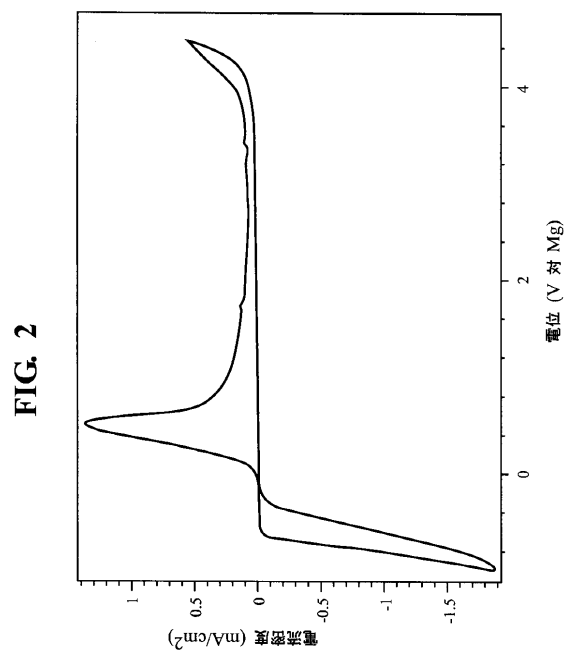
【0033】

特定の実施形態が記載されたが、現時点で予期されていない、または予期され得ない代替、修正、変形、改善、および実質的な均等物は、出願人または他の当業者によってもたらされ得る。このため、出願された、および補正され得る添付の特許請求の範囲は、このような代替、修正、変形、改善、および実質的な均等物のすべてを含むことを意図している。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 オスカー・トゥトゥサウス

アメリカ合衆国、4 1 0 1 8 ケンタッキー州、アーランガー、アトランティック・アベニュー、2
5、トヨタ・モーター・エンジニアリング・アンド・マニュファクチャリング・ノース・アメリカ
・インコーポレイティド内

(72)発明者 ラナ・モータディ

アメリカ合衆国、4 1 0 1 8 ケンタッキー州、アーランガー、アトランティック・アベニュー、2
5、トヨタ・モーター・エンジニアリング・アンド・マニュファクチャリング・ノース・アメリカ
・インコーポレイティド内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ13 AK01 AK02 AK05 AK15 AK16 AL11 AM04 AM07
CJ11 HJ02 HJ18
5H032 AA01 AS01 AS11 BB07 CC17 EE04 EE20 HH08
5H050 AA02 AA18 BA15 BA20 CA01 CA02 CA05 CA11 CA12 CA19
CA20 CB11 GA11