



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947980 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201180030365. 3

H01M 10/36(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/819, 325 2010. 06. 21 US

US 2809225 , 1957. 10. 08, 说明书第 2 栏第 10 行至第 4 栏第 10 行 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 20

US 2009/0068568 A1, 2009. 03. 12, 61说明书第 13-55 段及附图 1.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/041236 2011. 06. 21

US 5480744 A, 1996. 01. 02, 说明书第 5 栏第 14-27 行、第 6 栏第 12-17 行 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/163218 EN 2011. 12. 29

审查员 周文娟

(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

(72) 发明人 松井雅树

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 10/05(2006. 01)

H01M 10/0568(2006. 01)

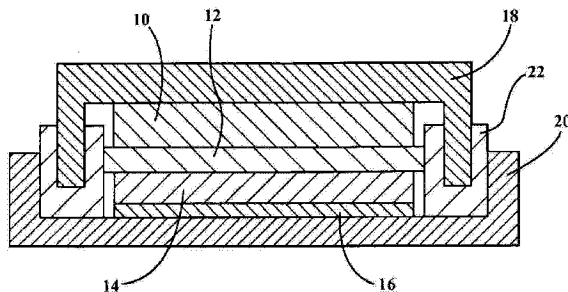
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

镁基蓄电池

(57) 摘要

一种电化学装置如镁离子蓄电池,其包含:包含第一活性材料的第一电极、第二电极、和位于第一电极与第二电极之间的电解质。所述电解质可包含镁化合物,例如镁盐。在代表性的实例中,改善的活性材料包括 15 族硫属化物,特别是铋硫属化物,例如氧化铋或其它硫属化物。在各种实例中,改善的活性材料可用于示例的蓄电池的正电极或负电极中。



1. 一种装置,该装置为镁基蓄电池,包含:
阳极,其包含由 15 族硫属化物形成的活性材料;
阴极;
位于阳极与阴极之间的电解质,所述电解质包含镁化合物,
所述蓄电池为可再充电镁离子蓄电池,其中在充电和放电循环中,镁离子在阴极和阳极之间传递。
2. 权利要求 1 的装置,所述 15 族硫属化物为包含选自磷、砷、锑和铋的一种或多种元素,并且还包含选自氧、硫、硒和碲的一种或多种元素的化合物。
3. 权利要求 1 的装置,所述活性材料包含铋硫属化物。
4. 权利要求 3 的装置,所述铋硫属化物为氧化铋。
5. 权利要求 1 的装置,所述可再充电镁离子蓄电池具有至少 300 毫安 - 小时 / 克的能量密度。

镁基蓄电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 6 月 21 日提交的美国专利申请序号 No. 12/819, 325 的优先权, 通过引用将其并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及电化学装置如蓄电池, 特别是可再充电蓄电池如可再充电镁离子蓄电池。

背景技术

[0004] 可再充电蓄电池如锂离子蓄电池具有多种商业应用。能量密度是重要的特性, 并且较高的能量密度对于很多应用是需要的。

[0005] 镁离子蓄电池中的镁离子带有两个电荷, 相比之下, 锂离子带有单一电荷。为了开发高能量密度的蓄电池, 改善的电极材料会是非常有用的。

发明内容

[0006] 本发明的实例包括具有包含活性材料的电极的镁基蓄电池, 所述活性材料包含 15 族元素如铋(Bi)。在一些实例中, 活性材料包括 15 族元素的硫属化物, 例如 15 族元素如磷、砷、锑或铋的氧化物、硫化物、硒化物、或碲化物。一个特别的实例是包含氧化铋的活性材料。例如, 氧化铋可以以颗粒如微米级、亚微米或纳米级的 Bi_2O_3 颗粒存在。实例包括可再充电镁离子蓄电池。

[0007] 本发明的实例包括用于电化学装置如可再充电镁离子蓄电池的改善的活性材料。新型的活性材料可用于蓄电池的正电极或负电极。

[0008] 在一些代表性的实例中, 负电极可为镁金属并且正电极可包含活性材料, 该活性材料包含铋和 / 或另一 15 族元素的化合物。正电极可包含氧化铋。正电极还可包含电子传导材料和 / 或粘结剂。

[0009] 在另一些代表性的实例中, 正电极材料可为任何常规的活性材料并且负电极可包含根据本发明的一个实施方案的新型活性材料, 如 15 族化合物。例如, 负电极可包含氧化铋, 并且还可包含电子传导材料和 / 或粘结剂。

[0010] 示例的蓄电池可包含负电极、正电极、和电解质层。电解质层可由浸泡在电解质溶液中的分隔体提供。根据蓄电池类型, 电解质溶液包含镁离子或其它活性离子。例如, 电解质可包含非水液体和镁盐。

[0011] 改善的活性材料还可包含导电材料如碳和粘结剂材料如聚合物粘结剂。

[0012] 一个示例的镁基蓄电池包含: 包含活性材料的第一电极、第二电极、和位于第一电极与第二电极之间的电解质, 所述电解质包含镁盐, 所述活性材料包括 15 族化合物, 例如 15 族硫属化物如铋化合物, 特别是氧化铋。在各种实例中, 第一电极可为蓄电池的正电极或负电极。

[0013] 一个示例的镁离子蓄电池包含：包含活性材料的正电极、包含含有镁的金属如金属镁或镁合金的负电极、和位于第一电极与第二电极之间包含镁盐的电解质。所述活性材料包括 15 族化合物，例如 15 族硫属化物如铋化合物，例如氧化铋。

[0014] 另一个示例的镁离子蓄电池包含：包含第一活性材料的正电极、包含第二活性材料的负电极、和位于第一电极与第二电极之间的电解质，所述电解质包含镁盐。所述活性材料包括 15 族化合物，例如 15 族硫属化物如铋化合物，特别是氧化铋。第二活性材料可包含能够与电解质的镁离子电解相互作用的任何材料。除了活性材料以外，电极还可包含粘结剂和导电材料，并且其可负载在集流体上。

附图说明

[0015] 图 1 显示了一种镁离子蓄电池，其包含镁金属负电极和包含新型活性材料的正电极。

[0016] 图 2 显示了一种镁离子蓄电池，其在负电极中具有新型活性材料。

[0017] 图 3A-3C 显示了对于镁 / 氧化铋半电池的三个循环的充电 / 放电曲线与颗粒尺寸的函数关系。

具体实施方式

[0018] 本发明的实例包括电化学装置，例如蓄电池，特别是可再充电蓄电池。实例包括镁基蓄电池，并且特别是对于在镁离子蓄电池的电极中用作活性材料的材料。特别地，示例的蓄电池包含电极活性材料，其包含至少一种 15 族元素。例如，活性材料可包括 15 族元素的硫属化物。本文中描述的改善的活性材料可用于示例的蓄电池的阴极和 / 或阳极。

[0019] 在不旨在成为限制性的一个特别实例中，对于镁离子蓄电池，改善的活性材料包含氧化铋。

[0020] 由于可再充电镁离子蓄电池的高容量密度，期望其成为高能量蓄电池系统。特别地，与锂离子蓄电池相比，镁离子的每个镁离子传递两个电子。然而，之前不存在可完全利用高容量密度优势的良好阴极或阳极活性材料。

[0021] 在本发明的实例中，将包含 15 族元素的改善的活性材料用作可再充电蓄电池的活性材料。示例的电极包括活性材料，所述活性材料包含来自铋、锑、砷或磷的至少一种元素的化合物如硫属化物。代表性的实例为铋、锑和砷的硫属化物或其一些组合。优选的活性材料包含铋，例如铋化合物如铋硫属化物。新型活性材料的特别实例包括 15 族元素的硫属化物，例如其氧化物、硫化物和硒化物。硫属化物可包含一种或多种 16 族元素，例如氧、硫、硒或碲中的一种或多种。

[0022] 改善的活性材料的一个特别实例包含氧化铋。例如，氧化铋(III) Bi_2O_3 可用于改善的活性材料。其它的实例包括硫化铋、硒化铋、氧化锑、硫化锑、硒化锑、氧化砷、硫化砷、硒化砷、混合的硫属化物如一种或多种 15 族元素的硫硒化物，等等。

[0023] 活性材料还可包含导电材料和粘结剂。示例的导电材料包括碳颗粒，例如炭黑。示例的粘结剂包括聚合物。

[0024] 图 1 显示了具有改善的正电极活性材料的可再充电的镁离子蓄电池。该蓄电池包含：包含镁金属的负电极 10、电解质层 12、正电极 14、集流体 16、负电极壳体 18、正电极壳

体 20 和密封衬垫 22。电解质层 16 包含浸泡在电解质溶液中的分隔体,并且正电极 14 由集流体 16 支撑。在该实例中,正电极包含根据本发明的一个实例的改善的活性材料、导电碳和粘结剂。例如,正电极可包含氧化铋、其它 15 族硫属化物或其它 15 族化合物。

[0025] 图 2 显示了新型活性材料用于可再充电的镁蓄电池的负电极的另一实例。该蓄电池包含:负电极 30、集流体 32、电解质层 34、正电极 36、集流体 38、负电极壳体 40、衬垫 42 和正电极壳体 44。电解质层 34 包含浸泡在电解质溶液中的分隔体,并且正电极和负电极由各自的集流体支撑。在该实例中,负电极包含根据本发明的一个实例的改善的活性材料、导电碳和粘结剂。例如,负电极可包含氧化铋、其它 15 族硫属化物或其它 15 族化合物。正电极可包含用于这样的可再充电蓄电池的正电极的任何常规活性材料,例如另一种氧化物,并且还可包含导电碳和粘结剂。在可再充电蓄电池中,在充电/放电循环期间镁离子在第一和第二活性材料之间传递。

[0026] 图 3A-3C 显示了三种氧化铋电极的充电/放电曲线的对比。总体上,在第二循环后电极结构显示了恒定大于 300 毫安-小时/克的能量密度。

[0027] 图 3A 显示了纳米级氧化铋颗粒(具有 20 纳米的平均颗粒直径)的充电/放电曲线。图 3B 显示了亚微米级氧化铋颗粒(具有 100 纳米的平均直径)的曲线。图 3C 显示了微米级氧化铋颗粒(具有 10 微米的平均直径)的曲线。

[0028] 附图显示了在初始的三个循环期间镁/氧化铋半电池的曲线。在纳米级材料的第一个循环期间(图 3A),纳米级的 Bi_2O_3 颗粒基的电极结构具有 641mAh/g 的放电容量,但是仅有约 40% 的容量为可逆的。对于第二和第三个循环,库伦效率逐渐改善至约 80%,并且在接下来的循环中获得了大于 300mAh/g 的连续稳定的放电容量。在氧化铋的情况下,与 2,061mAh/cm³ 的锂金属的数值相比,300mAh/g 的容量对应于每立方厘米 2,670 毫安-小时 (mAh/cm³)。因此,与锂离子蓄电池相比,就库伦容量密度而言,镁/氧化铋系统具有显著的潜在优势。

[0029] 图 3A-3C 中显示的结果说明在广泛的颗粒尺寸范围中获得了改善的性质。对于可再充电镁蓄电池,这是首次获得大于 300 毫安-小时/克 (mAh/g 或 mAhg⁻¹) 的能量密度。

[0030] 因此,改善的活性材料包含 15 族元素,例如铋,其可为硫属化物如氧化物、硫化物、硒化物或碲化物的形式。改善的活性材料可用于电化学装置如可再充电蓄电池的正电极或负电极中。活性材料可包含一种或多种 15 族元素,例如一种或多种 15 族元素的氧化物、硫化物、硒化物或碲化物(或其组合)。

[0031] 示例的可再充电蓄电池包含电解质层,例如包含镁离子的非水电解质层。本文中讨论的很多实例涉及镁离子蓄电池。然而,其它的实例包括其它碱土金属离子基蓄电池,例如钙离子基蓄电池。实例还可包括铝离子基蓄电池。例如,图 1 的蓄电池可包含:分别包含钙金属或铝金属的负电极,以及包含合适电解活性的离子物质的电解质。在一些实例中,使用多种电解活性的离子物质,蓄电池可起作用。可使用根据本发明的改善的活性材料的其它示例的可再充电离子蓄电池包括铍离子、镉离子和钡离子基蓄电池。

[0032] 电解质层可包含分隔体,其有助于保持正电极与负电极之间的电隔离。分隔体可包含纤维、颗粒、网、有孔板材或配置成降低电极之间的物理接触和/或短路的风险的其它形式的材料。分隔体可为单一元件,或可包含多个分散的间隔元件例如颗粒或纤维。电解质层可包含注有电解质溶液的分隔体。在一些实例中,例如使用聚合物电解质,可省略分隔

体。

[0033] 电解质层可包含非水溶剂如有机溶剂和活性离子的盐例如镁盐。由镁盐提供的镁离子与(一种或多种)活性材料电解地相互作用。电解质可为包含或以其它形式提供镁离子的电解质,例如包含镁盐的非水或疏质子的电解质。电解质可包含有机溶剂。镁离子可以以镁的盐或络合物或以任何合适的形式存在。

[0034] 电解质可包含其它化合物,例如用于增强离子导电性的添加剂,并且在一些实例中可包含酸性或碱性化合物作为添加剂。电解质可为液体、凝胶或固体。电解质可为例如包含增塑聚合物的聚合物电解质,并且可包含注有或以其它方式包含镁离子的聚合物。在一些实例中,电解质可包含熔融盐。

[0035] 在包含的负电极包含镁金属的蓄电池实例中,镁可以以板材、带材、颗粒或其它物理形式存在。镁可以以基本上纯镁金属或以一些其它的形式存在。例如,负电极可包含含有镁的金属,如镁合金。含有镁的电极可由集流体支撑。

[0036] 集流体可包含金属和其它导电板材,在其上支撑有电极。金属板材可包含铝、铜或者其它金属或合金。在一些实例中,金属壳体可提供集流体的功能。其它导电材料如导电聚合物可用作集流体。

[0037] 电极中使用的粘结剂可包含能够粘结电极部件的任何材料。很多粘结剂在蓄电池领域是公知的,例如已知并且可使用各种聚合物粘结剂。

[0038] 活性材料可为例如具有 1nm-100 微米、更特别是 1nm-20 微米如 10nm-10 微米的平均(平均值或中值)直径(或其它类似的横截面直径)的粒料。在一些实例中,颗粒为纳米级,例如具有 1nm-1 微米如 1nm-100nm 的平均(平均值或中值)直径(或其它类似的横截面直径)。然而,本发明不限于任何特定的平均颗粒尺寸或颗粒尺寸分布。

[0039] 实例如图 1 和 2 说明的那些实例可以为纽扣电池形式。然而,本发明不限于特定形式的蓄电池。本发明的实例包括具有一个或多个电池的蓄电池,其并联或串联地电连接,为任何合适的形式要素如纽扣电池或其它圆形电池、柱状电池、矩形或其它棱柱电池等。示例的装置还包括卷绕的蓄电池形式和具有超级电容和 / 或燃料电池的蓄电池的组合,等等。

[0040] 本发明的实例还包括各种用电驱动的装置,例如消费者电子装置、医用装置、电动或混合动力车辆或其它包含根据本发明实例的蓄电池的装置。

[0041] 包含 15 族化合物(例如 15 族硫属化物如铋化合物,特别是氧化铋)的活性材料可包含其它的元素成分。实例包括铋和稀土元素、其它过渡金属的混合氧化物、或其它氧化物。

[0042] 示例的活性材料还包括一种或多种 15 族元素(例如一种或多种选自磷、砷、碲和铋的元素)和一种或多种硫族元素(例如一种或多种选自氧、硫、硒和碲的元素)的化合物。代表性的实例包括氧化物、硒化物、硫化物、碲化物、硒硫化物、硒碲化物、硫碲化物等。这样的化合物可包含一种或多种 15 族元素,并且还可包含一种或多种其它金属。优选地,活性材料在操作温度下为固体材料。

[0043] 本发明的实例既包括一次(不可再充电的例如镁离子蓄电池)又包括二次(可再充电的,例如镁离子)蓄电池。特别的实例包括可再充电的镁离子蓄电池。术语镁基蓄电池既包括一次蓄电池又包括二次蓄电池,即镁蓄电池和镁离子蓄电池。本发明的实例包括任何镁基蓄电池,其包括具有大于常规锂离子的可再充电蓄电池的能量密度的可再充电的镁离

子蓄电池。

[0044] 可通过任何合适的方法制造电极。例如,可由活性材料、粘结剂、和电子传导材料(例如石墨碳颗粒或炭黑)的颗粒形成糊料。可在导电基材例如集流体上沉积糊料,必要时将其热处理。

[0045] 制造蓄电池如可再充电锂离子蓄电池的改善工艺包括提供由电解质分隔的第一和第二电极,至少一个电极包含 15 族化合物如 15 族硫属化物,例如铋化合物如铋硫属化物,例如氧化铋。

[0046] 本发明不限于上述的说明性实例。所描述的实例并不旨在限制本发明的范围。本领域技术人员将会想到其中的改变、要素的其它组合和其它的用途。本发明的范围由权利要求的范围确定。

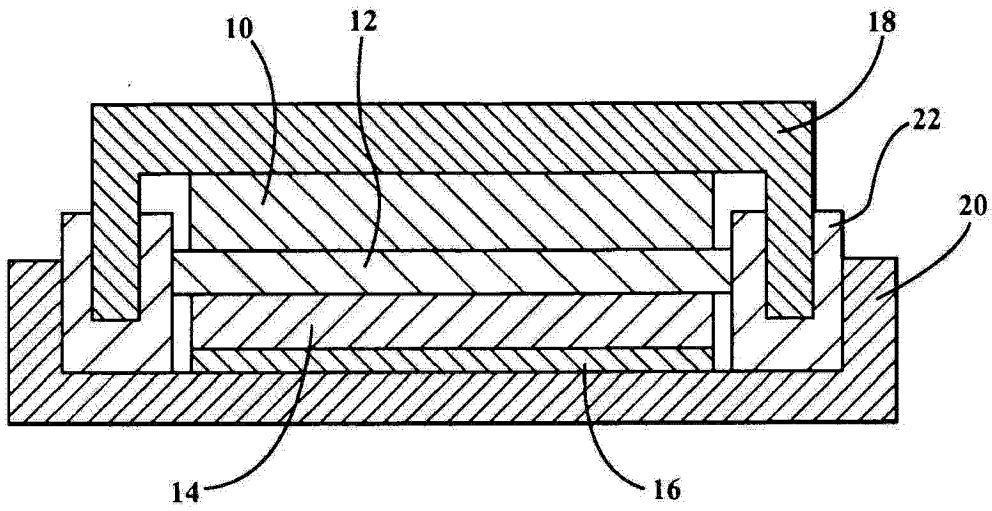


图 1

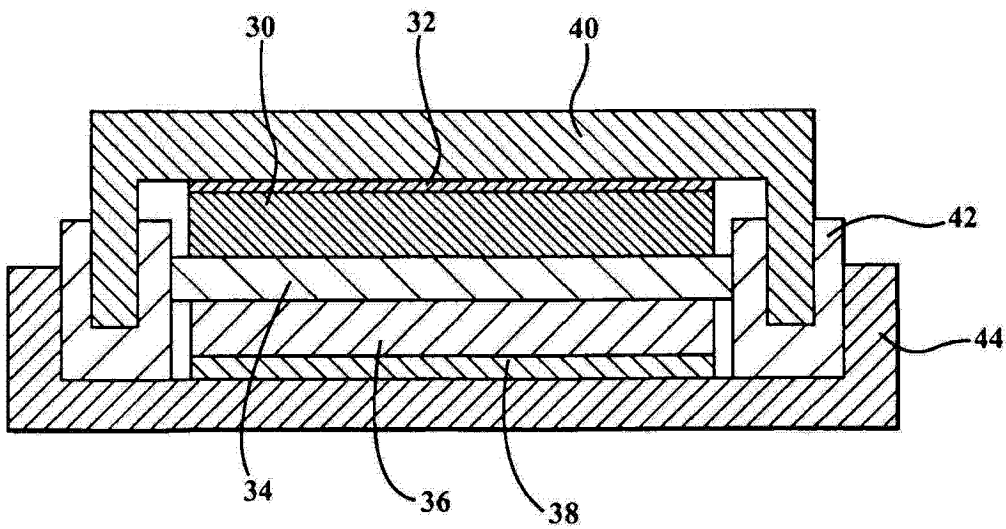


图 2

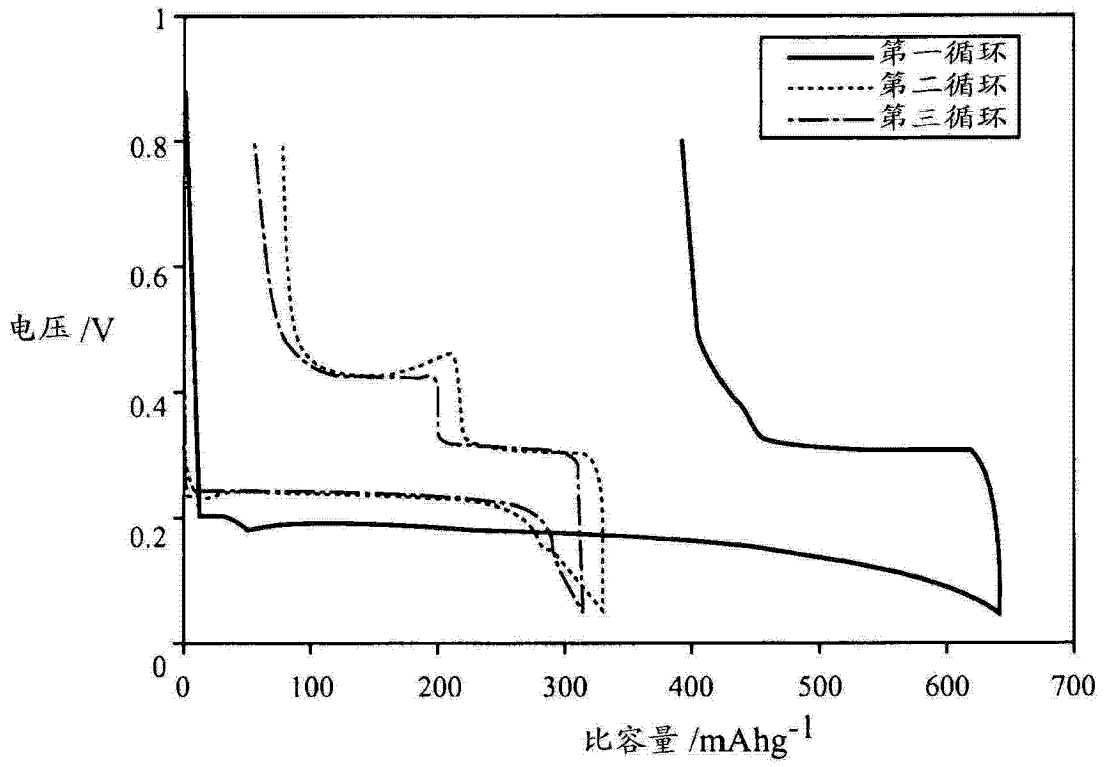


图 3A

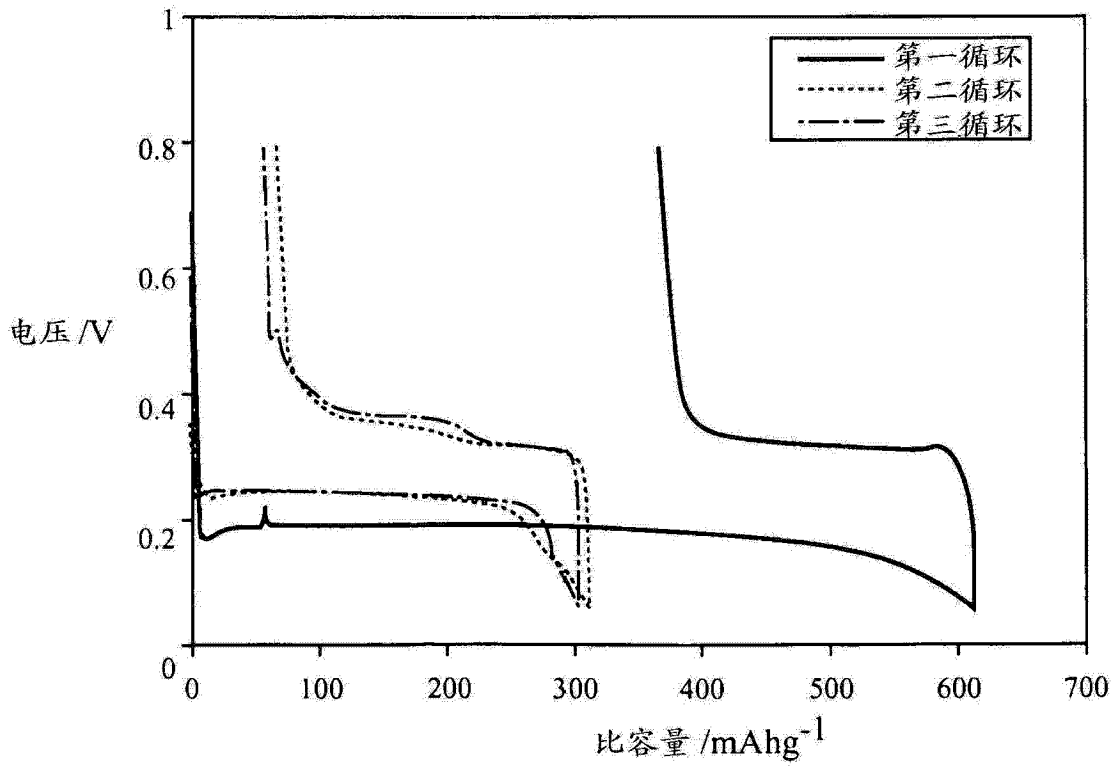


图 3B

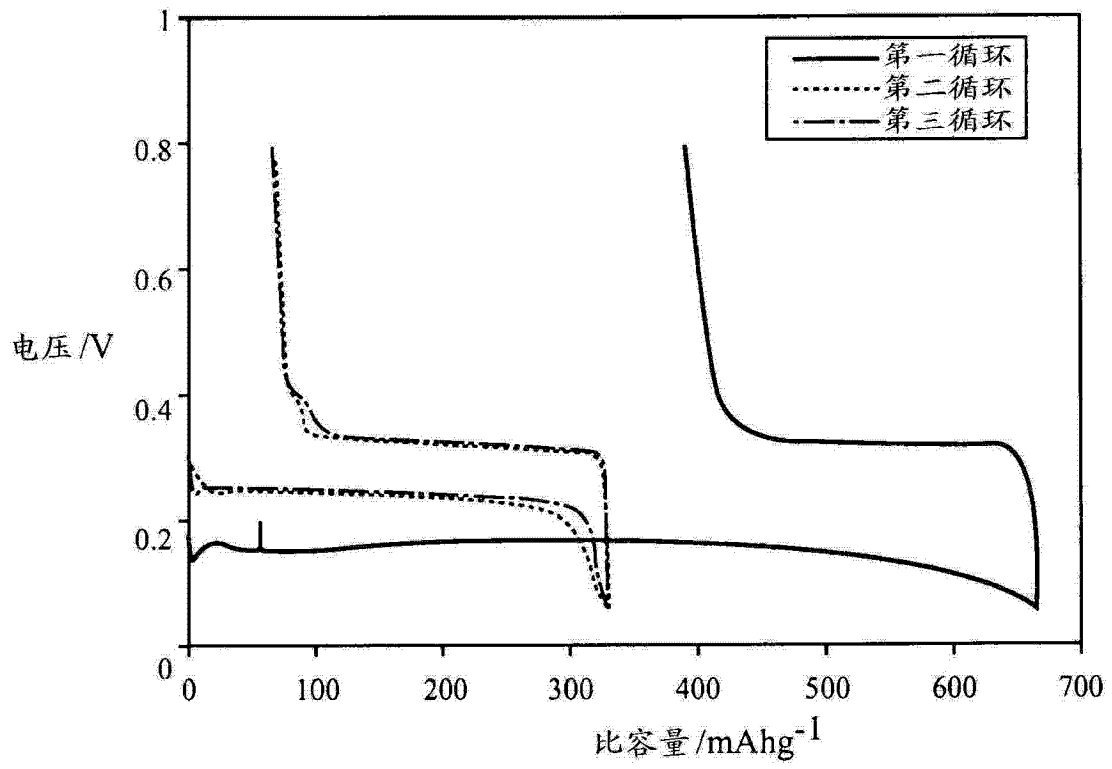


图 3C