

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/40

H01M 4/02

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811017.4

[43] 公开日 2002 年 8 月 21 日

[11] 公开号 CN 1365524A

[22] 申请日 2000.7.27 [21] 申请号 00811017.4

[30] 优先权

[32] 1999.7.29 [33] IT [31] PD99A000179

[86] 国际申请 PCT/EP00/07221 2000.7.27

[87] 国际公布 WO01/09972 英 2001.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.29

[71] 申请人 帕多瓦大学

地址 意大利帕多瓦

[72] 发明人 V·迪诺托 M·法里

[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

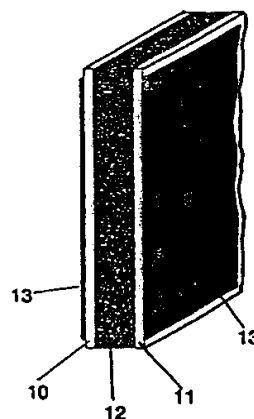
代理人 王杰

权利要求书 8 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 镁基一次电池(不可充电的)和二次(可充电的)电池

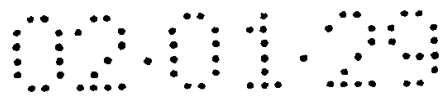
[57] 摘要

在此描述的电池是包括至少一个阳极、至少一个阴极、至少一种电解质和集流体的类型的电池,其中至少阳极是镁基的,选择性地阴极和电解质也含有镁。此电池的装配包括单个元件的制备、在镁基阳极和阴极之间插入电解质薄层。



ISSN 1008-4274

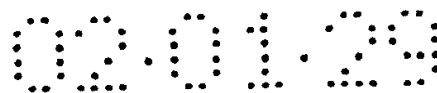
知识产权出版社出版



## 权利要求书

---

1. 一次（非可充电的）和二次（可充电的）电池，此类型电池包括至少一个阳极、至少一个阴极、设置在阳极和阴极之间的至少一种电解质、和集流体，所述电池特征在于至少阳极含有镁。
2. 根据权利要求1的电池，其特征在于阴极也含有镁。
3. 根据权利要求1的电池，其特征在于电解质也含有镁。
4. 根据权利要求1的电池，其中阳极包括选择性地与金属镁结合的、各种氧化态的镁  $Mg^{n+}$  ( $0 \leq n \leq 2$ )。
5. 根据权利要求4的电池，其中阳极包括以金属镁形式的镁。
6. 根据权利要求5的电池，其中金属镁是层压的。
7. 根据权利要求5的电池，其中金属镁是烧结的。
8. 根据权利要求4的电池，其中阳极包括在高导电的有机或无机材料衬底上的镁。
9. 根据权利要求8的电池，其中高导电的无机衬底材料是从由金属、氧化物、合金或其织物构成的组中选出的。
10. 根据权利要求8的电池，其中高导电的无机或有机衬底材料是从碳纤维、碳纤维织物、石墨、石墨基复合材料中选出的。
11. 根据权利要求4的电池，其中阳极包括嵌入或埋入在高导电性的有机或无机材料中的镁，上述有机或无机材料在它们自己的基质中嵌入或埋入减小了尺寸的镁晶粒或镁单晶。
12. 根据权利要求11的电池，其中所述嵌入或包埋无机材料是从过渡金属的磷酸盐或磷化物、氧化物、硫化物、碱金属、碱土金属、以及非金属化合物中选出的。
13. 根据权利要求11的电池，其中嵌入或包埋有机材料具有高度结晶或不规则结构的碳基础。
14. 根据权利要求11的电池，其中嵌入或包埋有机材料是碳基聚合物。
15. 根据权利要求4至14的电池，其中阳极用从氧气、过氧化氢、或有机过氧化物中选出的氧化剂氧化。



16. 根据权利要求 4 至 15 的电池，其中阳极通过用从四烷氧基钛、四烷氧基硅烷、三烷氧基铝、四烷氧基锆、或二烷氧基镁中选出的烷氧化物处理而稳定。
17. 根据权利要求 2 的电池，其中阴极包括 2+ 氧化态的镁物质。
18. 根据权利要求 17 的电池，其中阴极包括在高导电的有机或无机材料衬底上的镁。
19. 根据权利要求 18 的电池，其中高导电的无机衬底材料是从由金属、氧化物、合金或其织物中选出的。
20. 根据权利要求 18 的电池，其中高导电的无机或有机衬底材料是从碳纤维、碳纤维织物、石墨、石墨基复合材料中选出的。
21. 根据权利要求 17 的电池，其中阴极包括在嵌入或埋入镁的有机或无机材料中的镁。
22. 根据权利要求 21 的电池，其中嵌入或包埋无机材料是从过渡金属的磷酸盐、磷化物、氧化物或硫化物、碱金属、碱土金属、以及非金属化合物中选出的。
23. 根据权利要求 21 的电池，其中嵌入或包埋性的无机或有机材料具有高度结晶或不规则结构的碳基础。
24. 根据权利要求 21 的电池，其中嵌入或包埋有机材料是碳基聚合物。
25. 根据权利要求 17 至 24 的电池，其中阴极是在原位用从氧气、过氧化氢、或有机过氧化物中选出的氧化剂氧化。
26. 根据权利要求 17 至 24 的电池，其中阴极用从氧气、过氧化氢、或有机过氧化物中选出的氧化剂部分氧化的电化学活性材料制备。
27. 根据权利要求 3 的电池，其中电解质包括在溶剂中的镁的任何离子性物质，上述溶剂能够产生具有良好的离子导电性的电解质并能够溶解所述离子性物质。
28. 根据权利要求 27 的电池，其中电解质包括作为镁的离子性物质的具有低于 500kcal/mol 的晶格能量的镁盐或配合物。
29. 根据权利要求 27 的电池，其中电解质包括作为镁的离子性物质的镁盐或

通式为  $Mg(R)_yX_{2-y}$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) 的配合物, R 是从由具有  $C_1-C_7$  链的烷基构成的组中选出, X 是从卤化物、 $ClO_4^-$ 、 $(CF_3)_{1+x}SO_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )、 $SCN^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $\delta$  形式的氯化物中选出的。

30. 根据权利要求 27 的电池, 其中溶剂是配位并解离镁盐或配合物的具有含 O、N、S、C 的极性基团的任何液体材料。

31. 根据权利要求 30 的电池, 其中溶剂从由醚、醇、二醇、酯构成的组中选出的。

32. 根据权利要求 30 的电池, 其中溶剂是从胺和酰胺构成的组中选出的。

33. 根据权利要求 30 的电池, 其中溶剂是从硫醚、硫醇、硫酯构成的组中选出的。

34. 根据权利要求 30 的电池, 其中溶剂是从碳酸烷基酯、硫代碳酸烷基酯构成的组中选出的。

35. 根据权利要求 27 的电池, 其中聚合物溶剂是从由聚氧化烯、聚亚烷基二醇、聚碳酸酯、聚烷基硅氧烷、聚二氨基四乙酸乙二酯或它们的衍生物的具有不同分子量的聚合物和/或共聚物构成的组中选出的, 其中在链中的一种或多种原子为从氧、氮、硅、磷中选出的一种或多种杂原子所替换。

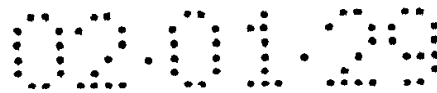
36. 根据权利要求 27 的电池, 其中聚合物溶剂是从用权利要求 35 的聚合物或共聚物官能化的聚磷腈聚合物构成的组中选出的。

37. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的聚氧化烯是从聚亚甲基氧化物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷以及其共聚物中选出的。

38. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的聚亚烷基二醇是聚亚甲基二醇类、聚乙二醇、聚丙二醇、其共聚物以及它们的氟化衍生物。

39. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的聚碳酸酯是从聚碳酸亚甲基酯、聚碳酸亚乙酯、以及聚碳酸亚丙酯及其共聚物中选出的。

40. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的聚烷基硅氧烷是从聚甲基硅氧烷、聚乙基硅氧烷以及聚丙基硅氧烷及其共聚物中选出的。



41. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚氧化烯和聚亚烷基二醇之间。
42. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚氧化烯和聚碳酸酯之间。
43. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚氧化烯和聚烷基硅氧烷之间。
44. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚氧化烯和聚二氨基四乙酸乙二酯之间。
45. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚亚烷基二醇和聚碳酸酯之间。
46. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚亚烷基二醇和聚烷基硅氧烷之间。
47. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚亚烷基二醇和聚二氨基四乙酸乙二酯之间。
48. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚碳酸酯和聚烷基硅氧烷之间。
49. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚碳酸酯和聚二氨基四乙酸乙二酯之间。
50. 根据权利要求 35 的电池, 其中具有不同分子量的共聚物在聚烷基硅氧烷和聚二氨基四乙酸乙二酯之间。
51. 根据任意权利要求 35-50 的电池, 其中具有不同分子量的聚合物和 / 或共聚物用结合或配位镁盐或配合物的基团官能化。
52. 根据任意权利要求 35-51 的电池, 其中电解质是酸化的。
53. 根据权利要求 52 的电池, 其中电解质用具有磷、多磷酸盐、 $P_2O_5$  或正磷酸的基础的化合物酸化。
54. 根据任意权利要求 35-51 的电池, 其中电解质是碱化的。
55. 根据权利要求 54 的电池, 其中电解质用氨基的化合物例如胺和氨碱化, 或用硫或磷的碱性衍生物碱化。
56. 根据权利要求 1 的电池, 其中集流体是具有不超过  $10\text{ohm} \cdot \text{m}$  的电

阻的金属或非金属。

57. 根据权利要求 56 的电池，其中金属集流体是从由金属、氧化物、合金、或相同材料制成的织物构成的组中选出的。
58. 根据权利要求 56 的电池，其中非金属集流体是由碳或碳纤维织物制成的。
59. 根据权利要求 1 或 2 或 3 的电池，还包括由具有高绝缘特性的离子透过性无机或有机材料构成的隔板。
60. 根据权利要求 59 的电池，其中隔板是从纤维素、玻璃纤维织物和有机隔膜中选出的。
61. 根据权利要求 59 和 60 的电池，其中隔板经过处理以便除去存在于其表面上的任何极性基团。
62.  $\delta$ -氯化镁作为用于电解质的镁的离子性物质的用途。
63. 格林尼亚镁作为产生用于电解质的镁阳离子的物质的用途。
64. 一种用于根据权利要求 1 的电池制造的方法，其特征在于它包括以下步骤：
- 阳极制备，该阳极特征在于它包括选择地结合有金属Mg的各种氧化态的镁 $Mg^{n+}$  ( $0 \leq n \leq 2$ )，所述阳极具有如原样的金属镁的基础或者在高导电的无机或有机材料衬底上的镁的基础、或者在用于镁的嵌入或埋入的无机或有机材料中的镁基础，并且选择性地
  - 阴极制备，该阴极特征在于它包括具有高导电性的无机或有机材料的衬底或用于嵌入或包埋镁的无机或有机材料中的 $2+$ 氧化态的镁的物质，和/或
  - 电解质制备，该电解质特征在于它包括在溶剂中的镁的任何离子性物质，上述溶剂能够产生具有好的离子导电性电解质并能够溶解所述离子性物质。
65. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中阳极由层压镁制成。
66. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中阳极由烧结镁制成。
67. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中具有在衬底上的镁基础的阳极通过在由金属、氧化物、合金或相同材料制成的织物中选出的无机

材料上利用镁的化学或热汽相淀积、电解淀积或电化学淀积而制备。

68. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中具有在衬底上的镁基础的阳极通过在由碳纤维、碳纤维织物、石墨或石墨基复合材料中选出的有机或无机材料上利用镁的化学或热汽相淀积、电解淀积或电化学淀积而制备。

69. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中，具有在嵌入或包埋材料中的镁基础的阳极通过以下步骤制备：(i) 将嵌入或包埋材料的混合物均匀化并制成粒状，研磨直到完全的结构无序，将碳酸镁或氧化镁提高到大约 100℃ 至 400℃ 的温度下保持 1 至 3 小时之间，(ii) 然后在惰性气体中达到 800℃ 至 1200℃ 之间的温度，(iii) 最后在真空条件下以此温度保持 1 至 5 天。

70. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中，具有在嵌入或包埋材料中的镁基础的阳极通过溶剂-浇注制备：溶剂例如苯、甲苯、N-N 二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、或四氢呋喃，该溶剂以均匀化的方式包含从聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈或类似聚合物中所选出的聚合物，和预先完全用镁均匀化了的所选择的嵌入或包埋材料的混合物。

71. 根据权利要求 64 的电池的制备方法，其中将镁通过等离子喷涂或溅射到所选择的嵌入或包埋材料中的方式来制备具有在用于嵌入或包埋镁的嵌入或包埋材料中的镁基础的阳极。

72. 根据任意权利要求 65-71 的电池的制备方法，其中阳极用从氧气、过氧化氢、有机过氧化物中选出的氧化剂来氧化。

73. 根据任意权利要求 65-72 的电池制备方法，其中阳极通过用从四烷氧基钛、四烷氧基硅烷、三烷氧基铝、四烷氧基锆、或二烷氧基镁中选出的烷氧化物处理而稳定化。

74. 根据权利要求 64 的电池的制备方法，其中，具有在衬底上的镁基础的阴极通过在由金属、氧化物、合金或相同材料制成的织物中选出的无机材料上利用镁的化学或热汽相淀积、电解淀积或电化学淀积而制备。

75. 根据权利要求 64 的电池的制备方法，其中，具有在衬底上的镁基础的阴极通过在由碳纤维、碳纤维织物、石墨或石墨基复合材料中选出

的有机或无机材料上通过镁的化学或热汽相淀积、电解淀积或电化学淀积而制备。

76. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中，具有在嵌入或包埋材料中的镁基础的阴极通过以下步骤制备：(i) 将嵌入或包埋材料的混合物均匀化并制成粒状，研磨直到完全的结构无序，将碳酸镁或氧化镁提高到大约 100℃ 至 400℃ 的温度下保持 1 至 3 小时之间，(ii) 然后在惰性气体中达到 800℃ 至 1200℃ 之间的温度，(iii) 最后在真空条件下以此温度保持 1 至 5 天。

77. 根据权利要求 64 制备电池的方法，其中，具有在嵌入或包埋材料中的镁基础的阴极通过溶剂-浇注制备：溶剂例如苯、甲苯、N-N 二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、或四氢呋喃，该溶剂以均匀化的方式包含，从聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈或类似聚合物中所选出的聚合物，和预先完全与镁均匀化了的所选择的嵌入或包埋材料的混合物。

78. 根据权利要求 64 的电池的制备方法，其中将镁通过等离子喷涂或溅射到所选择的嵌入或包埋材料中的方式来制备具有在用于嵌入或包埋镁的嵌入或包埋材料中的镁基础的阴极。

79. 根据任意权利要求 74-78 的电池制备方法，其中阴极的镁是在原位用从氧气、过氧化氢、有机过氧化物中选出的氧化剂来氧化。

80. 根据任意权利要求 74-78 的电池制备方法，其中阴极是由预先用从氧气、过氧化氢、或有机过氧化物中选出的氧化剂部分氧化了的电学活性材料制备的。

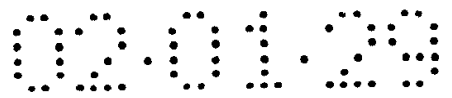
81. 根据权利要求 64 的电池制备方法，其中电解质是通过将镁盐或配合物在液体溶剂或熔融聚合物中直接溶解而制成的。

82. 根据权利要求 64 的电池制备方法，其中电解质是通过聚合物的和镁盐或配合物的共同溶剂的溶剂-浇注法制备的。

83. 根据权利要求 64 的电池制备方法，其中电解质是通过通过将镁盐或配合物溶解在一种或多种单体中并通过随后的聚合反应而制备的。

84. 根据上述任意一项权利要求来设置镁电池的方法，其中，将至少一个阳极、至少一个阴极、至少一种电解质、集流体和选择性的绝缘隔板

以彼此接触的方式布置，将在阳极和阴极之间的电解质的温度设置在室温至约 150°C 之间。



## 说 明 书

### 镁基一次电池（不可充电的）和二次（可充电的）电池

#### 发明领域

本发明涉及其中至少阳极包含镁，选择性地还有电解质和阴极也包含镁的一次（即，不可充电的）和二次（即，可充电的）电池以及制造所述电池的方法。

#### 原有技术

正如所知，近年来呈现出的数字化电子产品的大量的和迅猛的发展能够创造出大量的新型可移动器件，例如计算机、蜂窝式便携无线电话、视频照相机等等。这些器件几乎是根据专一技术专门地装配蓄电池；也就是镍-镉（Ni-Cd）电池。

对于生产出更小和更轻的可移动器件的需要以及对于这些器件长时间工作自主性的需要已经促进了许多私人的公司和公共的科研单位从事这方面的工作，以进行其目的在于能够达到上述需求的发展新技术的研究。

在八十年代末九十年代初，两种新型电池出现在市场上：镍-金属氢化物（Ni-MH）和锂离子（Li-锂离子）电池。

在近些年，利用这些技术生产的电池的性能具有相当大的提高，目前这些电池的性能优于镍-镉电池。

利用这些新技术生产的电池另一个优点在于不存在镉，由于镉是重金属，对于环境具有相当严重的有害影响。

正如所知，锂离子电池在能量方面仍是最有前途的一种，但是它们的生产成本相对高。但是，如果考虑到这些体系每次循环的成本，可以注意到与更经济的镍-镉电池相比，它们是有竞争性的。基于技术特性、环境影响、每次循环的成本，在世界市场中对于锂离子体系的期望在明显增长。

另一方面，镍金属氢化物电池可能会有更适度的增长，并且估计镍-镉电池可能不会保持它们目前的生产水平。

国际状况表明多数生产集中在锂离子电池部分，这是锂体系的发展。

广泛地用于计算器、时钟、手表、心脏起搏器等中的一次锂电池由锂阳极和过渡金属氧化物（例如， $\text{MnO}_2$ ）制成的阴极制成。由于锂阳极提供了高电化学电势，这些电池提供高的电池电压，从而还具有高的能量密度。

但是，这些电池是不可逆的，或至多可用于几次循环。

利用锂制造二次电池的想法出现了所知的锂-聚合物（Li-聚合物）技术的第一种技术。但是，利用金属锂制备阳极的这种方法在可逆性方面存在严重的困难。实际上，在充电过程中，在阳极表面上形成枝晶沉积，这是由于锂与有机聚合物电解质的反应的结果，是造成这种类型的电池快速损坏的原因。

最多，利用这种类型的体系所获得的循环次数总计只有几十次或几百次。

另一方面，锂对于聚合物电解质的反应性也会成为在电池自身工作过程中严重的安全问题的原因。

在这些器件研制的下一个阶段是所谓的锂离子或摇椅技术的引入，该技术通过用能够由嵌入反应在它们的结构中嵌入  $\text{Li}^+$  的复合材料替代锂以解决在锂阳极上形成枝晶的问题。

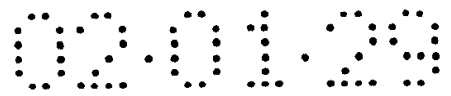
近年来，已经可以生产出基于具有嵌入性能的碳的阳极。具有规则结构（涡旋静态(turbostatic)或可石墨化的）或具有高结晶结构（天然或合成石墨）的特定碳材料能够实际地以可逆地方式在它们的层中嵌入  $\text{Li}^+$  离子，由此出现  $\text{Li}_x\text{C}_6$  型的合成物。

其它锂离子电池具有嵌入的钛二硫化物基（ $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ）阳极。后者具有与碳电极相似的作用。

通常阴极替代地利用锂和过渡金属的氧化物制成，其中至今最广泛采用的是钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ），出于成本、可得性、毒性的原因倾向于由镍酸锂（ $\text{LiNiO}_2$ ）或锰酸锂（ $\text{LiMnO}_4$ ）代替。

采用摇椅技术可获得的循环次数达到一千。

通常，在具有溶剂性能的有机聚合物构成的电解质体系中，此有机聚



合物通过用特殊的锂盐（例如， $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等）掺杂呈现出离子传导。

尽管上述技术进步的事实趋于解决由于锂的高反应性造成的与此元素的采用相关的问题，尤其是与在阳极上枝晶的形成相关的主要问题，但是对于这些问题完全解决的研究仍在不断进行中。枝晶形成问题还没有完全解决，同时象锂的高反应问题、在先提及的安全性的现存问题、以及可逆性的问题仍然存在。

镁可以是用于克服这些问题的元素，尤其作为对锂的替代物。

作为文献中的报道，许多研究者，例如 Farrington 和 Cherg 为了镁电池可能的发展，已经探索研制镁基聚合物电解质体系，但是只有很少的一些成果。实际上，所获得的聚合物电解质在室温下的导电性对于一次和/或二次电池产品太高（即，导电性低于  $10^{-6}$  西门子/cm）。

然而，在专利 US44575 中，Moulton 提出制造镁电池的可能性，但没有具体说明工序，尤其没有具体说明如何制造阳极、阴极和聚合物电解质。引证了用镁盐掺杂的聚合物电解质，当测试时，上述用镁盐掺杂的聚合物电解质在室温下产生高于  $10^7 \text{ohm}\cdot\text{cm}$  的电阻，然而为了能够制造电池，电阻值必须下降到低于  $10^5 \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 。

本发明的主要任务是成功地研制一次（非可充电的）电池和/或二次（可充电的）电池，此一次电池和/或二次电池克服了锂基电池的反应和可逆性方面的问题。

在上述任务的框架中，随之而来的首要目的是研制具有高水平技术特性和减少了生产成本的电池。

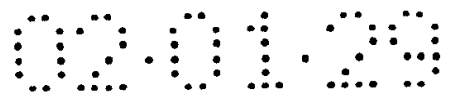
另一个主要目的是研制减小化的和重量轻的电池。

本发明的还一个目的是研制适合于用在可移动数字电子设备中的电池。

再一个重要目的是达到环境影响的几乎全部消除。

## 发明概述

通过达到本发明目标的一次（非可充电的）和二次（可充电的）电池，实现了在如下所述中表现的更加清楚的这些和其它目的，此类型的电池包括至少一个阳极、至少一个阴极、至少一种电解质以及集流体，所述



电池的特征在于：至少阳极、并且选择性同时电解质含有镁。而且达到本发明目标的电池的阴极可以选择性地含有镁。

本发明中包括的阳极特征在于：它使用选择性地与金属镁结合的、各种氧化态的镁  $Mg^{n+}$  ( $0 \leq n \leq 2$ )；可能含有镁的电解质的特征在于：它包括在溶剂中的任何离子形式的镁，上述溶剂包括聚合物溶剂，此聚合物溶剂是能够产生具有好的离子导电性的电解质的并且是能够使所述离子性物质溶剂化的。

当阴极包含镁，这是在  $2^+$  氧化状态的镁形式，可以具有高导电的无机或有机材料的衬底，或者可以嵌入或埋入到高导电的无机或有机材料中。

本发明的另一个目的是用于生产以下类型的所述一次电池和二次电池的方法，此类型的电池包括至少一个阳极、至少一个阴极、设置在阴阳极之间的至少一种电解质、电连接集流体，所述电池的特点在于至少阳极、选择性地电解质和阴极含有镁。

本发明的还一个目的是在用于电解质制备的  $\delta$  形式中氯化镁盐的采用，以及采用格林尼亚 (Grignard) 镁作为为电解质产生镁阳离子的物质。

结合附图从接着的本发明的详细描述将更清楚的显示出进一步的特点和优点，所描述的实施例仅仅出于非限制性例子的目的。

#### 附图的简要说明

图 1 是根据本发明构成的电池的横截面图，其中：

10 表示具备所述特性、如下述详细描述中制成的阳极；

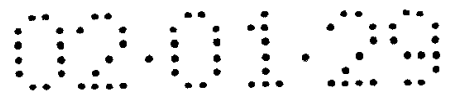
11 表示具有所述特性、如下述详细描述中制成的阴极；

12 表示具有所述特性、如下述详细描述中制成的电解质。

#### 发明的详细说明

尽管参照上述对于所希望的结果尝试失败的事实，但是本发明人现在已经惊奇的发现镁是能够有效地用在制造一次和二次电池中的元素。

随着广泛大量的研究，本发明人实际上发现，出于本发明的目的，即为了获得技术性能如果不优于也比得上目前采用或已知的锂电池的一次



和二次电池，参考上述附图，形成本发明目的的电池可以是下述类型的一次和二次电池，此类型的电池包括至少一个阳极、至少一个阴极、至少一种设置在阳极和阴极之间的电解质、集流体，所述电池的特征在于至少此阳极、选择性地同时电解质也含有镁。

在达到本发明目标的电池中，阴极也可以选择性地含有镁。

当电解质或阴极没有含有镁，它们是常规的电解质或阴极，因此它们自身是所知的，因此在此不进行进一步描述。

达到本发明目标的一次和二次电池还可以包括可能的绝缘隔板，未在图中示出。特别地，根据本发明的电池可以由以下构成：

阳极 10 特征在于：它包括选择性地与金属镁结合的、各种氧化态的镁  $Mg^{n+}$  ( $0 \leq n \leq 2$ )。

在所述阳极中，镁可以原样地被包含，或者镁也可以具有高导电性的无机或有机材料的衬底、或者具有能够通过嵌入或包埋到它们自己的基质中而包藏 (englobing) 减少了尺寸的镁微晶或镁单晶体的高导电性的无机或有机材料的衬底。

特别地，阳极 10 可以照原样由金属镁构成，在这种情况下，镁可以以层压或烧结的形式采用。

相反，在这么一种情况下，镁具有高导电材料的衬底，这些可以从由金属（例如铝、铜和其它相当金属），或氧化物，合金和所述相同材料构成的织物构成的组中选出的无机材料。所述高导电衬底材料也可以是有机的，也可以是聚合物类型；在后一种情况中，它们是从例如碳纤维织物、石墨、或甚至石墨基复合材料或适于此目的其它相当材料中选出的。

并且在嵌入或包埋材料用于阳极的情况下，其既可以是有机也可以是无机的。可以用于本发明目的的嵌入或包埋材料是过渡金属化合物、碱金属化合物、碱土金属化合物，还可以是从氧化物、硫化物、磷酸盐、磷化物中选出的非金属化合物，例如氧化钨 ( $W_yO_x$ )、氧化铁 ( $Fe_yO_x$ )、硫化钛 ( $Ti_yS_x$ )、氧化钴 ( $Co_yO_x$ )、氧化镍 ( $Ni_yO_x$ )、氧化锰 ( $Mn_yO_x$ ) 或其它相当化合物，或者是具有嵌入特性和高结晶结构或不规则结构的碳基材

料，或相当材料、还或者是聚合物类型的材料，例如能够通过嵌入或埋入到它们自身的基质中而包藏减少了尺寸的镁微晶或镁单晶体的碳基聚合物或相当的聚合物。

另外所述阳极 10 可以选择性地用氧化剂氧化以及通过用稳定剂处理稳定化，上述氧化剂例如为氧气或例如  $H_2O_2$  或有机过氧化物等过氧化物，上述稳定剂例如为烷氧化物类（如四烷氧基钛、四烷氧基硅烷、三烷氧基铝、四烷氧基锆、或二烷氧基镁，或相当的化合物）。

阴极 11 的特征在于它包含具有  $2^+$  氧化状态的镁物质。

在阴极含有镁的情况下，镁可以具有高导电性的无机或包括聚合物材料的有机材料的衬底，或者该镁可以嵌入或埋入到无机或有机材料中。在镁具有衬底以及在镁嵌入或埋入这两种情况下都可以采用的材料与前面提及的用于阳极的材料相同。

可以采用这种类型的阴极，将活性物质分散到多孔和导电的基质中。这种采用方式具有提高电池的电化学性能的优点。

而且阴极可以选择性地用相同的氧化剂氧化。阴极的氧化可以像阳极一样在原位置并在其制备之后进行，或者与阳极不同，阴极可以用在其制备前已经部分地氧化的电化学活性材料制备。

当阴极 11 不包含镁，就是常规的阴极并且其自身是已知的，因此在此不在进一步描述。在这种情况下，无论如何，阴极包含电化学活性材料，此电化学活性材料具有适当比例的还原或氧化形式的金属混合物基础。出于此目的，如现有技术所知，可以采用含有过渡金属的材料，例如，但不是专门地，具有从  $7^+$  至  $2^+$  的氧化状态的锰以及其它相当的金属。

电解质 12 的特征在于它包括在溶剂中的任何离子性物质，上述溶剂包括聚合物溶剂，此溶剂能够产生具有良好的离子导电性并能够使所述物质溶剂化。

根据本发明的电解质包括作为镁的离子性物质的、具有非常低的电荷/体积比 (charge/volume ratio) 率的镁盐或通式为  $Mg(R)_yX_{2-y}$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) 的配合物。

基团 R 可以从由例如具有  $C_1-C_7$  链的烷基构成的组中选出，同时 X 可

以是从卤化物、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_{1+x}\text{SO}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、以  $\delta$  形式的氯化物或其它相当物中选出的。

另外，可用于掺杂电解质的通式为  $\text{Mg}(\text{R})_y\text{X}_{2-y}$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) 的化合物可以是优选地晶格能量低于  $500\text{kcal/mol}$  的镁盐或镁配合物。

用于电解质的溶剂可以是各种类型，由于所需的主要性能它们应当具有好的离子导电性并且在任何情况下它们应当同时能够使已经选择的镁盐或镁配合物溶剂化。出于此目的，因此它们可以是液体溶剂或处于固体或粘性状态的溶剂。

在液体溶剂的情况下，这些是从具有极性基团的材料中选出的，这些极性基团能够配位并解离离子性的镁盐或配合物，这些极性基团包括氧、氮、硫和碳。因此这些溶剂可以从醚、醇、二醇、酯、胺和酰胺、硫醚、硫醇、硫酯、碳酸烷基酯、硫代碳酸烷基酯或其它相当物。

在用于电解质的溶剂是固体或粘性的情况下，它可以是聚合物类型的。

可用于此目的的是所有具有不同分子量的聚合物或其共聚物，此聚合物或共聚物能够使用于此目的的镁盐或配合物溶剂化。这些聚合物和/或共聚物可以从聚氧化烯、聚亚烷基二醇、聚碳酸酯、聚烷基硅氧烷、聚二氨基四乙酸乙二酯 (polyethylene-diaminotetra-acetate) 或相当的聚合物、或者具有不同分子量并且在它们的链中也含有氧、氮、硅和磷型的杂原子的相同大分子结构的共聚物。

也可用于本目的的是用前述提及的聚合物和/或共聚物官能化的聚磷腈聚合物。

为了提供例子，在聚氧化烯中，下列可能涉及：聚亚甲基氧化物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等；在聚亚烷基二醇中，下列可能提及到：聚亚甲基二醇类、聚乙二醇、聚丙二醇以及其的氯化衍生物或其它等；在聚碳酸酯中，下列可能提及到：聚碳酸亚甲基酯、聚碳酸亚乙酯、以及聚碳酸亚丙酯等；在聚烷基硅氧烷中，下列可能提及到：聚甲基硅氧烷、聚乙基硅氧烷以及聚丙基硅氧烷等。

也可用于此目的的是共聚物，其来源于聚氧化烯和聚亚烷基二醇、

聚碳酸酯、聚烷基硅氧烷、聚二氨基四乙酸乙二酯；聚亚烷基二醇和聚碳酸酯、聚烷基硅氧烷、聚二氨基四乙酸乙二酯；聚碳酸酯和聚烷基硅氧烷、聚二氨基四乙酸乙二酯；聚烷基硅氧烷和聚二氨基四乙酸乙二酯例如聚环氧乙烷-聚环氧丙烷、聚亚甲基氧化物-聚环氧乙烷、以及聚亚甲基氧化物-聚环氧丙烷；聚环氧乙烷-聚碳酸亚甲基酯、聚环氧丙烷-聚碳酸亚乙酯以及聚环氧乙烷-聚碳酸亚丙酯；聚乙二醇-聚甲基聚硅氧烷、聚环氧乙烷-聚甲基硅氧烷、以及聚环氧乙烷-聚二氨基四乙酸乙二酯等等的共聚物。

出于此目的，还可以采用例如用具有不同分子量的聚环氧乙烷等类型的聚合物和/或共聚物官能化的聚磷腈共聚物。

可以用于电解质制备的聚合物和/或共聚物还可以用结合或配位镁的基团官能化以便提高它们与镁的盐或配合物的相互作用。

为了提高电解质的离子导电性，这还可以根据已有工序选择性地酸化或碱化，因此将不再进行进一步的详述。

但是，在对电解质进行酸化的情况下，用于电解质的优选酸化剂是具有磷、多磷酸盐、 $P_2O_5$ 、或正磷酸类型的相当物质的基础的化合物。在碱化电解质的条件下，可以采用的化合物是氨基的一种，在此情况下优选地是胺或氨，以及硫或磷的碱性衍生物。

酸化提高了电解质的导电性，而且此步骤将在电解质的性能不能满足应用的任何时候进行。在稳定电极的情况下此步骤是优选的。

同样，碱化提高了电解质的导电性，并且碱化的执行有助于电极的电化学作用。但是，此步骤优选在非稳定电极的情况下采用。

由无机或有机材料构成的隔板（图中未示出）是能透过离子的并且具有高的绝缘特性；如果需要的话，为了除去可能存在于纤维表面的极性基团，对这些适当地官能化。出于此目的，可以采用例如纤维素、玻璃纤维织物、有机隔膜或其它相当的材料。

集流体13，可以是金属或非金属，为了收集电子并且为了电池元件的极柱的电连接，具有导电性能和不高于 $10\text{ohm} \cdot \text{m}$ 的电阻。为了此目的，例如可以采用金属，甚至以氧化物、合金、由相同材料制成的织物的形

式，例如铝、铜、钢、黄铜、等等；或者由碳或碳纤维织物或相似材料制成的有机材料。

制备根据本发明的一次和 / 或二次电池的方法至少设有下述步骤之一：

阳极制备，其特征在于它包括选择地结合有金属Mg的各种氧化态的镁  $Mg^{n+}$  ( $0 \leq n \leq 2$ )，所述阳极具有像这样的金属镁的基础或者在高导电的无机或有机材料衬底上的镁的基础、或者在用于镁的嵌入或包埋的无机或有机材料中的镁的基础；

阴极制备，其特征在于它包括具有高导电性的无机或有机材料的衬底或在用于镁的嵌入或包埋的无机或有机复合材料中的2+氧化态的镁物质。

电解质制备，其特征在于它包括在溶剂中的镁的任何离子性物质，上述溶剂能够产生具有好的离子导电性电解质并能够溶解所述离子性物质。

如前所述，电解质可以选择性地用隔板增强。

上述三种元件彼此接触，电解质12的层设置在阳极10和阴极11之间。在阳极10、电解质12、阴极11之间的紧密接触也可以通过在室温和约150℃之间的温度下在元件的组合体上施加轻微的压力获得。

为了获得足够性能的电池，可以采用与已知的锂电池制备相同的技术。

特别是，可以：

采用单层或多层纽扣电池技术；

连接平行的多层膜（平行的叠层），或者串联地连接多层膜（双极叠层），用于非折叠结构；

采用平滑辊设计技术或胶辊设计技术，或用于折叠结构的平坦叠层设计技术。

以下详细描述的是当单个元件包含镁时，用于这些单独元件的制备方法，因此在特性方面和在生产方法方面对于本领域的任何技术人员都不是常规和所知的。

## A - 用于元件制备的一般方法

### A.1 - 阳极10的制备

出于本发明的目的，可以采用三种类型的阳极10：具有上述已经提及的特性的镁基阳极，(i)按这样的，或者(ii)在具有高导电有机或无机材料的衬底上，(iii)嵌入或埋入用于嵌入或包埋镁的材料中。

这样的镁可以是从小林尼亚镁开始层叠，或可以是以适当粒径的粉末形式，或者是可商购的以不同长度带状物的形式。另外，也可以烧结该镁。

阳极也可以由在高导电性的有机或无机材料的衬底上的镁构成，上述材料包括如前所述的聚合物材料。这种阳极类型可以通过镁物质的化学、热蒸汽、电解或电化学沉积方法制备。

阳极10的其它类型由用于镁的嵌入或包埋的材料制成。尤其是此阳极在溶剂中通过悬浮聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈或其它一些类似物与嵌入材料的混合物制备，所述溶剂例如苯、甲苯、N-N二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、四氢呋喃等，上述嵌入材料预先处理到与镁完全均匀混合。处理该体系直到获得在溶剂自身中上述材料完全和均匀的分布。然后通过缓慢蒸发溶剂获得以嵌入或包埋材料为基础(base)的复合膜。

除了前面描述一些之外，对所获得的阳极嵌入的其它方法可以依据物理方法，例如将镁等离子喷撒或溅射到所选择的嵌入或包埋材料中。

无论采用哪一种类型的阳极，此阳极都能够随后用氧气或过氧化物例如 $H_2O_2$ 或有机过氧化物氧化。另外，可以对阳极进行另外并可能的稳定化处理。作为稳定剂，可以采用烷氧化物类(例如四烷氧基钛、四烷氧基硅烷、三烷氧基铝、四烷氧基锆、或二烷氧基镁，或相当的化合物)。

用上述进一步的工序，可以获得显示更好的稳定性、可逆性和交换电流的阳极。

### A.2 - 阴极11的制备

既可以提供用于镁的衬底也可以用具有嵌入或包埋材料基础的复合物制备阴极11，其中采用与上述用于阳极10相似的方法，由于此原因，在

此不再进一步描述。嵌入材料与那些用于阳极的相同，例如可以是，但并不是唯一地，具有碳、石墨、二硫化钛 ( $TiS_2$ )、二氧化钴 ( $CoO_2$ )、二氧化镍 ( $NiO_2$ )、二氧化锰 ( $MnO_2$ ) 或从上述已经提及的任何一种之中选出的其它相当材料。

像阳极一样，阴极也可以在其制备之后接受另外的氧化工序，这些工序以及在前面进行了描述。但是和阳极不同，阴极可以用在阴极制备前已经部分氧化的电化学活性材料制备。

#### A. 3- 嵌入材料的制备

嵌入材料是从可以在阳极或阴极中用于此目的的材料之中选出的，根据以下描述的一般工序制备。将嵌入材料在球磨机中研磨直到获得该材料的完全的结构无序。随后，将该材料与碳酸镁或氧化镁紧密接触。在均匀混合并球化之后，将由此获得的混合物提高到大约  $100^\circ C$  至  $400^\circ C$  的温度下保持 1 至 3 小时之间，之后在惰性气体中（例如氩气）达到  $800^\circ C$  至  $1200^\circ C$  之间的温度，并在真空条件下在温度范围保持 1 至 5 天。

#### A. 4- 电解质 12 的制备

根据本发明的电解质 12 可以采用溶剂制备，上述溶剂包括，但不是唯一地，聚合物溶剂，上述聚合物溶剂能够使任何镁的离子性物质溶剂化，并能够产生具有良好离子导电性的电解质。根据本发明的电解质包括作为离子性物质的具有非常低的电荷 / 体积比的镁盐或通式为  $Mg(R)_yX_{2-y}$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) 的配合物。基团 R 可以从由例如具有  $C_1-C_7$  链的烷基构成的组中选出，同时 X 可以从由例如具有  $ClO_4$ 、 $(CF_3)_{1+x}SO_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )、 $SCN^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、以  $\delta$  形式的氯化物中选出的。另外，可用于掺杂电解质的通式为  $Mg(R)_yX_{2-y}$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) 的化合物可以是优选地晶格能量低于  $500 kcal/mol$  的镁盐或镁的离子配合物。

根据下述反应制备：

溶剂 + 盐 / 无机配合物  $\rightarrow$  电解质

根据上述反应制备电解质的方式可以按照下述三个基本工序。第一工序涉及镁盐或配合物在液体溶剂或熔融聚合物（当后者允许的话）中直接溶解。第二工序涉及聚合物溶剂和镁盐或配合物在共同溶剂中溶解以

通过溶剂的缓慢蒸发获得聚合物膜（溶剂-浇注）。第三工序涉及获得聚合物电解质，此聚合物电解质可以具有高导电性并且是基于具有高度交连的聚合物电解质。在这些情况下，出于各种原因，必须这样制备聚合物电解质，先获得单体的溶液和镁盐或配合的溶液，随后进行聚合反应。

可用于此目的的溶剂是所有上述已经提及的那些，为了提供例子，尤其是具有配合并解离离子性的镁盐或配合物的、包含氧、氮、硫和碳的极性基团的任何液体材料，例如醚、醇、二醇、酯、胺和酰胺、硫醚、硫醇、硫酯、碳酸烷基酯、硫代碳酸烷基酯，或者具有不同分子量的聚合物和/或共聚物，聚氧化烯、聚亚烷基二醇、聚碳酸酯、聚烷基硅氧烷、聚二氨基四乙酸乙二酯或其衍生物，在这些聚合物和/或共聚物中，在链中的一个或多个原子由从氧、氮、硅、磷中选出的一个或多个杂原子取代，以及用上述聚合物或共聚物官能化的聚磷腈聚合物。

在可以用于本发明目的的镁盐或配合物中，特别有利的是  $\delta$ - $MgCl_2$ ，由于它具有非常低的晶格能量例如接近  $0kcal/mol.$ ，因它可以溶解在能够配位镁的有机溶剂中，特别有利的还有格林尼亚镁，作为产生用于电解质的阳离子的物质。

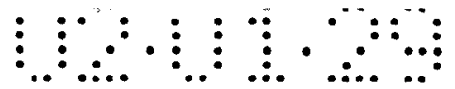
根据上述方法之一所获得的电解质也可以利用对此目的所知的工序和方法来进行酸化或碱化。在酸化电解质的情况下，出于本发明的目的，可以优选在搅拌条件下添加适当量的磷基化合物，例如  $P_2O_5$  或其它相当物，直到完全溶解。在电解质用氨基化合物或硫和磷的碱性衍生物碱化的情况下使用相似的工序。

#### A.5- 绝缘隔板的制备

绝缘隔板可以由具有良好的绝缘强度和介电常数特性的任何离子可透过绝缘材料制成。在材料在其表面上具有极性基团的情况下，通过适当官能化的方式进行化学钝化以防止与镁离子或镁的离子配合物的相互作用。例如在玻璃纤维的情况下，存在于表面上的羟基是通过与三乙氧基硅烷反应而失去活性，由此留下高非极性的隔板表面。

#### B- 用于元件生产的一般例子

以下对本发明在其一般方面并通过实施的几个例子进行进一步的阐



明，这些例子仅用于说明本发明，而没有以任何方式的对其范围的限定。

#### B. 1 - 通过烧结制备阳极 10 的例子

从精细研磨的金属镁出发制备阳极 10 并且在施加 1400MPa 的压力下烧结的。以这种方式，在施加了约 10 分钟的压力之后，获得了具有所希望厚度的金属膜。

#### B. 2 - 热预嵌入镁的石墨的制备

利用球磨使约 3% 重量比的氧化镁、石墨的混合物呈现为无序态。此机械混合步骤进行大约 30 分钟以使得两种组分紧密的均匀化。另外，球磨的机械作用增加了石墨结晶的无序性。接下来，将由此获得的材料引入到石英管并接受六次氮气 - 真空循环以消除任何痕量空气。

随后，将该石英管通过扩散泵的方式达到  $10^{-6}$  毫巴的压力下的真空，并且达到 700°C 温度，并在该温度下保持约 14 小时。

#### B. 3 - 复合阴极 11 的制备

参考例子 B. 2，嵌入后的石墨悬浮在二甲苯溶液中，此溶液含有溶解在其中的 10wt% 的聚乙烯。从由此获得的混合物中，使溶剂缓慢蒸发（溶剂 - 浇注方法）以获得黑色的、略粘膜，这些粘性膜破碎成很小的薄片并且通过采用 1400MPa 的压力之后转换成烧结的阴极 11。

#### B. 4 - 用于电解质的聚合物制备的例子

##### 例子 B. 4. 1

可以采用具有从 200 到 1000 的分子量的可商购的聚乙二醇。

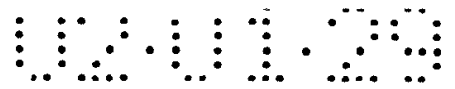
##### 例子 B. 4. 2

为了制备聚合物，可以采用可商购的聚合物，例如聚碳酸酯或相当物。

##### 例子 B. 4. 3 - （聚乙二醇 - 聚二甲基聚硅氧烷共聚物的合成）

将约 3 克试剂量的二甲基二氯硅烷等分部分放入甲苯中与 50mol% 的聚乙二醇 400 反应。在氮气中反应 10 个小时。获得具有高粘性的透明聚合物。以大约 120°C 的温度在真空条件下 ( $10^{-3}$  bar) 除去甲苯和二甲基二氯硅烷的残余物之后，获得稠的液体聚合物，在外观上很像蜜。分析表明由此合成的材料是具有聚环氧乙烷和聚二甲基硅氧烷嵌段的共聚物。

##### 例子 B. 4. 4 - （亚乙基 - 二氨基四乙酸 (ethylene-diaminotetra-acetate



acid) 的二酐单体的合成)

将约 3g 的亚乙基-二氨基四乙酸放置在甲苯中与乙酸酐反应, 其中上述反应是在存在少量吡啶条件下进行。在约两个小时的回流之后, 首先过滤出亚乙基-二氨基四乙酸的酸酐的白色沉淀物, 然后在严格的情性氩气氛中用甲苯清洗。然后将由此获得的白色固体真空干燥约一天。分析表明产品是纯亚乙基-二氨基四乙酸的酸酐。

例子 B. 4. 5- (具有亚乙基-二氨基四乙酸-聚乙二醇嵌段的共聚物的合成)

使亚乙基-二氨基四乙酸的酸酐与分子量 400 - 800 的聚乙二醇的 1:1 等分部分反应。

B. 5-  $\delta$  氯化镁的制备实例

将一克金属镁在严格的情性氩气氛中引入到 250ml 的烧瓶中。在用具有回流引管和真空旋塞氩气烘干箱中准备该烧瓶。利用引管将约 100ml 的 n-氯丁烷加入镁中。将由此获得的混合物在氯丁烷的沸点在氩气流动下反应约 8 小时。在两个小时的反应之后, 获得具有粉状外观的灰色固体。在真空干燥六个小时之后, 获得白色粉末。

分析表明这是  $\delta$  形式的氯化镁。

B. 6- 镁基聚合物电解质制备的例子

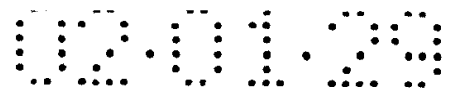
B. 6. 1- (聚合物电解质聚乙二醇/( $MgCl_2$ )<sub>x</sub>) 的制备

将镁盐预先溶解在乙酸乙酯中。在相同的溶剂中, 单独地制备聚乙二醇溶液。由此获得的两种溶液混合在一起。在回流下加热约 1 个小时后, 通过将其进行真空 ( $10^{-3}$  mbar) 处理并加热到约 100°C 除去溶剂。随后在高真空条件下 ( $10^{-6}$  mbar) 将剩下的任何残余溶剂去除约 2 天。

例子 B. 6. 2- (电解 (electrolitic) 聚合物聚乙二醇 (polyethylene glycol) - 聚甲基硅氧烷 (poymethil siloxane) 的合成)

将一定量聚合物聚乙二醇-聚甲基硅氧烷溶解在完全无水的乙醇中。单独地, 在相同的溶液中制备  $\delta$  氯化镁的溶液。然后将所获得的两种溶液混合在一起。随后将溶剂在真空中以 80°C 至 100° 的温度除去。

例子 B. 6. 3 - 通过用镁盐掺杂聚亚乙基-二氨基四-乙酸-聚醚



(polyetheal) 共聚物所获得的电解聚合物的合成)

所合成的聚亚乙基 - 二氨基四 - 乙酸 - 聚醚共聚物在共聚物的熔化温度下直接用镁盐掺杂。

例子 B. 6. 4 - (具有聚乙二醇或聚环氧乙烷和  $\delta$  氯化镁的基础的聚合物电解质的直接合成, 即没有溶剂)

各种分子量 (200 至 200, 000) 的聚醚聚合物直接用  $\delta$  -  $MgCl_2$  处理。通过加热和持续搅拌使得由此获得的非均相体系均质化以便盐在聚合物中完全溶解。

例子 B. 6. 5 - (具有聚乙二醇或聚环氧乙烷和  $\delta$  氯化镁的基础的聚合物电解质的直接合成, 即没有使用溶剂, 用  $P_2O_5$  酸化)

根据上述例子 B. 6. 4 所获得的聚合物电解质用 8wt% 的  $P_2O_5$  处理。通过搅拌获得聚合物电解质并使  $P_2O_5$  全部溶解所需时间是大约 4 小时。 $P_2O_5$  的添加提高了聚合物的粘性。

B. 7- 用玻璃纤维增强的聚合物电解质 12 的制备的例子

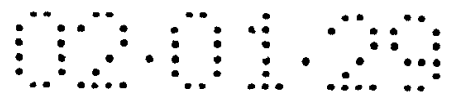
将熔融状态的液体聚合物电解质或固体聚合物电解质用于浸渍玻璃纤维织物。以这种方式, 获得聚合物电解质薄层, 它用玻璃纤维增强。

C- 所生产的试制品 (prototype) 的例子

对已经完成设定的任务和目的的试制品进行实际测试。

特别是, 在第一种情况 (具有用多孔滤纸加强的聚合物电解质的单一元件纽扣电池) 中, 在两种化合物预先加热之后, 将由烧结金属镁制成的并具有 8mm 直径的阳极盘 (阳极 10) 与用具有相同直径的纸盘加强的聚合物电解质 PEG400 的膜相叠置。在聚合物电解质膜的顶部上放置复合阴极膜 (阴极 11), 此复合阴极膜具有根据前述例子制备的、由液体悬浮物中的金属氧化物与石墨随后烘干所构成的嵌入材料的基础。将由此获得的元件容纳在由两个集流体 13 构成的体系中。在装配后的一小段时间, 此试制品显示了约 0.8 的电压。在大约 5 - 6 小时中, 电池试制品的电压增高直到约 1.8V。在以 5 至  $150 \mu A$  之间的恒定电流进行几次再充电, 试制品的阈值电压在 2 至 3V 之间。在放电后, 电压回到 1.8V。

在第二种情况 (用玻璃纤维加强的聚合物电解质的单一元件纽扣电



池)中,根据和第一种试制品相同的工序制备阳极 10 和阴极 11。在半情况下,作为聚合物电解质 12 的加强材料,采用厚度为 0.02mm 的玻璃纤维。此试制品的性能与第一试制品的那些相同,但是可逆性显著提高。

在第三种情况(具有用  $P_2O_5$  酸化并用玻璃纤维加强的聚合物电解质的单一元件纽扣电池)中,和与第一试制品相同的工序制备阳极 10 和阴极 11。通过  $P_2O_5$  进行的聚合物电解质 12 的酸化能够获得约 2.2V 的电压、以及优异的可逆性、高的比能量密度和可观的充电容量。

从上面给出的例子中,清楚的显示出将镁用于实现本发明目的的电池产品所获得的优点。另外,与锂相比,非常轻的元素镁呈现出更好的加工性能、好的反应性和氧化物还原电压的特点。镁可以交换两个电子的可能性能够达到 100% 的效率,并且以相同的体积、和锂相比,在充电方面镁可以达到提高 80%,在能量方面提高 45%。

实际上,根据在此所描述的技术所研制的体系能够获得优异的技术性能,并具有降低生产成本的优点,并且鉴于组成材料全部是无污染的并且通过镁的医疗和临床的应用表明它是安全的元素,达到环境影响的总的降低。

在不脱离本发明创造性思想的范围的情况下,可以对由此设想的本发明进行不同的变化和修改,对于本领域的技术人员而言,对达到本发明目的的一次(非可充电的)和二次电池(可充电的)进行修改是可能的,所有的修改和改进源自本领域的共知常识和本行业的实践、以及技术状态的自然演化。

说明书附图

---

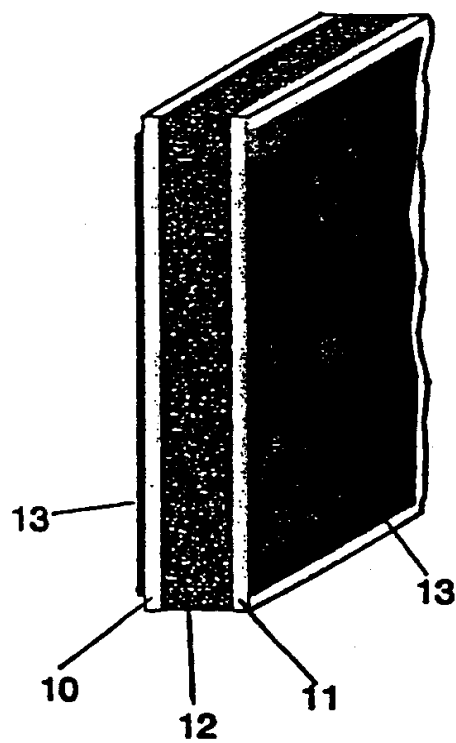


图 1