



(10) **DE 10 2015 116 867 A1** 2016.04.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 116 867.7**

(22) Anmeldetag: **05.10.2015**

(43) Offenlegungstag: **21.04.2016**

(51) Int Cl.: **H01M 4/48 (2006.01)**

H01M 10/054 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

14/515,844

16.10.2014

US

(74) Vertreter:

**KUHNEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising, DE**

(71) Anmelder:

**Toyota Motor Engineering & Manufacturing North
America, Inc., Erlanger, Ky., US**

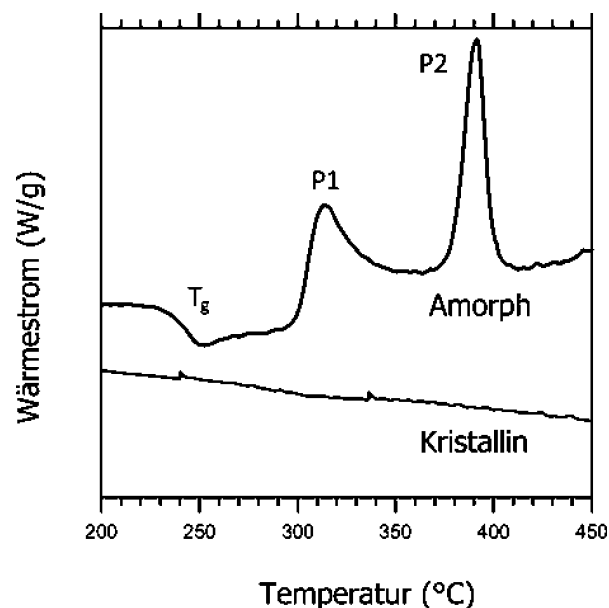
(72) Erfinder:

**Arthur, Timothy S., Ann Arbor, Mich., US; Mizuno,
Fuminori, Ann Arbor, Mich., US; Zhang, Ruigang,
Ann Arbor, Mich., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metastabile Vanadiumoxid-Kathodenmaterialien für eine wiederaufladbare Magnesiumbatterie**

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt wird eine elektrochemische Magnesiumzelle mit einer positiven Elektrode, die als einen aktiven Bestandteil ein Material der Formel $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d$ und/oder ein Material der Formel $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d[MgX_e]_g$ in einer metastabilen strukturellen und morphologischen Phase enthält. In den Formeln ist M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo; und X ist O oder ein Halogenid.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Magnesiumsekundärbatterie und eine Magnesiumbatterie mit einer Kathode auf Basis des Aktivmaterials gerichtet.

[0002] Lithium-Ionen-Batterien sind seit 1991 in kommerziellem Gebrauch und werden herkömmlicherweise als Leistungsquellen für tragbare elektronische Vorrichtungen verwendet. Die Technologie im Zusammenhang mit der Konstruktion und Zusammensetzung der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) war Gegenstand von Forschung und Verbesserungen und hat einen solchen Reifegrad erreicht, dass eine LIB-Batterie aus dem Stand der Technik Berichten zufolge eine Energiedichte von bis zu 700 Wh/l aufweist. Jedoch gilt selbst die am weitesten fortgeschrittene LIB-Technologie nicht als realisierbar als eine Leistungsquelle, die die Anforderungen an ein kommerzielles Elektrofahrzeug (EV) zukünftig erfüllen kann. Damit beispielsweise ein EV mit einer Reichweite von 300 Meilen einen Antrieb aufweist, der derzeitigen Fahrzeugen mit konventionellen Verbrennungsmotoren entspricht, ist ein EV-Batteriepack mit einer Energiedichte von ca. 2000 Wh/l erforderlich. Da diese Energiedichte nahe am theoretischen Limit eines Lithium-Ionen-Aktivmaterials liegt, werden derzeit Technologien untersucht, die Batteriesysteme höherer Energiedichte liefern können.

[0003] Magnesium als ein mehrwertiges Ion ist ein Elektrodenmaterial, das eine attraktive Alternative zu Lithium darstellt und potentiell eine sehr hohe volumetrische Energiedichte bereitstellen kann. Es weist ein stark negatives Standardpotential von $-2,375$ V gegen RHE, ein niedriges Äquivalentgewicht von 12, 15 g/eq und einen hohen Schmelzpunkt von 649°C auf. Im Vergleich zu Lithium ist es leicht zu handhaben, zu bearbeiten und zu entsorgen. Aufgrund seiner höheren relativen Häufigkeit ist es als ein Rohmaterial kostengünstiger als Lithium, und Magnesiumverbindungen sind generell weniger toxisch als Lithiumverbindungen. All diese Eigenschaften, gepaart mit der im Vergleich zu Lithium geringeren Empfindlichkeit von Magnesium gegenüber Luft und Feuchtigkeit, machen in Kombination aus Magnesium eine attraktive Alternative zu Lithium als ein Anodenmaterial.

[0004] Die Herstellung einer Batterie mit einer Anode auf Magnesiumbasis erfordert eine Kathode, die Magnesiumionen reversibel adsorbieren und desorbieren kann, sowie ein Elektrolytsystem, das Magnesiumionen effizient transportiert. In jedem dieser Bereiche werden gegenwärtig weltweit beträchtliche Anstrengungen in vielen Forschungsorganisationen unternommen, und die untersuchten aktiven Materialien

umfassen Schwefel in verschiedenen Formen, einschließlich elementarem Schwefel, Materialien, die als Chevrel-Verbindungen der Formel $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{T}_n$ bekannt sind (wobei x eine Zahl von 0 bis 4 ist, T Schwefel, Selen oder Tellur ist, und n 8 ist), und verschiedene Metalloxide, wie etwa MnO_2 (alpha-Mangandioxid, das durch Kalium stabilisiert ist), V_2O_5 und ionenstabilisierte Mangan-, Titan- oder Vanadium-Oxide oder -Hollandite.

[0005] Diesbezüglich ist V_2O_5 ein extrem vielversprechender Kandidat für die Mg-Batterie-Kathode, da es zu vielfältigen Redoxreaktionen zwischen $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ und V-Metall imstande ist. Auch ist V^{5+} als ein hoher Wertigkeitszustand ziemlich stabil, was bedeutet, dass die Betriebsspannung einfach erhöht werden kann. Verschiedene Forschungsgruppen haben über Anstrengungen berichtet, die auf den Nutzen von V_2O_5 als ein Positivelektrodenaktivmaterial gerichtet waren.

[0006] Sakurai et al. (US 4,675,260) beschreiben ein amorphes V_2O_5 , das durch Zugabe mindestens eines ersten Zusatzstoffs, ausgewählt aus der Gruppe P_2O_5 , TeO_2 , GeO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 und B_2O_3 , und/oder mindestens eines zweiten Zusatzstoffs, ausgewählt aus MoO_3 und WO_3 , hergestellt wird. Ein geschmolzenes Gemisch der Komponenten wird hergestellt und dann abgeschreckt. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Abschrecken durch Hindurchleiten durch eine Doppelwalzen-Abschreckvorrichtung. Das amorphe V_2O_5 wird als ein aktives Kathodenmaterial für eine Lithium-Batterie verwendet.

[0007] Tobishima et al. (US 4,737,424) beschreiben eine Lithium-Sekundärbatterie, die eine Kathode mit einem amorphen V_2O_5 -Aktivmaterial enthält. Im Wesentlichen reines V_2O_5 oder V_2O_5 , das mit P_2O_5 , TeO_2 , GeO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , GeO_2 , B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 und TiO_2 vermischt ist, ist als ein verwendbares Kathodenaktivmaterial angegeben. Das amorphe Material wird durch Schmelzen eines Gemischs der Komponenten und dann Abschrecken der Schmelze hergestellt. Es werden Lithium-Sekundärbatterien mit einer das amorphe V_2O_5 enthaltenden Kathode beschrieben.

[0008] Noguchi et al. (US 5,273,848) beschreiben ein Kathodenaktivmaterial, das eine amorphe feste Lösung aus V_2O_5 , P_2O_5 und einem Erdalkalimetalloxid (MO) und gegebenenfalls CoO_2 enthält. Das amorphe Material wird durch schnelles Abschrecken einer Schmelze der Komponenten hergestellt, und in einer Ausführungsform wird das Abschrecken unter Verwendung von Kupfer-Doppelwalzen durchgeführt. Beschrieben sind Lithium-Batterien, die auf einer Kathode aus dem amorphen V_2O_5 -Gemisch basieren.

[0009] Kelley et al. (US 2005/0079418) beschreiben ein Verfahren zum Herstellen von Dünnschichtbatterien, einschließlich Lithium-, Lithium-Ionen- und lithiumfreien Batterien. Zu den Materialien, die als ein verwendbares Kathodenaktivmaterial beschrieben werden, gehört amorphes V_2O_5 . Es sind keine tatsächlichen Arbeitsbeispiele für Batterien angegeben.

[0010] Chen et al. (US 2011/0070500) beschreiben ein Elektrodenmaterial, das durch Kombinieren eines amorphen Metalloxids und eines kristallinen Metalloxids hergestellt wird. Der Verbund wird sodann bei der Konstruktion einer Elektrode verwendet. Ein auf Vanadiumpentoxid basierendes Beispiel wird ebenfalls als von Nutzen als eine Kathode für eine Lithium-Sekundärbatterie beschrieben.

[0011] Aoyagi et al. (US 2012/0164537) beschreiben ein Kathodenmaterial, das V_2O_5 -Kristalliten in einer amorphen Phase einer Kombination von Metalloxiden enthält. Die Metalloxide der amorphen Phase beinhalten Vanadium, Eisen, Mangan, Silber, Kupfer, Cobalt, Nickel, Wolfram und Bor. Das Kristallit-/amorphe Zweiphasen-Material wird durch Kombinieren der Metalle als Oxide und Erhitzen des Gemischs in einem Elektroofen auf eine Temperatur von ca. 900 bis 1100°C und dann Gießen der Schmelze auf eine Edelstahlplatte erhalten. Es wird eine Magnesiumbatterie beschrieben, die das Zweiphasenmaterial als ein Kathodenaktivmaterial enthält.

[0012] Imamura et al. (Mg Intercalation Properties into V_2O_5 gel/Carbon Composites under High-Rate Condition; Journal of the Electrochemical Society, 150 (6) A753–A758 (2003)) beschreiben ein V_2O_5 -Kohlenstoff-Verbundmaterial, das Mg-Ionen einlagert, wenn daraus eine Elektrode erstellt wird. Der Verbund wird basierend auf einem V_2O_5 -Sol, d. h. einem hydratisierten V_2O_5 -Kristall, gebildet.

[0013] Miyayama et al. (Characterization of magnesium-intercalated V_2O_5 /carbon composites; Solid State Ionics, 161 (2003) 173–180) beschreiben V_2O_5 -Kohlenstoff-Verbundstoffe und untersuchen die reversible Diffusion von Mg^{2+} in die V_2O_5 -Xerogel-Struktur. Ein Strukturmodell des Xerogels wird beschrieben.

[0014] Banerjee et al. (US 2013/0101848) beschreiben VO_2 - und V_2O_5 -Nanopartikel, die mit Metallionen dotiert sind, um eine Metall-Isolator-Übergangstemperatur des Partikels zu einem Temperaturbereich nahe der Raumtemperatur zu verschieben und die Nanopartikel-Zusammensetzung für Beschichtungsanwendungen nutzbar zu machen, in denen thermochromes, elektrochromes und/oder mechanochromes Verhalten angestrebt wird. Eine Anwendung dieser Materialien als aktive Elektrodenstoffe ist nicht offenbart. Verwiesen wird auf VO_2 , das mit einem metastabilen Polymorph von Bor dotiert ist und über das

vermerkt ist, dass es als ein Kathodenmaterial für eine Lithium-Batterie von Interesse ist. Jedoch wird an keiner Stelle eine metastabile Form von V_2O_5 als ein aktives Kathodenmaterial in einer Magnesiumbatterie offenbart oder angeregt.

[0015] Kaneko et al. (US 8,241,792) beschreiben eine nicht-wässrige Lithium-Sekundärbatterie, die eine Kathode mit V_2O_5 als aktives Material enthält. Die Morphologie des V_2O_5 ist so eingestellt, dass es im Wesentlichen eine amorphe Matrix mit Einheiten aus geschichtetem kristallinem V_2O_5 ist. Die Länge der kristallinen Einheit wird auf 30 nm oder darunter geregelt. Nicht offenbart ist eine metastabile V_2O_5 -Phase als ein aktives Kathodenmaterial für eine Magnesiumbatterie.

[0016] Fuji et al. (US 5,437,943) beschreiben Sekundärbatterien mit Lithium- oder Natrium-Anoden und einer Kathode mit zwei aktiven Bestandteilen: 1) einem leitfähigen Polymer und 2) einem Metalloxid. In den Beispielen wird kristallines V_2O_5 als die zweite aktive Kathodenkomponente beschrieben. Es ist keine Offenbarung oder Anregung bezüglich eines Kathodenaktivs vorgesehen, welches eine metastabile Phase von V_2O_5 ist, und an keiner Stelle wird eine Magnesiumbatterie beschrieben.

[0017] Koksang (US 5,366,830) beschreibt eine Lithium-Batterie mit einem anfänglich kristallinen aktiven V_2O_5 -Kathodenbestandteil, der durch Entladung unter Lithiumionen-Insertion in die kristalline Struktur amorphisiert wird, was zu einer Störung des Kristallgitters führt.

[0018] Amatucci et al. (Investigation of Yttrium and Polyvalent Ion Intercalation into Nanocrystalline Vanadium Oxide; Journal of the Electrochemical Society, 148 (8) A940–A950 (2001)) (in der Erfindungsoffenlegung zitiert) beschreiben Studien, die zeigen, dass nanokristallines V_2O_5 zur reversiblen Einlagerung von Mg^{2+} imstande ist. Diese Entgegenhaltung liefert eine Beschreibung des Nutzens von nanokristallinem V_2O_5 als ein Kathodenaktivmaterial für einwertige und mehrwertige Ionen; nicht offenbart oder angeregt wird der Nutzen von V_2O_5 mit einer metastabilen Morphologie.

[0019] Imamura et al. (Mg Intercalation Properties into V_2O_5 gel/Carbon Composites under High-Rate Condition; Journal of the Electrochemical Society, 150 (6) A753–A758 (2003)) (in der Erfindungsoffenlegung zitiert) beschreiben ein V_2O_5 -Kohlenstoff-Verbundmaterial, das Mg-Ionen einlagert, wenn daraus eine Elektrode erstellt wird. Der Verbund wird basierend auf einem V_2O_5 -Sol, d. h. einem hydratisierten V_2O_5 -Kristall, gebildet. Der Nutzen von V_2O_5 mit einer metastabilen Morphologie wird in dieser Entgegenhaltung nicht offenbart oder angeregt.

[0020] Doe et al. (WO 2011/150093) (in der Erfindungsoffenlegung zitiert) beschreiben eine Reihe von Verbindungen, die sich als Kathodenmaterialien für eine Mg-Batterie eignen. In einer Ausführungsform wird eine V_2O_5 -Struktur hergestellt, indem zuerst eine MgV_2O_5 -Verbindung synthetisiert wird und dann das Mg durch ein elektrochemisches Verfahren entfernt wird. Das resultierende Material wird dahingehend beschrieben, dass es eine andere Schichtung von V_2O_5 -Schichten aufweist als unmittelbar hergestelltes V_2O_5 . Der Nutzen des so hergestellten, anders geschichteten V_2O_5 als ein Kathodenaktivmaterial für eine Mg-Batterie wird vorgeschlagen. In dieser Entgegenhaltung wird nicht der Nutzen von V_2O_5 mit einer metastabilen Morphologie offenbart oder ange-regt.

[0021] Jedoch kann keine der verschiedenen vorstehend beschriebenen Formen von V_2O_5 alle Anforderungen erfüllen, die notwendig sind, um als ein Positivelektrodenaktivmaterial in einer Magnesium-batterie zu fungieren, welche den Energiebedarf eines kommerziellen Elektrofahrzeugs decken würde. Es ist schwierig, nanokristalline Materialien dicht in die Kathode zu packen, was bedeutet, dass die Dicke der Kathode auf nanokristalliner Basis viel dicker sein dürfte als jene von Mikrometergroßen. Das heißt, dass die volumetrische Energiedichte für eine auf derartigen Materialien basierte Gesamtzelle vermindert würde. Auch fördern nanokristalline Materialien aufgrund des extrem hohen Oberflächenareals, das mit einer derartigen Struktur verbunden ist, eine Elektrolytzerersetzung.

[0022] In hydratisierten Formen von V_2O_5 wirkt viel Wasser als ein Ligand in der Struktur. Während der Insertion/Extraktion von Magnesium in einem typischen nichtwässrigen Medium ist Wasser ein unerwünschtes Molekül, da aufgrund der Freisetzung von Wasser eine nichtleitende und resistive Sperrschicht auf der Gegenanode gebildet wird.

[0023] Die prognostizierten Redoxpotentiale von $VOPO_4$ und V_2O_5 , die unter Verwendung von Ab-initio-Berechnungen bei etwa 2,3–2,6 V festgestellt werden, sind niedriger als andere bekannte Technologien, bei denen das Potential bei etwa 3 V festgestellt wurde. Aufgrund dessen vermindert eine niedrigere Spannung die Energiedichte der Batterie.

[0024] Daher ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines Kathodenaktivmaterials auf Basis von V_2O_5 , das die Anforderungen an eine Hochenergie-Magnesiumbatterie erfüllt und die Unzulänglichkeiten der herkömmlich bekannten Formen von V_2O_5 überwindet.

[0025] Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer positiven Elektrode, die auf dem Kathodenmaterial auf Basis von V_2O_5

basiert, und einer Magnesiumbatterie, die die positive Elektrode enthält und eine beträchtlich verbesserte Energiedichte und Leistungsfähigkeit im Vergleich zu bekannten elektrochemischen Vorrichtungen aus Magnesium aufweist.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0026] Auf diese und andere Aufgaben wird in der vorliegenden Erfindung eingegangen, deren erste Ausführungsform eine Kathode für eine Magnesium-batterie beinhaltet, die umfasst: einen Stromkollektor; und ein aktives Material der Formel (I):



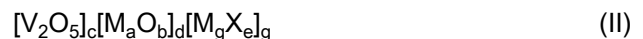
wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, d von 20 bis 65 Mol-% beträgt, und das aktive Material der Formel (I) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0027] In einer zweiten Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Magnesiumbatterie vor, umfassend: eine Anode; eine Kathode; und einen Elektrolyten; wobei die Kathode umfasst: ein aktives Material der Formel (I):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, d von 20 bis 65 Mol-% beträgt, und das aktive Material der Formel (I) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0028] In einer dritten Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Kathode für eine Magnesium-batterie vor, die umfasst: einen Stromkollektor; und ein aktives Material der Formel (II):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, X O, F, Cl, Br oder I ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, g von größer als 0 bis 25 Mol-% beträgt, e 1 ist, wenn X O ist, e 2 ist, wenn X F, Cl, Br oder I ist, und die Summe von c, d und g im Wesentlichen 100% beträgt, und das aktive Material der Formel (II) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwi-

schen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0029] In einer vierten Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Magnesiumbatterie vor, die umfasst:
eine Anode;
eine Kathode; und
einen Elektrolyten;
wobei die Kathode umfasst:
ein aktives Material der Formel (I):



wobei

M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist,
a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist,
b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,
c von 35 bis 80 Mol-% beträgt,
d von 20 bis 65 Mol-% beträgt, und
das aktive Material der Formel (I) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0030] Die vorstehenden Absätze sind als allgemeine Einleitung vorgesehen und sind nicht dazu gedacht, den Umfang der folgenden Ansprüche zu beschränken. Die vorliegend bevorzugten Ausführungsformen werden zusammen mit weiteren Vorteilen am besten unter Bezugnahme auf die folgende ausführliche Beschreibung in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen verstanden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0031] Fig. 1 zeigt die Differentialabstastkalometrie-Kurven für kristallines V_2O_5 und amorphes $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25).

[0032] Fig. 2 zeigt einen Vergleich der CV-Leistungsfähigkeit (engl. CV performance; CV = (cyclic voltammetry)) zwischen kristallinem V_2O_5 , amorphem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25), metastabilem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und thermodynamisch stabilem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) der kristallinen Phase.

[0033] Fig. 3 zeigt XRD-Spektren von kristallinem V_2O_5 , amorphem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25), metastabilem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und thermodynamisch stabilem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) der kristallinen Phase.

[0034] Fig. 4A, Fig. 4B und Fig. 4C zeigen Raster-elektronenmikroskop(SEM)-Aufnahmen von amorphem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) (Fig. 4A), metastabilem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) (Fig. 4B)

gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und thermodynamisch stabilem $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) der kristallinen Phase.

[0035] Fig. 5 ist ein schematisches Diagramm einer Magnesiumbatterie gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0036] Die vorliegenden Erfinder führen derzeit eine breitangelegte Untersuchung und Beurteilung von Materialien durch, welche als Kathodenaktivmaterialien für eine Magnesium-Sekundärbatterie fungieren können. Ziel dieser Untersuchung ist es, Kathodenaktivmaterialien zu finden, die leicht verfügbar, sicher und in einer Produktionsumgebung vergleichsweise einfach zu handhaben sind und die eine Magnesiumbatterie mit hoher Kapazität und hohem Arbeitspotential bereitstellen.

[0037] In dieser gesamten Beschreibung beinhalten sämtliche beschriebenen Bereiche alle Werte und Unterbereiche darin, sofern nichts anderes angegeben ist. Darüber hinaus hat der unbestimmte Artikel „ein“ bzw. „eine“ in der gesamten Beschreibung die Bedeutung von „eine(r) oder mehrere“, sofern nichts anderes angegeben ist.

[0038] Wie in US-Patentanmeldung Nr. 14/978,635, eingereicht am 13. November 2014, beschrieben ist, haben die Erfinder herausgefunden, dass amorphe Zusammensetzungen von Vanadiumoxid zur Insertion und Extraktion von Magnesium imstande sind, und dass ein solches Material, wenn es zu einer Kathode ausgestaltet wird, die Herstellung einer Magnesiumbatterie mit hoher Kapazität und hohem Arbeitspotential erlaubt. In laufenden Untersuchungen derartiger amorpher Materialien haben die Erfinder in Erfahrung gebracht, dass die amorphen V_2O_5 -Materialien bei Wärmebehandlung bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur des Systems eine strukturelle und morphologische Veränderung erfahren, wobei vor der Bildung eines thermodynamisch stabilen kristallinen Zustands eine strukturelle und morphologische Form erhalten wird, welche die Erfinder als den metastabilen Zustand identifizieren. Die Übergangstemperaturen für jeden dieser strukturellen und morphologischen Übergänge werden bei einer Differentialabstastkalometrie(DSC)-Analyse des Materials ersichtlich.

[0039] Beispielsweise, wie in Fig. 1 gezeigt, weist die DSC-Abtastung für amorphes $V_2O_5:P_2O_5$ (Molverhältnis 75:25) ein als P1 gekennzeichnetes erstes Maximum und ein als P2 gekennzeichnetes zweites Maximum auf. Die Erfinder haben in Erfahrung gebracht, dass bei Temperaturen von P2 und darüber eine thermodynamisch stabile Kristallstruktur erhal-

ten wird. Wird jedoch das amorphe System lediglich auf eine Temperatur zwischen P1 und einer geringeren Temperatur als dem Einsetzen des P2-Maximums erhitzt, wird eine metastabile morphologische Form erhalten, und die Erfinder haben unerwarteterweise herausgefunden, dass dann, wenn V_2O_5 dieser metastabilen strukturellen und morphologischen Phase als ein Kathodenaktivmaterial eingesetzt wird, eine beträchtlich verbesserte Batterieleistung erhalten werden kann im Vergleich zu Kathodenmaterialien, die auf der amorphen Phase und/oder der thermodynamisch stabilen kristallinen Phase basieren.

[0040] Somit stellt die vorliegende Erfindung in der ersten Ausführungsform eine Kathode für eine Magnesiumbatterie bereit, die umfasst: einen Stromkollektor; und ein aktives Material der Formel (I):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, d von 20 bis 65 Mol-% beträgt, und das aktive Material der Formel (I) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0041] Die Erfinder haben überraschenderweise herausgefunden, dass dann, wenn amorphe V_2O_5 -Materialien hergestellt und bei einer Temperatur zwischen P1 und einer geringeren Temperatur als dem Einsetzen des P2-Maximums für jenes System hitzebehandelt werden, eine metastabile strukturelle und morphologische Form erhalten wird, die ein Kathodenaktivmaterial bereitstellen kann, welches zu einer Redoxreaktion der 3V-Klasse imstande ist.

[0042] Wie in Tabelle 1 gezeigt, variieren die Werte der Glasübergangstemperatur (T_g), Übergangstemperatur der metastabilen Phase (P1) und Übergangstemperatur der thermodynamisch stabilen Phase (P2) je nach der chemischen Zusammensetzung des amorphen V_2O_5 .

[0043] Eine Amorphisierung des V_2O_5 kann unter Anwendung von herkömmlich bekannten Abschreck- und Kugelmahlverfahren durchgeführt werden. Die Zugabe von Glasbildnern, die mindestens eines aus P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 und MoO_3 enthalten, zu dem V_2O_5 während der Herstellung und ein sorgfältiges Überwachen der Bildungsverhältnisse liefern ein im Wesentlichen amorphes Material. Gemäß der vorliegenden Erfindung bedeutet die Umschreibung „im Wesentlichen amorph“, dass das Material bei einer XRD-Analyse keine kristallinen Peaks zeigt.

[0044] In einer weiteren Ausführungsform kann dem V_2O_5/MaO_b -Gemisch ein Magnesiumhalogenid oder

Magnesiumoxid zugegeben werden, um ein Verbindungsgemisch der Formel (II) zu bilden:



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, X O, F, Cl, Br oder I ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, g von größer als 0 bis 25 Mol-% beträgt, e 1 ist, wenn X O ist, e 2 ist, wenn X F, Cl, Br oder I ist, und die Summe von c, d und g im Wesentlichen 100% beträgt, und das aktive Material der Formel (II) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist. Erfindungsgemäß bedeutet die Umschreibung „im Wesentlichen 100%“, dass mindestens 98 Mol-% des Gemischs auf die Komponenten von Formel (II) zurückzuführen sind.

[0045] Der relative Gehalt in Mol-% von V_2O_5 in dem Material der Formel (I) oder Formel (II) beeinflusst die Leistungsfähigkeit einer Magnesiumzelle, die das Material als einen aktiven Kathodenbestandteil enthält. So kann in einer Ausführungsform handelsübliches V_2O_5 mit einer Mindestreinheit von 98%, bevorzugt einer Mindestreinheit von 99% und am bevorzugtesten einer Mindestreinheit von 99,5% mit einem Glasbildner und gegebenenfalls Magnesiumoxid oder einem Magnesiumhalogenid in einem ausgewählten Mol-%-Verhältnis physikalisch vermischt werden. Das physikalische Gemisch kann dann in irgendeiner herkömmlichen Mahlvorrichtung, wie etwa einer Kugelmühle, zerkleinert werden, bis ein XRD-Spektrum des gemahlten Verbindungsgemischs frei von Peaks ist, die mit einem kristallinen Material verbunden sind.

[0046] In einer anderen Ausführungsform wird das physikalische Gemisch des V_2O_5 , Glasbildners und gegebenenfalls Magnesiumoxids oder Magnesiumhalogenids in einem geeigneten Brennofen oder Ofen erhitzt und durch Fallenlassen in Wasser oder durch Pressen zwischen zwei Platten oder Walzen abgeschreckt. Die erhaltene amorphe feste Lösung kann dann pulverisiert werden.

[0047] In jedem Fall wird das erhaltene Material der amorphen Phase bei einer Temperatur über der T_g zwischen P1 und einer geringeren Temperatur als dem Einsetzen des P2-Maximums für jenes amorphe Material wärmebehandelt oder gegläht, um die metastabile strukturelle und morphologische Form zu erhalten.

[0048] Die Glühdauer kann zwischen 0,5 und 24 Stunden betragen, und die optimale Dauer und Temperatur zum Erhalt der metastabilen Phase kann durch DSC-Analyse, wie einem Durchschnittsfachmann bekannt, bestimmt werden.

[0049] Das Glühen kann unter einem Inertgas oder in Umgebungsluft durchgeführt werden. In einer Ausführungsform wird das Glühen in Umgebungsluft durchgeführt.

[0050] Zwar unterliegt die Korngröße des pulverförmigen Materials keinen Einschränkungen, doch beträgt die Korngröße in einer bevorzugten Ausführungsform 10 µm oder weniger, bevorzugter 5 µm oder weniger und am bevorzugtesten 1 µm oder weniger.

[0051] Zum Herstellen der Kathode kann das metastabile $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d$ der Formel (I) und/oder metastabile Material $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d[M_gX_e]_g$ der Formel (II) mit einem Bindemittel vermischt werden. Das Bindemittelmaterial unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, und irgendein Bindemittel, das von einem Fachmann als geeignet erkannt wird, kann eingesetzt werden. Geeignete Bindemittel können unter anderem Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Polyimid sein. Polytetrafluorethylen kann in einer bevorzugten Ausführungsform eingesetzt werden.

[0052] In einer Ausführungsform der Erfindung kann das metastabile $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d$ und/oder $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d[M_gX_e]_g$ mit einem kohlenstoffhaltigen Material, wie etwa Graphit, Kohlenstoffnanoröhren oder Kohlenstoffruß, vermischt werden.

[0053] Die Menge an Bindemittel und kohlenstoffhaltigem Material in der Kathodenzusammensetzung mag höchstens 50 Gew.-% betragen, bevorzugt höchstens 30 Gew.-% und bevorzugter höchstens 10 Gew.-%.

[0054] In einer weiteren Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Magnesiumbatterie vor, die umfasst: eine Anode; eine Kathode; und einen Elektrolyten; wobei die Kathode umfasst: ein aktives Material der Formel (I):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, d von 20 bis 65 Mol-% beträgt, und das aktive Material der Formel (I) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0055] In noch einer weiteren Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Magnesiumbatterie vor, die umfasst: eine Anode; eine Kathode; und einen Elektrolyten; wobei die Kathode umfasst: ein aktives Material der Formel (II):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, X O, F, Cl, Br oder I ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, g von größer als 0 bis 25 Mol-% beträgt, e 1 ist, wenn X O ist, e 2 ist, wenn X F, Cl, Br oder I ist, und die Summe von c, d und g im Wesentlichen 100% beträgt, und das aktive Material der Formel (II) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

[0056] Die Konstruktion der Kathode ist vorstehend beschrieben.

[0057] Die Anode der Magnesiumbatterie kann irgendeine Anode sein, die sich für eine Magnesiumbatterie eignet, einschließlich einer Anode aus Magnesiummetall oder einer Zusammensetzung enthaltend Magnesiummetall, wie etwa Mg_3Bi_2 . Das Anodenaktivmaterial kann ferner ein elektrisch leitendes Material und ein Bindemittel beinhalten. Beispiele für elektrisch leitende Materialien sind unter anderem Kohlenstoffpartikel, wie etwa Kohlenstoffruß. Beispielhafte Bindemittel sind unter anderem verschiedene Polymere, wie etwa PVDF, PTFE, SBR und Polyimid.

[0058] Eine Elektrolytschicht ist zwischen der Anode und Kathode angeordnet und kann einen Separator beinhalten, der hilft, eine elektrische Isolierung zwischen der positiven und negativen Elektrode aufrechtzuerhalten. Ein Separator kann Fasern, Partikel, ein Netz, eine poröse Lage oder andere Formen von Material beinhalten, welches dazu ausgebildet ist, die Gefahr von physikalischem Kontakt und/oder Kurzschluss zwischen den Elektroden zu verringern. Der Separator kann ein einstückiges Element sein oder kann eine Mehrzahl von separaten Abstandshalterelementen, wie etwa Partikel oder Fasern, beinhalten. Die Elektrolytschicht kann einen mit einer Elektrolytlösung getränkten Separator beinhalten. In einigen Beispielen, beispielsweise jenen, die einen Polymerelektrolyten verwenden, kann der Separator entfallen.

[0059] Die Elektrolytschicht kann ein nicht-wässriges Lösungsmittel, wie etwa ein organisches Lösungsmittel, und ein Salz des aktiven Ions, beispielsweise ein Magnesiumsalz, beinhalten. Magnesiumionen, die durch das Magnesiumsalz bereitgestellt werden, interagieren elektrolytisch mit dem/den aktiven Material(-ien). Ein Elektrolyt kann ein Elektrolyt sein, der Magnesiumionen beinhaltet oder auf andere Weise bereitstellt, wie etwa ein nicht-wässriger oder aprotischer Elektrolyt, der ein Magnesiumsalz beinhaltet. Der Elektrolyt kann ein organisches Lösungsmittel beinhalten. Magnesiumionen können als ein Salz

oder Komplex von Magnesium oder als jegliche geeignete Form vorliegen.

[0060] Ein Elektrolyt kann andere Verbindungen beinhalten, beispielsweise Zusatzstoffe, um die ionische Leitfähigkeit zu verbessern, und er kann in einigen Beispielen saure oder basische Verbindungen als Zusatzstoffe beinhalten. Ein Elektrolyt kann eine Flüssigkeit, Gel oder Feststoff sein. Ein Elektrolyt kann ein Polymerelektrolyt sein, der beispielsweise ein plastifiziertes Polymer beinhaltet, und er kann ein Polymer aufweisen, das mit Magnesiumionen getränkt ist oder auf andere Weise Magnesiumionen beinhaltet. In einigen Beispielen kann ein Elektrolyt ein geschmolzenes Salz beinhalten. In einem Aspekt kann der Elektrolyt Phenylmagnesiumchlorid (PhMgCl^+), Aluminiumtrichlorid (AlCl_3^-) in Tetrahydrofuran (THF) oder Magnesium-bis(trifluormethansulfonyl)imid $[\text{Mg}(\text{TFSI})_2]$ in Acetonitril (ACN) beinhalten. In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Elektrolyt $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ in ACN sein.

[0061] Das Kathodenaktivmaterial kann als ein Flächengebilde, Band, Partikel oder als andere physikalische Form vorliegen. Eine das Kathodenaktivmaterial enthaltende Elektrode kann durch einen Stromkollektor gestützt bzw. getragen sein.

[0062] Ein Stromkollektor kann ein Metall oder ein anderes elektrisch leitendes Flächengebilde beinhalten, auf dem die Elektrode getragen ist. Der Stromkollektor kann aus Kohlenstoff, Kohlenstoffpapier, Kohlenstofftuch oder einem Metall- oder Edelmetall-Gitter oder Folie gebildet sein.

[0063] Fig. 4 zeigt ein Beispiel für eine Ausgestaltung einer wiederaufladbaren Magnesiumzelle **5**. Die Zelle **5** beinhaltet eine positive Elektrode **10**, die das erfindungsgemäße metastabile $[\text{V}_2\text{O}_5]_c[\text{M}_a\text{O}_b]_d$ - und/oder $[\text{V}_2\text{O}_5]_c[\text{M}_a\text{O}_b]_d[\text{MgX}_e]_g$ -Material als das Kathodenaktivmaterial, eine Elektrolytschicht **12**, eine negative Elektrode **14**, einen Kathodenstromkollektor **16** und ein Negativelektrodengehäuse **18**, ein Positivelektrodengehäuse **20**, einschließlich einer inerten Schicht **21**, und eine Dichtung **22** beinhaltet. Die Elektrolytschicht **16** kann einen in Elektrolytlösung getränkten Separator beinhalten, und die positive Elektrode **10** kann durch den Kathodenstromkollektor **16** getragen sein. In diesem Beispiel beinhaltet die negative Elektrode **14** ein aktives Material aus Magnesiummetall.

[0064] Nachdem diese Erfindung allgemein beschrieben wurde, kann ein weitergehendes Verständnis durch Bezugnahme auf bestimmte spezifische Beispiele erlangt werden, welche hier lediglich zu Veranschaulichungszwecken vorgesehen sind und nicht als einschränkend gedacht sind, sofern nichts anderes angegeben ist.

BEISPIELE

[0065] Testmaterialien wie in Tabelle 1 aufgeführt wurden durch 20-stündiges Kugelmahlen der V_2O_5 - und P_2O_5 -Materialien bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 370 UpM unter Ar-Atmosphäre hergestellt. Die Kugeln und das Gefäß, welche für die Kugelmahlen-Synthese verwendet wurden, wurden aus ZrO_2 erstellt. Nach dem Kugelmahlen wurden die Proben in einer Umgebungsluftatmosphäre zu metastabilen bzw. thermodynamisch stabilen Phasen geölt.

V:P	Tg(°C)	P1(°C)	P2(°C)
8515	234,67	265,24	423,05
8020	236,07	287,02	390,84
7525	244,45	313,32	391,43
7030	256,76	409,42	440,45

[0066] Fig. 3 zeigt die XRD-Muster von thermodynamisch stabilem kristallinem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25), amorphem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25), metastabilem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25) und kristallinem V_2O_5 . Nach Herstellung des amorphen Materials wie oben beschrieben wurde das $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ der metastabilen Phase (Molverhältnis 75:25) durch 5-stündiges Glühen bei 325°C erhalten, und das kristalline $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25) wurde durch 5-stündiges Glühen bei 450°C erhalten.

[0067] Fig. 4 zeigt die SEM-Aufnahmen von thermodynamisch stabilem kristallinem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25), amorphem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25) und metastabilem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25). Nach Herstellung des amorphen Materials wie oben beschrieben wurde das $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ der metastabilen Phase (Molverhältnis 75:25) durch 5-stündiges Glühen bei 325°C erhalten, und das kristalline $\text{V}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5$ (Molverhältnis 75:25) wurde durch 5-stündiges Glühen bei 450°C erhalten.

[0068] Zyklische Voltammogramme jeder der hergestellten Proben wurden durch Verwenden einer Ag-Referenzelektrode erhalten. In jedem Fall war die Arbeitselektrode aus dem hergestellten aktiven Material, Acetylen-Ruß und PVDF-Bindemittel mit einem Gewichtsverhältnis von 50:25:25 auf Edelmetallgitter zusammengesetzt. Mg-Metall wurde als Gegenelektrode verwendet, und dann wurde entweder $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ oder $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ als ein Mg-Elektrolytsalz in Kombination mit einer Acetonitrillösung in Batteriegüte verwendet. Die Ag-Referenzlösung bestand aus 0,1 M AgNO_3 und 0,01 M TBAP als Trägersalz in Acetonitrillösung. Die Abtaste betrug 0,1 mV/s, und die Betriebstemperatur betrug 25°C unter Ar-Atmosphäre. Die zyklischen Voltammogramme sind in Fig. 2 gezeigt. Wie in der Kurve angegeben, wurde mit der

metastabilen Phase eine höhere Oxidationspeak-Höhe erhalten.

[0069] Zahlreiche Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung sind im Hinblick auf die obige Beschreibung und Beispiele möglich. Daher sollte verstanden werden, dass die Erfindung im Rahmen der folgenden Ansprüche anders ausgeübt werden kann als hier konkret beschrieben. Jegliche solchen Ausführungsformen sind dazu gedacht, in den Umfang der vorliegenden Erfindung zu fallen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4675260 [0006]
- US 4737424 [0007]
- US 5273848 [0008]
- US 2005/0079418 [0009]
- US 2011/0070500 [0010]
- US 2012/0164537 [0011]
- US 2013/0101848 [0014]
- US 8241792 [0015]
- US 5437943 [0016]
- US 5366830 [0017]
- WO 2011/150093 [0020]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Imamura et al. (Mg Intercalation Properties into V₂O₅ gel/Carbon Composites under High-Rate Condition; Journal of the Electrochemical Society, 150 (6) A753–A758 (2003)) [0012]
- Miyayama et al. (Characterization of magnesium-intercalated V₂O₅/carbon composites; Solid State Ionics, 161 (2003) 173–180) [0013]
- Amatucci et al. (Investigation of Yttrium and Polyvalent Ion Intercalation into Nanocrystalline Vanadium Oxide; Journal of the Electrochemical Society, 148 (8) A940–A950 (2001)) [0018]
- Imamura et al. (Mg Intercalation Properties into V₂O₅ gel/Carbon Composites under High-Rate Condition; Journal of the Electrochemical Society, 150 (6) A753–A758 (2003)) [0019]

Patentansprüche

1. Kathode für eine Magnesiumbatterie, umfassend:
einen Stromkollektor; und
ein aktives Material der Formel (I):



wobei

M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, d von 20 bis 65 Mol-% beträgt, und das aktive Material der Formel (I) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

2. Kathode nach Anspruch 1, wobei ein Gehalt des V_2O_5 von 50 bis 80 Mol% beträgt.

3. Kathode nach Anspruch 1, wobei ein Gehalt des V_2O_5 von 70 bis 80 Mol-% beträgt.

4. Kathode nach Anspruch 1, wobei ein Gehalt des V_2O_5 75 Mol-% beträgt.

5. Kathode nach Anspruch 1, wobei M_aO_b mindestens ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 und MoO_3 ist.

6. Kathode nach Anspruch 1, wobei $M_aO_b P_2O_5$ ist.

7. Kathode für eine Magnesiumbatterie, umfassend:
einen Stromkollektor; und
ein aktives Material der Formel (II):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, X O, F, Cl, Br oder I ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, g von größer als 0 bis 25 Mol-% beträgt, e 1 ist, wenn X O ist, e 2 ist, wenn X F, Cl, Br oder I ist, und die Summe von c, d und g im Wesentlichen 100% beträgt, und das aktive Material der Formel (II) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

8. Kathode nach Anspruch 7, wobei ein Gehalt des V_2O_5 von 50 bis 80 Mol% beträgt.

9. Kathode nach Anspruch 7, wobei M_aO_b mindestens ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 und MoO_3 ist.

10. Kathode nach Anspruch 7, wobei $M_aO_b P_2O_5$ ist.

11. Magnesiumbatterie, umfassend:
eine Anode;
eine Kathode; und
einen Elektrolyten;
wobei die Kathode umfasst:
ein aktives Material der Formel (II):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, X O, F, Cl, Br oder I ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, g von größer als 0 bis 25 Mol-% beträgt, e 1 ist, wenn X O ist, e 2 ist, wenn X F, Cl, Br oder I ist, und die Summe von c, d und g im Wesentlichen 100% beträgt, und das aktive Material der Formel (II) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

12. Magnesiumbatterie nach Anspruch 11, wobei ein Gehalt des V_2O_5 in der Verbindung der Formel (I) von 50 bis 80 Mol-% beträgt.

13. Magnesiumbatterie nach Anspruch 11, wobei ein Gehalt des V_2O_5 in der Verbindung der Formel (I) von 70 bis 80 Mol-% beträgt.

14. Magnesiumbatterie nach Anspruch 11, wobei ein Gehalt des V_2O_5 in der Verbindung der Formel (I) 75 Mol-% beträgt.

15. Magnesiumbatterie nach Anspruch 11, wobei M_aO_b mindestens ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 und MoO_3 ist.

16. Magnesiumbatterie nach Anspruch 11, wobei $M_aO_b P_2O_5$ ist.

17. Magnesiumbatterie, umfassend:
eine Anode;
eine Kathode; und
einen Elektrolyten;
wobei die Kathode umfasst:
ein aktives Material der Formel (II):



wobei M ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, B, Si, Ge und Mo ist, X O, F, Cl, Br oder I ist, a eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, c von 35 bis 80 Mol-% beträgt, g von größer als 0 bis 25 Mol-% beträgt, e 1 ist, wenn X O ist, e 2 ist, wenn X F, Cl, Br oder I ist, und die Summe von c, d und g im Wesentlichen 100% be-

trägt, und das aktive Material der Formel (II) eine metastabile strukturelle und morphologische Phase zwischen einer amorphen Phase und einer kristallinen Phase ist.

18. Magnesiumbatterie nach Anspruch 17, wobei ein Gehalt des V_2O_5 in der Verbindung der Formel (I) von 50 bis 80 Mol-% beträgt.

19. Magnesiumbatterie nach Anspruch 17, wobei ein Gehalt des V_2O_5 in der Verbindung der Formel (I) von 70 bis 80 Mol-% beträgt.

20. Magnesiumbatterie nach Anspruch 17, wobei M_aO_b mindestens ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 und MoO_3 ist.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

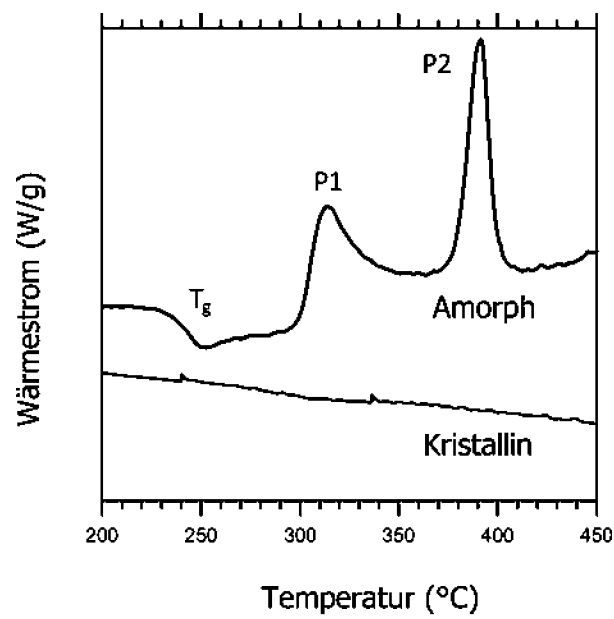


Fig. 1

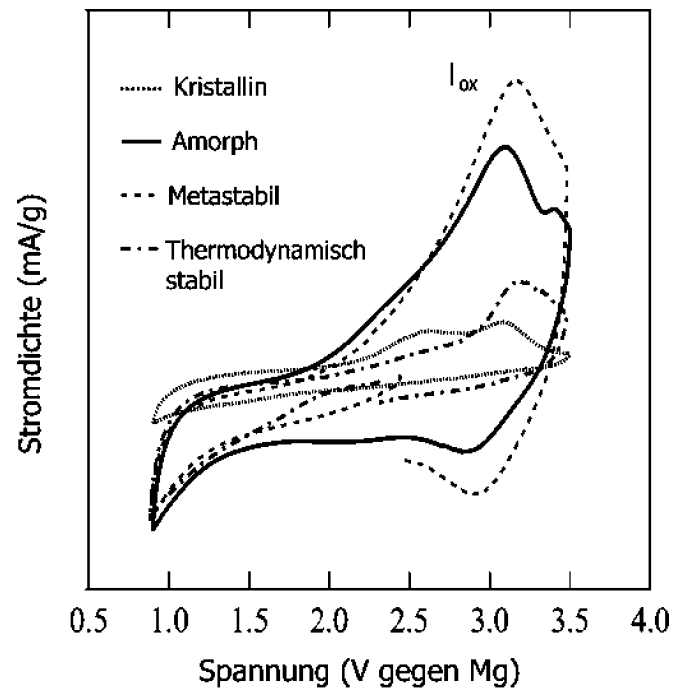


Fig. 2

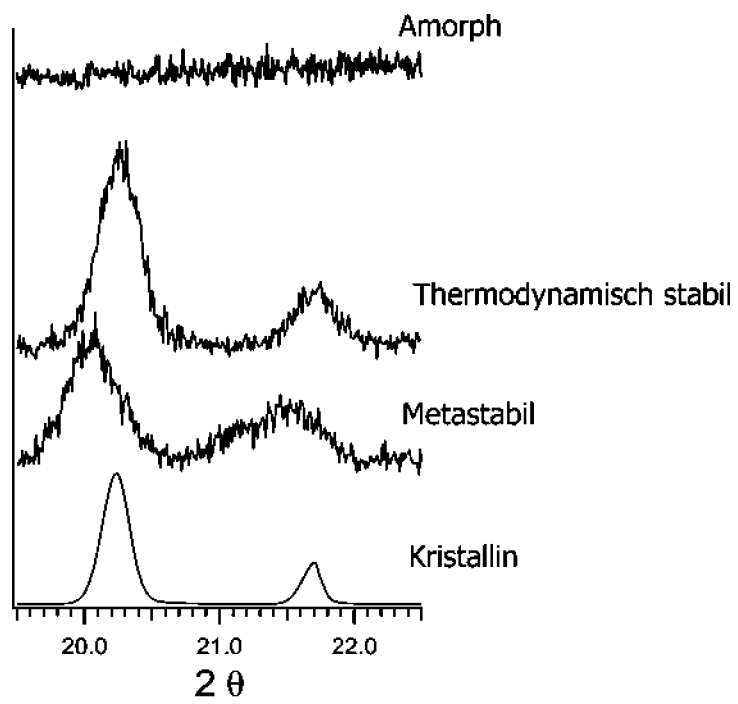


Fig. 3

Amorph

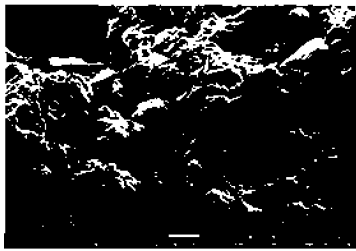


Fig. 4A

Metastabil

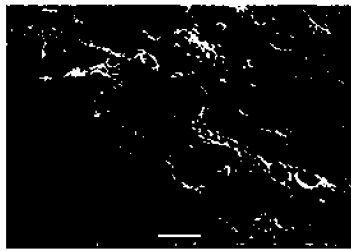


Fig. 4B

Thermodynamisch stabil

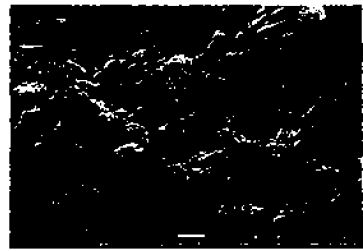


Fig. 4C

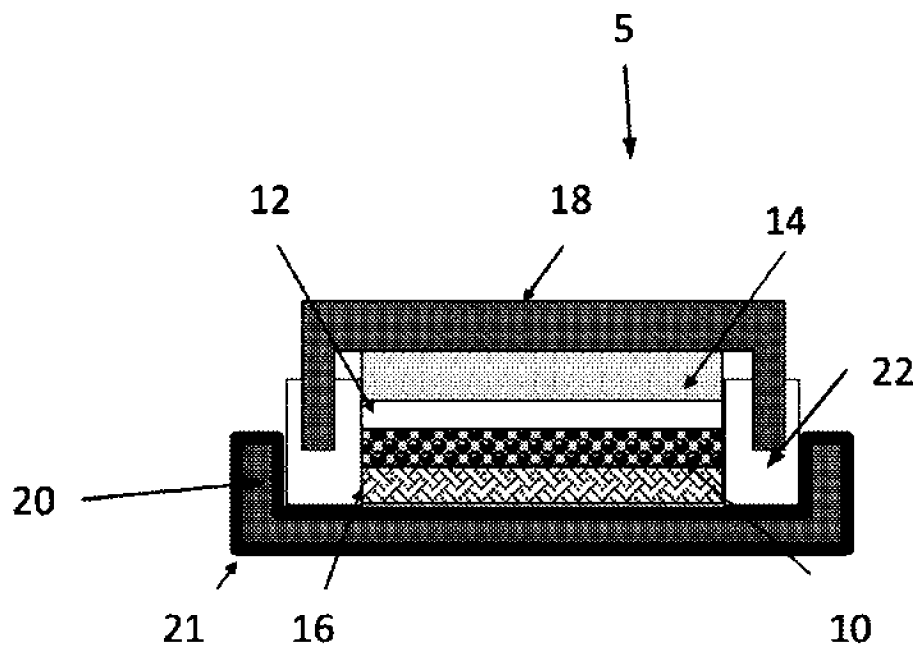


Fig. 5