



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105529454 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201510672259.5

(51)Int.CI.

(22)申请日 2015.10.16

H01M 4/48(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/131(2010.01)

申请公布号 CN 105529454 A

H01M 10/054(2010.01)

(43)申请公布日 2016.04.27

(56)对比文件

(30)优先权数据

US 4675260 A, 1987.06.23,

14/515,844 2014.10.16 US

CN 102412393 A, 2012.04.11,

(73)专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

CN 102544467 A, 2012.07.04,

地址 美国肯塔基

审查员 陈盛

(72)发明人 T・S・阿瑟尔 水野史教 张瑞刚

(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 李英

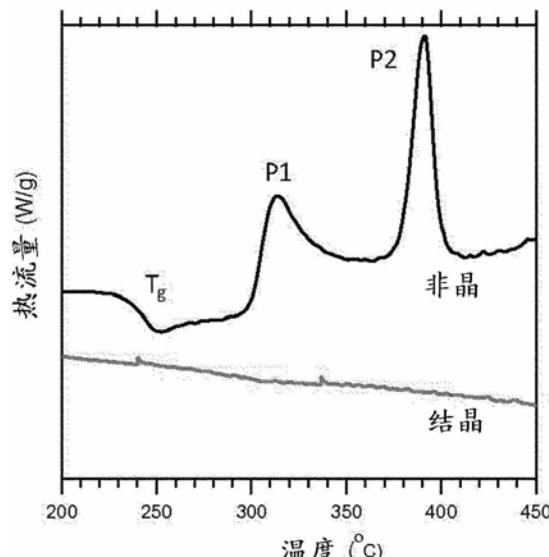
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

## (54)发明名称

用于可再充电镁蓄电池的亚稳氧化钒阴极  
材料

## (57)摘要

本发明涉及用于可再充电镁蓄电池的亚稳氧化钒阴极材料。提供了一种具有正电极的镁电化学电池，该正电极包含亚稳的结构与形态相的式 $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d$ 的材料和/或式 $[V_2O_5]_c[M_aO_b]_d[MgX_e]_g$ 的材料作为活性组分。在式中，M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素；X为O或卤素。



1. 用于镁蓄电池的阴极,包括:

集流体;和

式(I)的活性材料:



其中,

M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,

a为1至2的整数,

b为1至5的整数,

c为35至80mol%,

d为20至65mol%,且

式(I)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

2. 根据权利要求1的阴极,其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为50至80mol%。

3. 根据权利要求1的阴极,其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为70至80mol%。

4. 根据权利要求1的阴极,其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为75mol%。

5. 根据权利要求1的阴极,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为选自P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>中的至少一种材料。

6. 根据权利要求1的阴极,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

7. 用于镁蓄电池的阴极,包括:

集流体;和

式(II)的活性材料:



其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,X为O、F、Cl、Br或I,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,g为大于0至25mol%,当X为O时e为1,当X为F、Cl、Br或I时e为2,且c,d和g的总和为基本上100%,且式(II)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

8. 根据权利要求7的阴极,其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为50至80mol%。

9. 根据权利要求7的阴极,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为选自P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>中的至少一种材料。

10. 根据权利要求7的阴极,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

11. 镁蓄电池,包括:

阳极;

阴极;和

电解质;

其中该阴极包括:

式(I)的活性材料:



其中,

M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,

a为1至2的整数,

b为1至5的整数，

c为35至80mol%，

d为20至65mol%，且

式(I)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

12.根据权利要求11的镁蓄电池,其中式(I)的化合物中的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为50至80mol%。

13.根据权利要求11的镁蓄电池,其中式(I)的化合物中的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为70至80mol%。

14.根据权利要求11的镁蓄电池,其中式(I)的化合物中的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为75mol%。

15.根据权利要求11的镁蓄电池,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为选自P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>中的至少一种材料。

16.根据权利要求11的镁蓄电池,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

17.镁蓄电池,包括:

阳极;

阴极;和

电解质;

其中该阴极包括:

式(II)的活性材料:



其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,X为O、F、Cl、Br或I,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,g为大于0至25mol%,当X为O时e为1,当X为F、Cl、Br或I时e为2,且c、d和g的总和为基本上100%,且式(II)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

18.根据权利要求17的镁蓄电池,其中式(II)的化合物中的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为50至80mol%。

19.根据权利要求17的镁蓄电池,其中式(II)的化合物中的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为70至80mol%。

20.根据权利要求17的镁蓄电池,其中M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>为选自P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>中的至少一种材料。

## 用于可再充电镁蓄电池的亚稳氧化钒阴极材料

### 背景技术

[0001] 本发明涉及用于镁二次蓄电池的正电极活性材料以及具有基于该活性材料的阴极的镁蓄电池。

[0002] 自从1991年以来锂离子蓄电池已用于商业中并且通常用作便携式电子设备的电源。与锂离子蓄电池(LIB)的结构和组成相关的技术是研究和改进的主题，并且已成熟到一定的程度：据报道现有技术的LIB蓄电池具有最高达700Wh/L的能量密度。然而，即使是最先进的LIB技术，作为能够满足未来商用电动车辆(EV)的要求的电源也不被认为是可行的。例如，为了使300英里里程的EV具有相当于目前常规的内燃机车辆的动力传动机构，需要具有大约2000Wh/L的能量密度的EV蓄电池组。由于该能量密度接近于锂离子活性材料的理论极限，能够提供更高的能量密度的蓄电池系统的技术正在研究中。

[0003] 作为多价离子的镁相对于锂是有吸引力的替代电极材料，其能够潜在地提供非常高的体积能量密度。它具有-2.375V的高负性的标准电势(相对于RHE)、12.15g/eq的低当量和649°C的高熔点。与锂相比，它易于处理、机加工和处置。由于其更大的相对丰富度，作为原料成本低于锂，并且镁化合物通常具有低于锂化合物的毒性。所有这些性质与镁相比于锂的对空气和湿气的降低的敏感性结合起来使得镁作为阳极材料成为锂的有吸引力的替代物。

[0004] 制备具有基于镁的阳极的蓄电池需要能够可逆地吸附和脱附镁离子的阴极以及会有效地传输镁离子的电解质体系。在这些领域的每一个中的显著努力在世界各地的许多研究机构中正在进行，并且正在研究的活性材料包括各种形式的硫，包括单质硫，式 $Mg_xMo_6T_n$ 的被称作Chevrel化合物的材料(其中x为0至4的数字，T是硫、硒或碲，n为8)，以及各种金属氧化物，例如 $MnO_2$ (钾稳定的α-二氧化锰)、 $V_2O_5$ 和锰、钛或钒的离子稳定的氧化物或碱硬锰矿。

[0005] 在这一点上， $V_2O_5$ 是Mg镁蓄电池阴极的非常有希望的候选者，因为它在 $V^{5+}/V^{4+}/V^{3+}$ 和V金属之间具有多个氧化还原反应的能力。另外，作为高价态的 $V^{5+}$ 是相当稳定的，这意味着容易增加工作电压。多个研究小组已经报道了涉及使用 $V_2O_5$ 作为正电极活性材料的成果。

[0006] Sakurai等(U.S.4,675,260)描述了通过添加选自 $P_2O_5$ 、 $TeO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 和 $B_2O_3$ 中的至少一种第一添加剂和/或选自 $MoO_3$ 和 $WO_3$ 中的至少一种第二添加剂而制备的非晶 $V_2O_5$ 。准备这些组分的熔融混合物然后进行淬火。在一个优选的实施方案中，该淬火是由通过双辊淬火设备来完成。该非晶 $V_2O_5$ 用作锂蓄电池用活性阴极材料。

[0007] Tobishima等(U.S.4,737,424)描述了包含具有非晶 $V_2O_5$ 活性材料的阴极的锂二次蓄电池。作为有用的阴极活性材料，指出了基本上纯的 $V_2O_5$ 或混合有 $P_2O_5$ 、 $TeO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 和 $TiO_2$ 的 $V_2O_5$ 。通过熔融这些组分的混合物然后将熔体淬火来制备非晶材料。描述了具有包含该非晶 $V_2O_5$ 的阴极的锂二次蓄电池。

[0008] Noguchi等人(U.S.5,273,848)描述了一种含有 $V_2O_5$ 、 $P_2O_5$ 和碱土金属氧化物(MO)以及任选 $CoO_2$ 的非晶固溶体的阴极活性材料。通过快速淬火这些组分的熔体来制备该非晶材料，并且在一个实施方案中使用双铜辊进行淬火。描述了基于该非晶 $V_2O_5$ 混合物的阴极的

锂蓄电池。

[0009] Kelley等(U.S.2005/0079418)描述了一种制备薄膜蓄电池的方法,包括锂、锂离子和无锂蓄电池。所描述的用作阴极活性材料的材料包括非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。没有提供蓄电池的实际工作实例。

[0010] Chen等(U.S.2011/0070500)描述了通过将非晶金属氧化物和结晶金属氧化物组合来制备的电极材料。然后将该复合物用在电极的结构中。描述了基于五氧化二钒的实例以及作为锂二次蓄电池用阴极的用途。

[0011] Aoyagi等(U.S.2012/0164537)描述了在金属氧化物组合的非晶相的内部包含V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>微晶的阴极材料。该非晶相金属氧化物包括钒、铁、锰、银、铜、钴、镍、钨和硼。通过组合氧化物形式的金属并且在电炉中将该混合物加热至约900至1100℃的温度,然后将熔体浇注到不锈钢板上来获得该微晶/非晶双相材料。描述了包含该双相材料作为阴极活性材料的镁蓄电池。

[0012] Imamura等(Mg Intercalation Properties into V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gel/Carbon Composites under High-Rate Condition; Journal of the Electrochemical Society, 150 (6) A753-A758 (2003))描述了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>碳复合材料,当将该材料构造成电极时其插入Mg离子。基于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶胶即水合V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>晶体形成该复合材料。

[0013] Miyayama等(Characterization of magnesium-intercalated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon composites; Solid State Ionics, 161 (2003) 173–180)描述了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/碳复合材料并且研究了Mg<sup>2+</sup>到V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>干凝胶结构中的可逆扩散。描述了该干凝胶的结构模型。

[0014] Banerjee等(U.S.2013/0101848)描述了掺杂有金属离子的VO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>纳米粒子,以使得粒子的金属-绝缘体转变温度迁移至接近室温的温度范围,且使得纳米粒子组合物适用于需要热致变色、电致变色和/或机械变色的涂覆应用。没有公开这些材料作为电极活性剂的应用。提到了硼掺杂的VO<sub>2</sub>亚稳多晶型,指出其作为用于锂蓄电池的阴极材料是有兴趣的。然而,没有公开或建议亚稳形式的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为镁蓄电池中的活性阴极材料。

[0015] Kaneko等(U.S.8,241,792)描述了包含具有V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为活性材料的阴极的非水性锂二次蓄电池。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的形态被设置为具有层状结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>单元基本上非晶态的基质。该结晶单元的长度控制在30nm以下。没有公开亚稳V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相作为用于镁蓄电池的活性阴极材料。

[0016] Fujii等(U.S.5,437,943)描述了具有锂或钠阳极和具有两种活性组分的阴极的二次蓄电池,上述两种活性组分为:1) 导电性聚合物和2) 金属氧化物。在实施例中,结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>被描述作为二次阴极活性成分。没有提供关于阴极活性成分为亚稳相V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的公开或建议,且没有描述镁蓄电池。

[0017] Koksbang (U.S.5,366,830)描述了锂蓄电池,该锂蓄电池具有初始晶体V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阴极活性组分,其通过锂离子放电插入晶体结构中导致晶格破坏而被非晶化。

[0018] Amatucci等(Investigation of Yttrium and Polyvalent Ion Intercalation into Nanocrystalline Vanadium Oxide; Journal of the Electrochemical Society, 148 (8) A940-A950 (2001)) (在发明内容中引用)描述的研究显示了纳米晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>能进行Mg<sup>2+</sup>的可逆插入。该参考提供了利用纳米晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为用于单价和多价离子的阴极活性材料的说明,但没有公开或建议利用具有亚稳形态的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0019] Imamura等(Mg Intercalation Properties into V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gel/Carbon Composites

under High-Rate Condition; Journal of the Electrochemical Society, 150 (6) A753-A758 (2003) (在发明内容中引用) 描述了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>碳复合材料,当将该材料构造成电极时其插入Mg离子。基于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶胶即水合V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>晶体形成该复合材料。该参考没有公开或建议利用具有亚稳形态的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0020] Doe等(WO2011/150093) (在发明内容中引用) 描述了一系列适合用作Mg蓄电池的阴极材料的化合物。在一个实施方案中,通过首先合成化合物MgV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,然后通过电化学方法去除Mg来制备V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>结构。描述了所得的材料具有不同于直接制备的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>层堆叠。提出了如此制得的不同堆叠的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为用于Mg蓄电池的阴极活性材料的用途。该参考文献没有公开或建议利用具有亚稳形态的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0021] 然而,上述各种形式的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中的每一个都不能满足充当可供应商用电动车辆的能量需求的镁蓄电池的正电极活性材料所需的所有要求。纳米晶材料难以在阴极中致密地负载,这意味着纳米晶基阴极的厚度应比微米尺寸阴极的厚度厚得多。也就是说,对于基于这样的材料的全电池的体积能量密度会下降。另外,由于与这样的结构相关的极高的表面积,纳米晶材料将促进电解质的分解。

[0022] 在水合形式的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中,许多水在结构中充当配体。在镁于典型的非水性介质中插入/抽出期间,水是不需要的分子,因为在对电极阳极上形成因释放水所致的非导电性和电阻阻挡层。

[0023] 通过使用从头开始(ab-initio)计算在2.3-2.6V附近观察到的VOPO<sub>4</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的预测的氧化还原电势低于其它已知的技术,在已知的技术中在3V附近观察到该电势。结果,较低的电压降低了蓄电池的能量密度。

[0024] 因此,本发明的一个目的在于,提供一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>基阴极活性材料,其满足高能量镁蓄电池的要求并且克服传统已知的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>形式的缺点。

[0025] 本发明的另一个目的在于,提供一种基于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>基阴极材料的正电极以及一种相比于已知的镁电化学装置具有显著改善的能量密度和性能的包含该正电极的镁蓄电池。

## 发明内容

[0026] 通过本发明解决了这些和其它的目的,本发明的第一实施方案包括一种用于镁蓄电池的阴极,包括:

[0027] 集流体;和

[0028] 式(I)的活性材料:

[0029] [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub> (I)

[0030] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,d为20至65mol%,且式(I)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

[0031] 在第二实施方案中,本发明提供了一种镁蓄电池,包括:阳极;阴极;和电解质;其中该阴极包括:式(I)的活性材料:

[0032] [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub> (I)

[0033] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,d为20至65mol%,且式(I)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与

形态相。

[0034] 在第三实施方案中,本发明提供了一种用于镁蓄电池的阴极,包括:集流体;和式(II)的活性材料:

[0035]  $[V_2O_5]_c [M_aO_b]_d [MgX_e]_g$  (II)

[0036] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,X为O、F、Cl、Br或I,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,g为大于0至25mol%,当X为O时e为1,当X为F、Cl、Br或I时e为2,且c、d和g的总和为基本上100%,且式(II)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

[0037] 在第四实施方案中,本发明提供了一种镁蓄电池,包括:

[0038] 阳极;

[0039] 阴极;和

[0040] 电解质;

[0041] 其中该阴极包括:

[0042] 式(II)的活性材料:

[0043]  $[V_2O_5]_c [M_aO_b]_d [MgX_e]_g$  (II)

[0044] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,X为O、F、Cl、Br或I,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,g为大于0至25mol%,当X为O时e为1,当X为F、Cl、Br或I时e为2,且c、d和g的总和为基本上100%,且式(II)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构与形态相。

[0045] 前述段落通过一般介绍的方式提供,并不旨在限制下述权利要求的范围。通过参考下述的详细说明结合附图将会最好地理解目前优选的实施方案连同其它优点。

## 附图说明

[0046] 图1显示了结晶 $V_2O_5$ 和非晶 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)的差示扫描量热曲线。

[0047] 图2显示了结晶 $V_2O_5$ 、非晶 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)、根据本发明的一个实施方案的亚稳 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)及热力学稳定的晶相 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)的CV性能比较。

[0048] 图3显示了结晶 $V_2O_5$ 、非晶 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)、根据本发明的一个实施方案的亚稳 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)及热力学稳定的晶相 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)的XRD谱。

[0049] 图4A、4B和4C显示了非晶 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)(4A)、根据本发明的一个实施方案的亚稳 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)(4B)及热力学稳定的晶相 $V_2O_5:P_2O_5$ (75:25摩尔比)的扫描电子显微照片(SEM)。

[0050] 图5是根据本发明的一个实施方案的镁蓄电池的示意图。

## 具体实施方式

[0051] 本发明人正在进行可以充当用于镁二次蓄电池的阴极活性材料的材料的宽范围研究和评估。本研究的目的在于发现如下阴极活性材料:可容易得到、在生产环境中安全且相对容易处理并提供具有高容量和高工作电势的镁蓄电池。

[0052] 在整个说明书中,描述的所有范围包括在其中的所有值和子范围,除非另有说明。另外,不定冠词“一个(a)”或“一个(an)”在整个说明书中具有“一个或多个”的意思,除非另

有说明。

[0053] 如同2014年11月13日提交的美国专利申请No.14/978,635中所描述的,发明人发现了氧化钒的非晶组合物能够进行镁插入和抽出,并且当将这样的材料配制成阴极时允许生产具有高容量和工作电势的镁蓄电池。在对这类非晶材料的持续研究中,发明人已经知晓,经过热处理,该非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>材料在高于该体系的玻璃化转变温度的温度下经历结构和形态的变化,其中,在热力学稳定的晶态形成之前,获得了发明人认定为亚稳态的结构和形态的形式。这可以通过材料的差示扫描量热(DSC)分析来发现这些结构和形态转变中的每一个的转变温度。

[0054] 例如,如图1所示,非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)的DSC扫描显示了标记为P1的第一最大值和标记为P2的第二最大值。发明人已经知道,在P2以上的温度下,获得了热力学稳定的晶体结构。然而,当非晶体系只被加热至从P1的温度至小于P2最大值的起点的温度时,获得了亚稳形态的形式,且不期望的是,发明人已经发现,该亚稳的结构与形态相的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>用作阴极活性材料,与基于非晶相和/或热力学稳定的晶相的阴极材料相比,可获得显著改进的蓄电池性能。

[0055] 因此,在第一实施方案中,本发明提供了一种用于镁蓄电池的阴极,包括:集流体;和式(I)的活性材料:

[0056] [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub> (I)

[0057] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,d为20至65mol%,并且式(I)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构和形态相。

[0058] 发明人已惊讶地发现,当制备并在从该体系的P1至小于P2最大值的起点温度的温度下热处理非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>材料时,获得了亚稳的结构和形态的形式,其可提供能进行3V级别氧化还原反应的阴极活性材料。

[0059] 如表1所示,玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)、亚稳相转变温度(P1)和热力学稳定相转变温度(P2)的值根据非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的化学组成而改变。

[0060] 可采用传统已知的淬火和球磨方法来进行V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的非晶化。在制备期间向V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>加入包含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>中的至少一种的玻璃成型剂并通过仔细监控成型条件,提供了基本上非晶的材料。根据本发明,术语“基本上非晶”意味着当通过XRD分析时,该材料没有显示出任何结晶峰。

[0061] 在另外的实施方案中,可以向V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>混合物中加入卤化镁或氧化镁以形成式(II)的复合混合物:

[0062] [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub>[MgX<sub>e</sub>]<sub>g</sub> (II)

[0063] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,X为O、F、Cl、Br或I,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,g为大于0至25mol%,当X为O时e为1,当X为F、Cl、Br或I时e为2,且c,d和g的总和为基本上100%,且式(II)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构和形态相。根据本发明,术语“基本上100%”意味着混合物的至少98mol%是式(II)的成分。

[0064] 在式(I)或式(II)的材料中的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的相对mol%含量影响包含该材料作为阴极活性组分的镁电池的性能。因此,在一个实施方案中,可以将商购的具有98%的最小纯度、优选

99%的最小纯度且最优先选99.5%的最小纯度的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与玻璃成型剂及任选的氧化镁或卤化镁以所选的摩尔%比例物理混合。然后可以将该物理混合物在任何传统的研磨装置(例如球磨机)中共磨碎,直到经研磨的复合混合物的XRD谱没有与结晶材料相关的峰。

[0065] 在另一个实施方案中,在适当的炉或烘箱中加热该V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、玻璃成型剂和任选的氧化镁或卤化镁的物理混合物并且通过丢进水中或者通过在两个板或辊之间压制来将其淬火。然后可粉碎所得到的非晶固溶体。

[0066] 在任一情况下,将得到的非晶相材料在高于该非晶材料的T<sub>g</sub>的从P1至小于P2最大值的起点温度的温度下进行热处理或退火,以获得亚稳的结构与形态的形式。

[0067] 退火时间可以为0.5至24小时,且获得亚稳相的最佳时间和温度可通过本领域技术人员已知的DSC分析来确定。

[0068] 可以在惰性气体或在环境空气中进行退火。在一个实施方案中,在环境空气中进行退火。

[0069] 尽管没有限制粉状的材料的粒度,但是在一个优选的实施方案中,粒度为10μm以下,更优先为5μm以下并且最优先为1μm以下。

[0070] 为了制备阴极,可以将该式(I)的亚稳[V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub>和/或式(II)的亚稳材料[V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub>[MgX<sub>e</sub>]<sub>g</sub>与粘合剂混合。粘合剂材料不特别限定并且可以采用由本技术领域的技术人员认为合适的任何粘合剂。合适的粘合剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)和聚酰亚胺。在一个优选的实施方案中可以采用聚四氟乙烯。

[0071] 在本发明的一个实施方案中,可以将该亚稳[V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub>和/或[V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub>[MgX<sub>e</sub>]<sub>g</sub>与含碳材料(例如石墨、碳纳米管或炭黑)混合。

[0072] 该阴极组合物中的粘合剂和含碳材料的量可以为不大于50重量%,优选不大于30重量%,并且更优先不大于10重量%。

[0073] 在进一步的实施方案中,本发明提供了一种镁蓄电池,包括:阳极;阴极;和电解质;其中该阴极包括:式(I)的活性材料:

[0074] [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub> (I)

[0075] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,d为20至65mol%,并且式(I)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构和形态相。

[0076] 在再进一步的实施方案中,本发明提供了一种镁蓄电池,包括:阳极;阴极;和电解质;其中该阴极包括:式(II)的活性材料:

[0077] [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>c</sub>[M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>]<sub>d</sub>[MgX<sub>e</sub>]<sub>g</sub> (II)

[0078] 其中M为选自P、B、Si、Ge和Mo的元素,X为O、F、Cl、Br或I,a为1至2的整数,b为1至5的整数,c为35至80mol%,g为大于0至25mol%,当X为O时e为1,当X为F、Cl、Br或I时e为2,且c,d和g的总和为基本上100%,且式(II)的活性材料为介于非晶相和晶相之间的亚稳的结构和形态相。

[0079] 以上描述了阴极的构造。

[0080] 镁蓄电池的阳极可以是适合于镁蓄电池的任何阳极,包括镁金属或包含镁金属的组合物(例如Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>)的阳极。该阳极活性材料可进一步包括导电性材料和粘合剂。导电性材

料的实例包括碳颗粒，例如炭黑。粘合剂的实例包括各种聚合物，例如PVDF、PTFE、SBR和聚酰亚胺。

[0081] 电解质层设置在该阳极和阴极之间，并且可以包括分隔体，该分隔体帮助在正电极和负电极之间保持电绝缘。分隔体可以包括配置为降低电极之间的物理接触和/或短路的风险的材料的纤维、颗粒、网、多孔片或其它形式。该分隔体可以是单一元件，或者可以包括多个离散间隔元件，例如颗粒或纤维。该电解质层可以包括浸渍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，可以省略分隔体。

[0082] 电解质层可以包括非水性溶剂(例如有机溶剂)和活性离子的盐(例如镁盐)。由镁盐提供的镁离子通过电解与(一种或多种)活性材料相互作用。电解质可以是包括或以其它方式提供镁离子的电解质，例如包括镁盐的非水性或非质子的电解质。电解质可包括有机溶剂。镁离子可以以镁的盐或络合物存在，或者以任何适当的形式存在。

[0083] 电解质可包括其它化合物，例如提高离子导电性的添加剂，并且在一些实例中可包括酸性或碱性化合物作为添加剂。电解质可以是液体、凝胶或固体。电解质可以是聚合物电解质，例如包括增塑聚合物，并且可以具有浸渍有镁离子或以其它方式包括镁离子的聚合物。在一些实例中，电解质可包括熔融盐。在一方面，电解质可包括在四氢呋喃(THF)中的苯基氯化镁( $\text{PhMgCl}^+$ )三氯化铝( $\text{AlCl}_3^-$ )或在乙腈(ACN)中的双(三氟甲磺酰基)酰亚胺镁 [ $\text{Mg(TFSI)}_2$ ]。在一个优选的实施方案中，电解质可以是在ACN中的 $\text{Mg(TFSI)}_2$ 。

[0084] 阴极活性材料可以以片、带、颗粒或其它物理形态存在。可以通过集流体支撑包含该阴极活性材料的电极。

[0085] 集流体可以包括金属或其它导电片，在其上支撑电极。该集流体可以由碳、碳纸、碳布或金属或贵金属网或箔制成。

[0086] 图4显示了可再充电镁电池5的一种配置的实例。该电池5包括正电极10(其包括根据本发明的亚稳 $[\text{V}_2\text{O}_5]_c[\text{M}_a\text{O}_b]_d$ 和/或 $[\text{V}_2\text{O}_5]_c[\text{M}_a\text{O}_b]_d[\text{MgX}_e]_g$ 材料作为阴极活性材料)、电解质层12、负电极14、阴极集流体16、负电极壳体18、包括惰性层21的正电极壳体20以及密封垫圈22。该电解质层12可以包括浸泡在电解质溶液中的分隔体，并且可以由阴极集流体16支撑该正电极10。在该实例中，负电极14包括镁金属的活性材料。

[0087] 已经大体上描述了本发明，通过参考某些具体的实施例可以获得进一步的理解，在此提供这些实施例仅是为了说明的目的，而不旨在进行限制，除非另有说明。

#### [0088] 实施例

[0089] 通过在Ar气氛中以370rpm的转速球磨 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 材料20小时来制备表1中列出的测试材料。用于球磨合成的球和罐由 $\text{ZrO}_2$ 制成。球磨后，在环境空气的气氛下将样品分别退火为亚稳相和热力学稳定相。

| V:P    | Tg (°C) | P1 (°C) | P2 (°C) |
|--------|---------|---------|---------|
| [0090] | 8515    | 234.67  | 265.24  |
|        | 8020    | 236.07  | 287.02  |
|        | 7525    | 244.45  | 313.32  |
|        | 7030    | 256.76  | 409.42  |
|        |         |         | 440.45  |

[0091] 图3显示了热力学稳定结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)、非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)、亚稳V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)及结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的XRD图谱。在如上制备非晶材料后,通过在325℃退火5小时获得亚稳相V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比),且通过在450℃退火5小时获得结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)。

[0092] 图4显示了热力学稳定结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)、非晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)及亚稳V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)的SEM照片。在如上制备非晶材料后,通过在325℃退火5小时获得亚稳相V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比),且通过在450℃退火5小时获得结晶V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(75:25摩尔比)。

[0093] 通过使用Ag参比电极获得了每个所制备样品的循环伏安图。在每一种情况下,工作电极由在不锈钢网上以50:25:25的重量比所制备的活性材料、乙炔黑和PVDF粘合剂构成。将Mg金属用作对电极,并且然后将Mg(TFSI)<sub>2</sub>或Mg(C1O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>用作与蓄电池级的乙腈溶液组合的Mg电解质的盐。Ag参比溶液由在乙腈溶液中的0.1M AgNO<sub>3</sub>和作为支持盐的0.01M TBAP组成。在Ar气氛下,扫描速率为0.1mV/秒并且工作温度为25℃。在图2中显示了循环伏安图。如曲线所示,由亚稳相获得了更高的氧化峰高度。

[0094] 根据上述描述和实施例,对本发明的许多修改和改变是可能的。因此,应当理解,在下述的权利要求书的范围内,可以以除了如本文中具体描述的以外的方式实施本发明。将任何这样的实施方案确定为在本发明的范围之内。

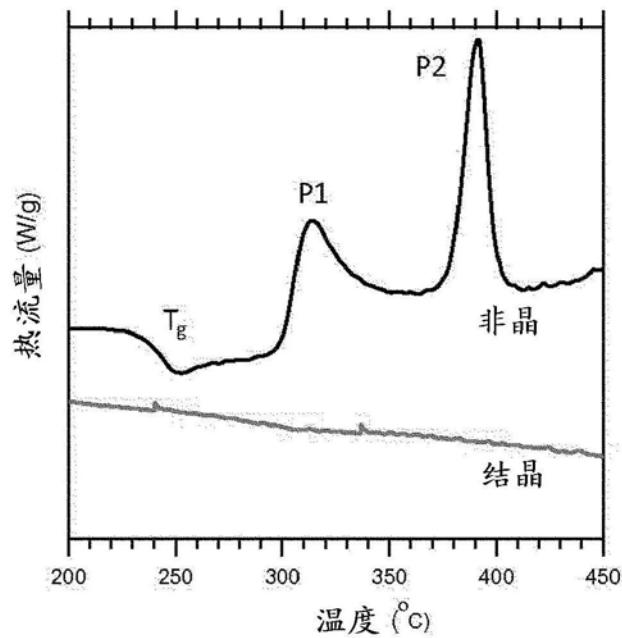


图1

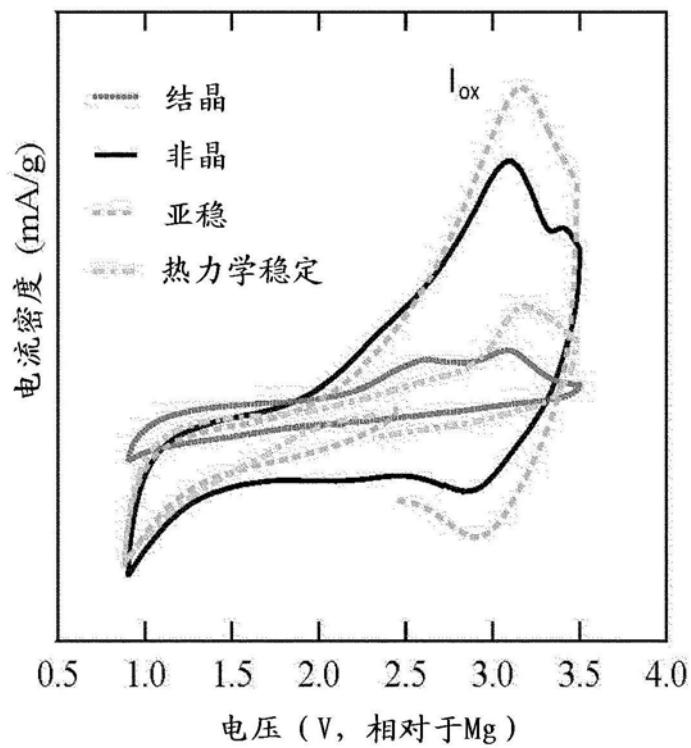


图2

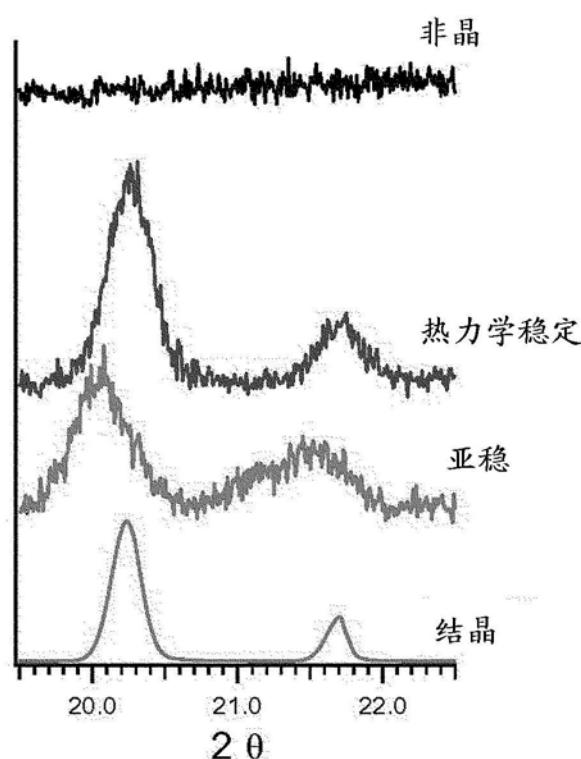


图3

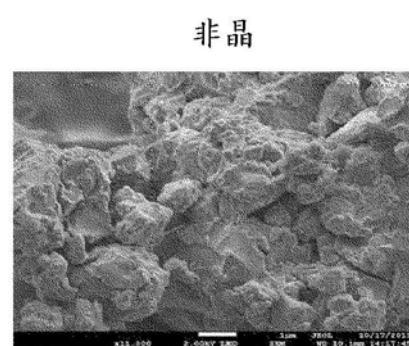


图4A

亚稳

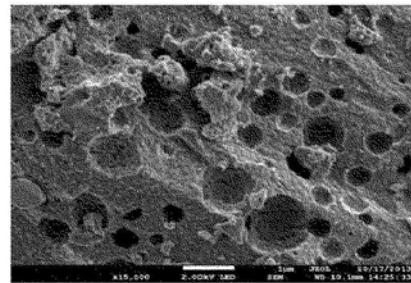


图4B

热力学稳定

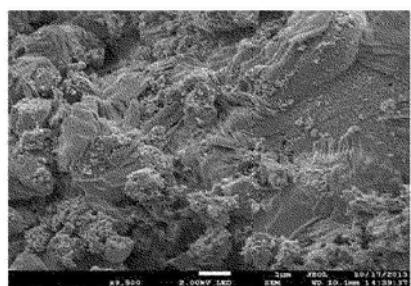


图4C

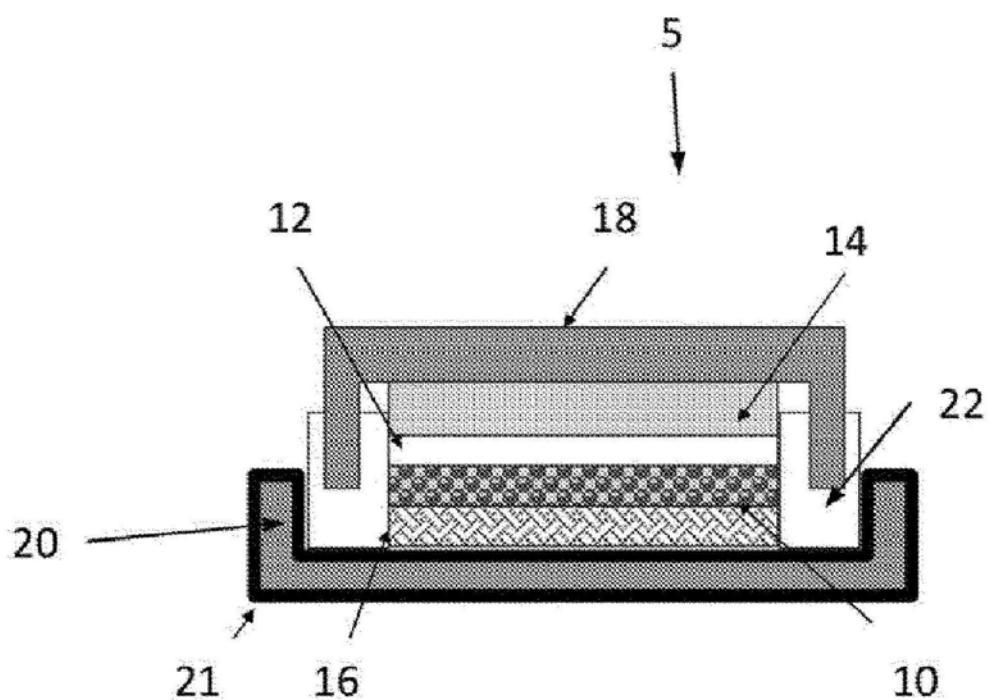


图5