

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
25. Juni 2015 (25.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/090897 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/075824

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. November 2014 (27.11.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 227 049.6
20. Dezember 2013 (20.12.2013) DE

(71) Anmelder: VARTA MICRO INNOVATION GMBH
[AT/AT]; Stremayrgasse 9, A-8010 Graz (AT).

(72) Erfinder: KOLLER, Stefan; Jakoministraße 28, A-8010
Graz (AT). GOD, Colin; Jakoministraße 31/6, A-8010
Graz (AT).

(74) Anwalt: EBERLE, M; Patentanwälte Ruff, Wilhelm,
Beier, Dauster & Partner, Kronenstraße 30, 70174 Stuttgart
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MAGNESIUM BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE FOR THE MAGNESIUM BATTERY

(54) Bezeichnung : MAGNESIUMBATTERIE UND NEGATIVE ELEKTRODE DAFÜR



Fig. 5

(57) Abstract: The invention relates to a magnesium
battery comprising at least one positive electrode which
contains an active material that is capable of reversibly
incorporating and releasing magnesium ions, at least one
negative electrode which contains an active material that is
capable of reversibly incorporating and releasing
magnesium ions, and an electrolyte which contains a
magnesium salt. The active material of the negative
electrode comprises at least one carbon modification and
preferably additionally one metal of the group comprising
silicon, germanium, tin, zinc, antimony, bismuth,
aluminum, and manganese. The invention further relates to
a negative electrode for a magnesium battery.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine
Magnesiumbatterie umfassend mindestens eine positive
Elektrode, die ein Aktivmaterial enthält, das
Magnesiumionen reversibel ein- und auszulagern vermag,
mindestens eine negative Elektrode, die ein Aktivmaterial
enthält, welches Magnesiumionen reversibel ein- und
auszulagern vermag, und einen ein Magnesiumsalz
enthaltenden Elektrolyten, wobei das Aktivmaterial der
negativen Elektrode mindestens eine
Kohlenstoffmodifikation und bevorzugt zusätzlich ein
Metall aus der Gruppe mit Silizium, Germanium, Zinn,
Zink, Antimon, Bismut, Aluminium und Mangan umfasst.

Weiterhin wird eine negative Elektrode für eine Magnesiumbatterie beschrieben.

WO 2015/090897 A1

Magnesiumbatterie und negative Elektrode dafür**Anwendungsgebiet und Stand der Technik**

Die Erfindung betrifft eine wieder aufladbare Magnesiumbatterie und eine negative Elektrode für eine wieder aufladbare Magnesiumbatterie.

5 Der Begriff „Batterie“ meinte ursprünglich mehrere in Serie geschaltete elektrochemische Zellen in einem Gehäuse. Heute werden auch einzelne elektrochemische Zellen häufig als Batterie bezeichnet. Bei der Entladung einer elektrochemischen Zelle findet eine energieliefernde chemische Reaktion statt, welche sich aus zwei elektrisch miteinander gekoppelten, aber räumlich voneinander getrennten Teilreaktionen zusammensetzt. Eine bei vergleichsweise niedrigerem
10 Redoxpotenzial stattfindende Teilreaktion läuft an der negativen Elektrode ab, eine bei vergleichsweise höherem Redoxpotenzial an der positiven Elektrode. Bei der Entladung werden an der negativen Elektrode durch einen Oxidationsprozess Elektronen freigesetzt, resultierend in einem Elektronenstrom über einen äußeren Verbraucher zur positiven Elektrode, von der eine entsprechende Menge an Elektronen aufgenommen wird. An der positiven Elektrode findet also
15 ein Reduktionsprozess statt. Zeitgleich kommt es zu einem der Elektrodenreaktion entsprechenden Ionenstrom innerhalb der Zelle. Dieser Ionenstrom wird durch einen ionisch leitenden Elektrolyten gewährleistet. In sekundären oder wiederaufladbaren Zellen und Batterien ist diese Entladereaktion reversibel, es besteht also die Möglichkeit, die bei der Entladung erfolgte Umwandlung chemischer Energie in elektrische umzukehren. Werden in diesem Zusammenhang
20 die Begriffe „Anode“ und „Kathode“ benutzt, benennt man die Elektroden in der Regel entsprechend ihrer Entladefunktion. Die negative Elektrode in solchen Zellen ist also die Anode, die positive Elektrode die Kathode.

Unter den sekundären Zellen und Batterien werden vergleichsweise hohe Energiedichten von Zellen und Batterien auf Basis von Lithiumionen erreicht. Bei Batterien auf Basis von Lithiumionen ist allerdings problematisch, dass sie aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium und damit
25 gegebenenfalls einhergehenden Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten ein gewisses Sicherheitsrisiko darstellen können. Weiterhin ist Lithium ein relativ teures Element. Insbesondere vor dem Hintergrund einer zunehmenden Elektromobilisierung und der damit verbundenen Nachfrage nach großen und leistungsstarken Lithiumbatterien, rücken diese Sicherheits- und Kostenfaktoren stärker in den Vordergrund.
30

Daher wurde in letzter Zeit zunehmend versucht, eine Alternative zum Lithium zu finden. Eine mögliche Alternative ist der Einsatz von Magnesium. Magnesium ist weniger reaktiv und scheidet sich zudem elektrochemisch im Gegensatz zu Lithium nicht dendritisch ab. Ein interner Kurzschluss einer Batterie aufgrund von Dendriten ist daher weitestgehend ausgeschlossen. Im
5 Übrigen ist Magnesium im Vergleich zu Lithium in einem um etwa den Faktor 100 größeren Anteil in der Erdkruste vorhanden, was sich in einem niedrigeren Preis äußert. Ferner lassen sich mit Magnesiumionen theoretisch höhere Energiedichten erzielen, da durch das zweiwertige Magnesiumion die doppelte Ladung pro Ion übertragen werden kann. Eine Herausforderung bei der Entwicklung von Magnesiumbatterien ist allerdings das chemische Verhalten der zwischen
10 den Batterieelektroden hin- und herwandernden Magnesiumionen. Die Wanderung der Magnesiumionen ist, anders als für Lithiumionen, bei Lade- und Entladezyklen schlechter umkehrbar, was die Lebensdauer von Magnesiumbatterien begrenzen kann.

Bekannt sind wieder aufladbare Magnesiumbatterien, bei denen Magnesiumionen aus einer metallischen Magnesiumanode über einen Elektrolyten in ein Kathodenmaterial, beispielsweise
15 Vanadiumoxid (V_2O_5), eingelagert werden (Entladereaktion). Beim Aufladen werden die Magnesiumionen aus der Kathode ausgelagert und an der Anode in Form von metallischem Magnesium wieder abgeschieden. Der Elektrolyt muss dabei zum einen die reversible elektrochemische Abscheidung und Auflösung des Magnesiums an der Anode gewährleisten, zum anderen muss er so oxidationsstabil sein, dass er die reversible Ein- und Auslagerung der Magnesiumionen in
20 das Kathodenmaterial bei typischen Potenzialen von etwa 2 bis 3 Volt (bezogen auf eine Magnesiumelektrode) ermöglicht. Insbesondere die reversible elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Magnesium an der Anode ist mit organischen Elektrolyten, wie sie beispielsweise in herkömmlichen Lithiumbatterien verwendet werden, nicht möglich, da diese aufgrund ihrer Reaktivität eine Passivierung der metallischen Magnesiumanode bewirken würden.

25 Es besteht daher generell ein Bedarf an alternativen oder verbesserten elektrochemisch aktiven Materialien und Elektrolyten für die Herstellung von wieder aufladbaren Magnesiumbatterien.

Aufgabe und Lösung

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, verbesserte Magnesiumbatterien bereitzustellen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen
30 oder zumindest minimieren.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Magnesiumbatterie mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die negative Elektrode mit den Merkmalen des Anspruchs 10. Bevorzugte Ausführungsfor-

men der erfindungsgemäßen Magnesiumbatterie sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 9 angegeben. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Die erfindungsgemäße Magnesiumbatterie umfasst mindestens eine positive Elektrode, die ein
5 Aktivmaterial enthält, welches Magnesiumionen reversibel ein- und auszulagern vermag, mindestens eine negative Elektrode, die ein Aktivmaterial enthält, das Magnesiumionen reversibel ein- und auszulagern vermag, sowie einen Elektrolyten, der ein Magnesiumsalz enthält und über welchen ein Ladungsaustausch, insbesondere ein Hin- und Herwandern der Magnesiumionen, zwischen der mindestens einen positiven und der mindestens einen negativen Elektrode
10 erfolgen kann.

Bei der erfindungsgemäßen Batterie handelt es sich um eine sekundäre Batterie, also um eine wieder aufladbare Batterie.

Die erfindungsgemäße Batterie zeichnet sich dadurch aus, dass das Aktivmaterial in der negativen Elektrode mindestens eine Kohlenstoffmodifikation und bevorzugt zusätzlich mindestens
15 ein Metall umfasst, das mit Magnesium eine Legierung zu bilden vermag. Bevorzugt ist das mindestens eine Metall aus der Gruppe mit Silizium, Germanium, Zink, Antimon, Bismut, Aluminium und Mangan ausgewählt. Gegebenenfalls können die genannten Metalle in der negativen Elektrode mit Magnesium legiert sein.

Bevorzugt wird ein Aktivmaterial der allgemeinen Formel Mg_xM_y eingesetzt, wobei M ein Mitglied der Gruppe mit Silizium, Germanium, Zink, Antimon, Bismut, Aluminium, Mangan oder Kohlenstoff mit $0 \leq x \leq 2$ und $1 \leq y \leq 120$ ist.
20

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass derartige Aktivmaterialien, die bislang für Zellen und Batterien auf Basis von Lithiumionen eingesetzt wurden, auch zu einer reversiblen Ein- und Auslagerung von Magnesiumionen befähigt sind.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Kohlenstoffmodifikation, welche Magnesium in Form von Ionen reversibel ein- und auszulagern vermag, um einen Vertreter aus der Gruppe mit amorpher Kohlenstoff, graphitierter Kohlenstoff, Graphit, Graphen, Fullerene, Kohlenstoffnanoröhrchen und Mischungen davon. Als amorpher Kohlenstoff kann Hart- und/oder Weichkohlenstoff, insbesondere mesoporöser Hart- und/oder Weichkohlenstoff, eingesetzt
30 werden. Bei dem Graphit kann es sich insbesondere um synthetisches mesophasiges Graphit und/oder natürliches Graphit (Naturgraphit) handeln.

In der Regel enthält die mindestens eine negative Elektrode das zur Interkalation von Magnesiumionen befähigte Aktivmaterial in partikulärer, insbesondere sphärischer und/oder sphäroider, Form. Zur Interkalation von Magnesiumionen befähigte Metalle werden bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich zwischen 1 nm und 10 µm, insbesondere 10 nm und 1 µm, eingesetzt. Die mindestens eine Kohlenstoffmodifikation wird bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich zwischen 1 nm und 500 µm insbesondere 10 nm und 200 µm, eingesetzt.

Es kann bevorzugt sein, dass die negative Elektrode an Stelle der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation und des mindestens einen Metalls ein Komposit aus mindestens einem der genannten Metalle oder einer entsprechenden Magnesiumlegierung und der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation umfasst. Bei dem Komposit aus der Kohlenstoffmodifikation und dem Metall handelt es sich bevorzugt um Mehrschichtpartikel, insbesondere Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur. Dabei ist es bevorzugt, dass der Kern aus der Kohlenstoffmodifikation, beispielsweise einem Graphitpartikel, und die Hülle aus einem Metall, beispielsweise Silizium, bestehen. Besonders bevorzugt eingesetzte Partikel mit einer Kern-Hülle-Struktur sind Graphit-Silizium-Partikel, Graphit-Germanium-Partikel, Graphit-Zinn-Partikel und Mischungen davon.

Insbesondere können auch Kompositpartikel eingesetzt werden, die einen Kern aus Graphit sowie eine diesen Kern umgebende Hülle aus amorphem Kohlenstoff mit darin eingelagerten nanoskaligen Metallpartikeln, insbesondere Silizium- und/ oder Germanium-Partikeln, aufweisen. Die Herstellung solcher Partikel ist in der EP 2 573 845 A1 beschrieben. Daneben kann es sich bei den Kompositpartikeln auch um Kohlenstoffpartikel handeln, die eine Hülle aus metallischem Silizium aufweisen. Eine solche Hülle kann beispielsweise durch thermische Zersetzung eines Silans in Gegenwart der Kohlenstoff-Partikel gebildet werden, wie das in der DE 10 2008 063 552 A1 beschrieben ist. Daneben können auch Partikel eingesetzt werden, die einen metallischen Kern, insbesondere Siliziumkern, aufweisen und eine Hülle aus einem Kohlenstoffmaterial. Derartige Partikel lassen sich beispielsweise durch Beschichtung der entsprechenden Metallpartikel mit einem kohlenstoffhaltigen Material und anschließender Pyrolyse des kohlenstoffhaltigen Materials herstellen.

Die mindestens eine negative Elektrode kann als Aktivmaterial nur die mindestens eine Kohlenstoffmodifikation enthalten. Bevorzugt enthält sie als Aktivmaterial aber insbesondere Mischungen aus der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation und dem mindestens einen mit Magnesium legierbaren oder legierten Metall. In dieser bevorzugten Ausführungsform umfasst das zur reversiblen Ein- und Auslagerung von Magnesiumionen befähigte Aktivmaterial bevorzugt die folgenden Komponenten in den folgenden Anteilen:

- 5 bis 95 Gew.-% der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation und
- 95 bis 5 Gew.-% des mindestens einen mit Magnesium legierbaren oder legierten Metalls.

Die Prozentangaben beziehen sich dabei auf trockenes Aktivmaterial und ergänzen sich zu 100 Gew.-%.

Die mindestens eine positive Elektrode der erfindungsgemäßen Magnesiumbatterie enthält als Aktivmaterial vorzugsweise mindestens eine Metallverbindung, insbesondere Metalloxidverbindung, welche Magnesium in Form von Ionen reversibel ein- oder auszulagern vermag.

Bevorzugt handelt es sich bei der mindestens einen Metallverbindung um eine Verbindung auf Basis von Aluminium, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Eisen, Strontium und Vanadium in Kombination mit zumindest einem Element aus der Gruppe mit Sauerstoff, Fluor, Schwefel und Phosphor. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Magnesium-Metalloxid und/oder um ein Magnesium-Metallphosphat. Insbesondere kann es sich um Vanadiumoxid (V_2O_5) handeln.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung handelt es sich bei der positiven Elektrode um eine Elektrode, die auch in herkömmlichen Lithiumbatterien eingesetzt werden kann.

Die Elektroden der erfindungsgemäßen Batterie umfassen neben den genannten Aktivmaterialien auch elektrochemisch inaktive Komponenten. Als elektrochemisch inaktive Komponenten sind insbesondere leitfähigkeitsverbessernde Additive, Elektrodenbinder und Stromableiter zu nennen. Über Stromableiter werden Elektronen den Elektroden zu- oder abgeführt. Elektrodenbinder sorgen für die mechanische Stabilität der Elektroden sowie für die Kontaktierung der Partikel aus Aktivmaterial untereinander und zum Stromableiter. Zu einer verbesserten elektrischen Anbindung der elektrochemisch aktiven Partikel an den Stromableiter können weiterhin auch die leitfähigkeitsverbessernden Additive beitragen. Die elektrochemisch inaktiven Komponenten sollten zumindest im Potenzialbereich der jeweiligen Elektrode elektrochemisch stabil sowie chemisch inert gegenüber gängigen Elektrolyten sein.

Die mindestens eine negative Elektrode umfasst als elektrochemisch inaktive Komponenten vorzugsweise mindestens einen Elektrodenbinder, ein leitfähigkeitsverbesserndes Additiv sowie gegebenenfalls noch weitere Additive wie beispielsweise Korrosionsinhibitoren. Ferner enthält sie in der Regel einen metallischen Stromableiter, beispielsweise in Form einer Kupferfolie oder Nickelfolie oder in Form eines Kupfernetzes oder eines Nickelnetzes.

Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Elektrodenbinder mit organischen Lösungsmitteln prozessierbare Binder, z.B. fluorhaltige Kunststoffe wie beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) und/oder Polytetrafluorethylen (PTFE), eingesetzt. Bevorzugt werden aprotische organische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon verwendet. Problemlos können aber auch wässrig prozessierbare Elektrodenbinder, beispielsweise Elektrodenbinder auf Zellulosebasis wie Carboxymethylzellulose (CMC), eingesetzt werden. Ein geeignetes leitfähigkeitsverbesserndes Additiv ist beispielsweise Ruß.

Vorzugsweise liegt das Aktivmaterial der mindestens einen negativen Elektrode eingebettet in eine Matrix aus dem Elektrodenbinder vor.

10 In einer weiteren Ausführungsform enthält die negative Elektrode die folgenden Komponenten in den folgenden Anteilen:

- zwischen des Aktivmaterials 10 und 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 und 98 Gew.-%, insbesondere 40 und 95 Gew.-%
- 15 - zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 und 40 Gew.-%, insbesondere 2 und 20 Gew.-% des Elektrodenbinders
- zwischen 0 und 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 und 60 Gew.-%, insbesondere 2 und 50 Gew.-% des leitfähigkeitsverbessernden Additivs

Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf die Gesamtmasse der negativen Elektrode ohne Berücksichtigung eines gegebenenfalls vorhandenen Stromableiters sowie ohne Berücksichtigung eines Elektrolyten (maßgeblich ist der trockene Zustand).

Eine negative Elektrode enthaltend 95 Gew.-% graphitischen Kohlenstoff als Aktivmaterial und 5 Gew.-% elektrochemisch inaktive Materialien (Elektrodenbinder und leitfähigkeitsverbesserndes Additiv) weist eine theoretische spezifische Kapazität von etwa 372 Ah/kg auf. Eine negative Elektrode enthaltend 95 Gew.-% amorphes nanoskaliges Silizium sowie 5 Gew.-% elektrochemisch inaktive Materialien (Elektrodenbinder und leitfähigkeitsverbesserndes Additiv) weist 25 eine theoretische spezifische Kapazität von 3817 Ah/kg auf. Die theoretische spezifische Kapazität einer negativen Elektrode enthaltend als Aktivmaterial eine Mischung oder ein Komposit aus graphitischem Kohlenstoff und Silizium liegt in der Regel zwischen diesen beiden Werten.

Im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Materialien, die zur Ein- und Auslagerung von Magnesiumionen befähigt sind, lassen sich mit dem Aktivmaterial der erfindungsgemäßen Magnesiumbatterie sehr viel höhere Speicherkapazitäten erzielen. Beispielsweise zeigen Elektroden, die Chevrel-Phasen (ein Material basierend auf Molybdän und Schwefel der allgemeinen Formel $Mg_xMo_6S_8$ ($0 < x < 2$)) als Aktivmaterial für die reversible Ein- und Auslagerung von Magnesiumionen enthalten, eine Kapazität von nur 110 Ah/kg.

Die mindestens eine positive Elektrode umfasst als elektrochemisch inaktive Komponenten in der Regel ebenfalls mindestens einen Elektrodenbinder, ein leitfähigkeitsverbesserndes Additiv und einen Stromableiter sowie gegebenenfalls noch weitere Additive wie Korrosionsinhibitoren. Betreffend geeignete Elektrodenbinder, Additive und Stromableiter kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden. Positive und negative Elektroden der erfindungsgemäßen Batterie können beispielsweise das gleiche leitfähigkeitsverbessernde Additiv aufweisen.

Die beschriebenen Aktivmaterialien haben den Vorteil, dass sie (anders als metallisches Magnesium) in Kombination mit vielen klassischen Elektrolytsystemen mit hoher oxidativer Stabilität verwendet werden können. Dies erlaubt wiederum den Betrieb der erfindungsgemäßen Batterie bei höheren Spannungen als dies bei konventionellen Magnesiumbatterien möglich war.

Bevorzugt umfasst der Elektrolyt einer erfindungsgemäßen Batterie eine ionische Flüssigkeit und/oder ein organisches Lösungsmittel, in der oder in dem das Magnesiumsalz gelöst ist.

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich bekanntlich um organische Salze, deren Ionen durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte die Bildung eines stabilen Kristallgitters behindern. Bereits geringe thermische Energie genügt daher, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen. Es handelt sich bei ionischen Flüssigkeiten somit um Salze, die bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind, ohne dass das Salz dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst ist. Vorliegend können als ionische Flüssigkeiten insbesondere solche auf Basis von Pyridinium-, Imidazolium- und/oder Ammoniumionen zum Einsatz kommen.

Das Magnesiumsalz, ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe mit $Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $MgCl_2$, $Mg(PF_6)_2$, $Mg(CF_3SO_3)_2$, $Mg(BF_4)_2$ und Mischungen davon. Gegebenenfalls kann der Elektrolyt noch weitere Leitsalze enthalten.

Die reversible Einlagerung von Magnesiumionen in die genannten Kohlenstoffmodifikationen, insbesondere Graphit, scheint durch die Anwesenheit relativ großer Anionen erleichtert zu wer-

den. Der Elektrolyt enthält daher vorzugsweise $\text{Mg}(\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und/oder $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ als Leitsalz.

Als organisches Lösungsmittel enthält der nichtwässrige Elektrolyt bevorzugt mindestens ein aprotisches, Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Carbonate, insbesondere Ethylen-
5 carbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Propylencarbonat und Mischungen davon. Ferner können auch Ether, insbesondere Dimethylether und Tetrahydrofuran, eingesetzt werden. Des Weiteren kommen auch Amide, insbesondere Dimethylacetamid und Dimethylformamid, sowie Nitrile, insbesondere Acetonitril und Adiponitril, als organische Lösungsmittel für eine erfindungsgemäße Batterie in Frage.

10 Vorzugsweise liegt das Magnesiumleitsalz vollständig gelöst in dem Elektrolyten vor. Es ist allerdings auch denkbar, dass ein Teil des Magnesiumleitsalzes in fester Form, insbesondere in der Art eines Depots, in einer der Elektroden oder in beiden Elektroden vorliegt.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung enthält die Magnesiumbatterie als Kohlenstoffmodifikation Graphit, insbesondere natürliches und/oder synthetisches Graphit, und als Elektro-
15 lyt eine Mischung aus mindestens einem Amid, insbesondere mindestens einem Carbonsäureamid wie Dimethylformamid und/oder Dimethylacetamid, als Lösungsmittel, und mindestens einem Leitsalz aus der Gruppe mit den drei Mitgliedern $\text{Mg}(\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

Die oben im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Batterie beschriebene negative Elektrode ist auch in separierter Form Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Elektrode wird auf die obigen Ausführungen zu der erfindungsgemäßen Magnesiumbatterie verwiesen.

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen negativen Elektrode wird bevorzugt eine pastöse Masse (der sogenannte Elektrodenslurry) enthaltend ein Gemisch aus einem Prozesslösungsmittel (Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, in der Regel abhängig vom verwendeten
25 Elektrodenbinder), dem Aktivmaterial sowie in der Regel elektrochemisch inaktiven Materialien wie Elektrodenbinder, Leitfähigkeitsadditiv und gegebenenfalls weiteren Additiven bereitgestellt. Die pastöse Masse kann dann als dünne Schicht auf eine als Stromableiter dienende Metallfolie, beispielsweise Kupferfolie, aufgebracht werden. Als Techniken zum Aufbringen der Masse sind beispielsweise Rakeln; Pinseln oder Tauchbeschichten zu nennen. Ferner kann die Masse
30 auch mittels Siebdruck auf einen metallischen Ableiter aufgebracht werden. Um das Prozesslö-

sungsmittel anschließend zu entfernen kann sich gegebenenfalls ein Trockenschritt anschließen.

Die erhaltene negative Elektrode kann dann mit einer positiven Elektrode der oben beschriebenen Art und einem Elektrolyten, wie er oben beschrieben wurde, zu einer erfindungsgemäßen Magnesiumbatterie kombiniert werden.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich auch aus der nun folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können einzelne Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander einer Ausführungsform der Erfindung verwirklicht sein. Die beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen dienen lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und sind in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

Beispielteil

Auf einer Kupferfolie wurden negative Elektroden der folgenden Zusammensetzung aufgebracht und nach Trocknung mit den folgenden Elektrolyten getränkt:

(1) 7 Gew.-% PVdF-Binder (Kynar 761), 3 Gew.-% Leitruß (Super-P), 90 Gew.-% Graphit (Natural Graphite, Hersteller Qingdao)

Der verwendete Elektrolyt war Dimethylformamid (DMF) + 0,5M Magnesium-(II)- Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

(2) 10 Gew.-% Carboxymethylcellulose-Binder, 90 Gew.-% Graphit (Synthetic Graphite SFG-44, Hersteller Timcal)

Der verwendete Elektrolyt war Dimethylformamid (DMF) + 0,5M Magnesium-(II)- Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

(3) 7 Gew.-% PVdF-Binder (Kynar 761), 3 Gew.-% Leitruß (Super-P), 90 Gew.-% Graphit (Natural Graphite, Hersteller Qingdao)

Der verwendete Elektrolyt war Dimethylformamid (DMF) + 0,5M $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

- (4) 7 Gew.-% PVdF-Binder (Na-Carboxymethylzellulose), 3 Gew.-% Leitruß (Super-P), 90 Gew.-% Graphit (Natural Graphite, Hersteller Qingdao)

Der verwendete Elektrolyt war Dimethylformamid (DMF) + 0,5M Magnesium-(II)- Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

- 5 Die hergestellten Elektroden wurden elektrochemisch charakterisiert.

Figur 1 zeigt die Ergebnisse der zykelvoltammetrische Untersuchung einer negativen Elektrode gemäß (1). Die gewählte Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 $\mu\text{V/s}$.

Figur 2 zeigt die Ergebnisse der zykelvoltammetrische Untersuchung einer negativen Elektrode gemäß (2). Die gewählte Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 $\mu\text{V/s}$.

- 10 Figur 3 zeigt Lade-/Entladetests einer erfindungsgemäßen negativen Elektrode gemäß (3). Im ersten Zyklus wurde die Abschaltspannung bis 0,0 V gegen eine Magnesiumstandardelektrode (Mg/Mg^{2+}) gewählt mit 0,1 C. Danach wurde die Abschaltspannung für die nächsten fünf Zyklen bis -0,2 V gegen Mg/Mg^{2+} erweitert mit 0,1 C. Die letzten fünf Zyklen wurden bei gleichen Spannungskriterien mit 0,05 C gewählt. Es ist eine eindeutig reversible elektrochemische Reaktion ersichtlich, die über mehrere Zyklen nachgewiesen werden kann.
- 15

- Fig. 4 zeigt eine röntgendiffraktometrische Untersuchung (XRD) einer geladenen (magnesierten) erfindungsgemäßen negativen Elektrode gemäß (4) nach 3 Lade-/Entladezyklen. Es ist eine eindeutige Verschiebung des Graphitpeaks zu einem kleineren Winkel θ erkennbar (Kurve 1). Diese Verschiebung tritt dann auf, wenn eine Spezies in Graphit interkaliert wird. Nach Exposition dieser Elektrode an Luft, kehrt der Graphitpeak zu seinem ursprünglichen Winkel θ zurück (Kurve 2). Dies zeigt eindeutig eine reversible Einlagerung der Magnesium-Ionen, ohne dass dabei der Graphit bzw. dessen Struktur zerstört wird. Eine rein solvatisierte (lösungsmittelbedingte) Interkalation von Magnesiumionen kann ausgeschlossen werden. Per XRD-Analyse konnte festgestellt werden, dass die Graphitschichten bei einer Einlagerung von Magnesium-Ionen einen höheren Abstand aufweisen. Die erhaltene Phase entspricht in etwa einer
- 20
- 25
- Summenformel von $\text{Mg}_{0,1}\text{C}_{12}$.

- Um eine irreversible Reaktion wie sie bei einer solvatisierten Interkalation von Magnesiumionen auftreten würde (Aufblättern der Graphitschichten) auszuschließen, wurde die Graphitelektroden nach einer Zyklisierung ferner mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Aus Abbildung 5
- 30 geht eindeutig hervor, dass die Graphitpartikel nicht exfoliert (aufgeblättert) und damit irreversi-

bel durch die Ein- und Auslagerung von Magnesium zerstört sind. Entsprechend ist eine irreversible Elektrolytzeretzungsreaktion bzw. eine solvatisierte Interkalation auszuschließen.

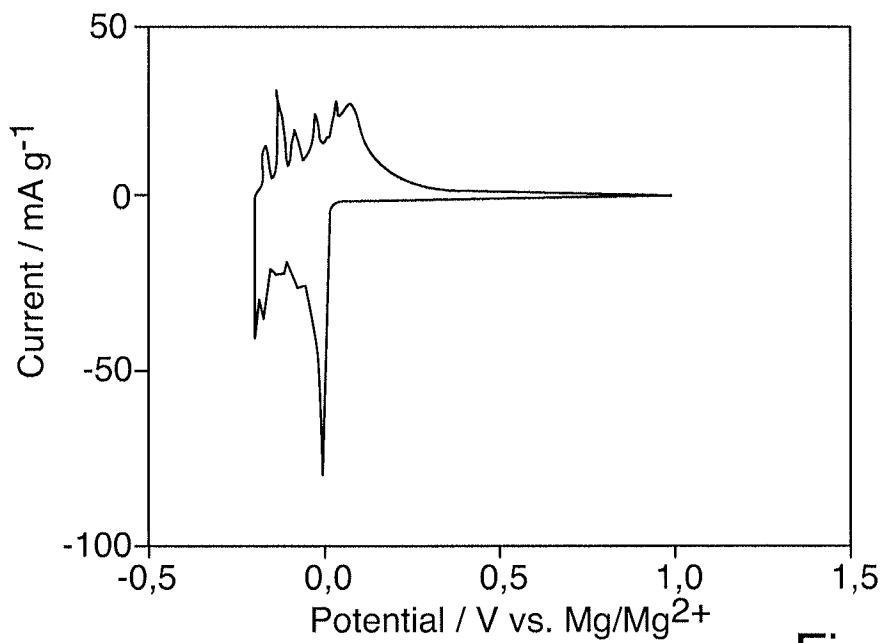
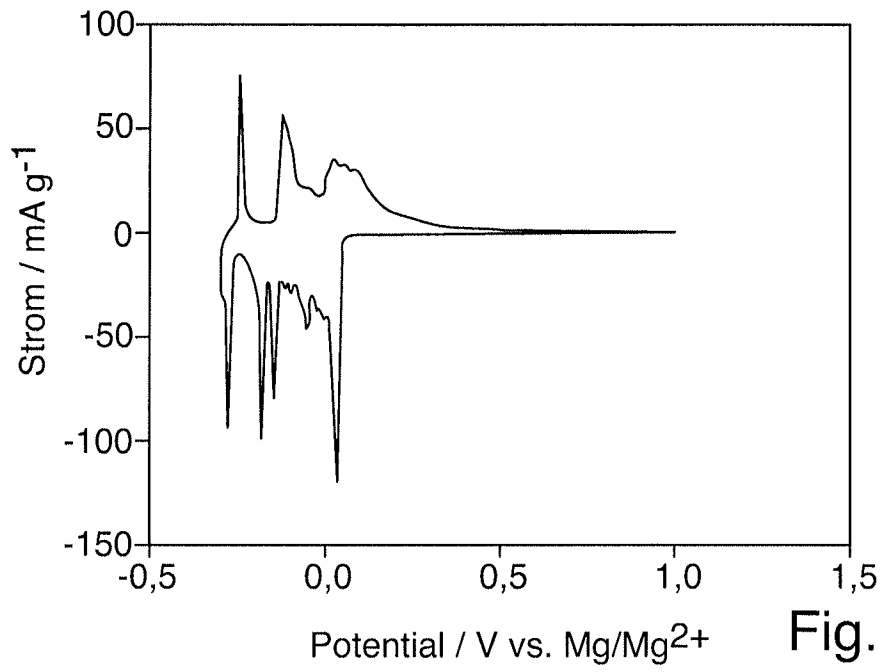
Patentansprüche

1. Wieder aufladbare Magnesiumbatterie, umfassend
 - mindestens eine positive Elektrode, die ein Aktivmaterial enthält, das Magnesiumionen reversibel ein- und auszulagern vermag,
 - mindestens eine negative Elektrode, die ein Aktivmaterial enthält, das Magnesiumionen reversibel ein- und auszulagern vermag, und
 - einen ein Magnesiumsalz enthaltenden Elektrolyten, über welchen ein Ladungsaustausch zwischen der mindestens einen positiven und der mindestens einen negativen Elektrode stattfinden kann,wobei
das Aktivmaterial der negativen Elektrode mindestens eine Kohlenstoffmodifikation und bevorzugt zusätzlich ein Metall aus der Gruppe mit Silizium, Germanium, Zinn, Zink, Antimon, Bismut, Aluminium und Mangan umfasst.
2. Magnesiumbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kohlenstoffmodifikation um einen Vertreter aus der Gruppe mit amorpher Kohlenstoff, graphitierter Kohlenstoff, Graphit, Graphen, Fulleren, Kohlenstoffnanoröhrchen und Mischungen davon handelt.
3. Magnesiumbatterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die negative Elektrode ein Komposit aus mindestens einem der genannten Metalle oder einer entsprechenden Magnesiumlegierung und der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation umfasst, wobei das Komposit bevorzugt in Form von Mehrschichtpartikeln vorliegt.
4. Magnesiumbatterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aktivmaterial eine Mischung aus der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation und dem mindestens einen mit Magnesium legierbaren Metall ist, und dass das Aktivmaterial diese Komponenten in den folgenden Anteilen enthält:
 - 10 bis 90 Gew.-% der mindestens einen Kohlenstoffmodifikation und
 - 90 bis 10 Gew.-% des mindestens einen mit Magnesium legierbaren oder legierten Metalls.
5. Magnesiumbatterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die negative Elektrode mindestens eine Komponente aus der Gruppe mit leit-

fähigkeitsverbesserndem Additiv, Elektrodenbinder, Korrosionsinhibitor und Stromableiter enthält.

6. Magnesiumbatterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die negative Elektrode
 - zwischen 10 und 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 und 98 Gew.-%, insbesondere 40 und 95 Gew.-%, des Aktivmaterials
 - zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 und 40 Gew.-%, insbesondere 2 und 20 Gew.-%, des Elektrodenbinders
 - zwischen 0 und 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 und 60 Gew.-%, insbesondere 2 und 50 Gew.-%, des leitfähigkeitsverbessernden Additivsenthält.
7. Magnesiumbatterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine ionische Flüssigkeit und/oder ein organisches Lösungsmittel umfasst.
8. Magnesiumbatterie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe mit organische Carbonate, insbesondere EC, DEC, DMC, EMC und PC, Ether, insbesondere DME und THF, Amide, insbesondere DMA und DMF, Nitrile, insbesondere Acetonitril und Adiponitril, und Mischungen davon.
9. Magnesiumbatterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnesiumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe mit $Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $MgCl_2$, $Mg(PF_6)_2$, $Mg(CF_3SO_3)_2$, $Mg(BF_4)_2$ und Mischungen davon.
10. Negative Elektrode, insbesondere für eine Magnesiumbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend ein Aktivmaterial, das Magnesiumionen reversibel ein- und auszulagern vermag, wobei das Aktivmaterial der negativen Elektrode mindestens eine Kohlenstoffmodifikation und bevorzugt zusätzlich ein Metall aus der Gruppe mit Silizium, Germanium, Zinn, Zink, Antimon, Bismut, Aluminium und Mangan umfasst und wobei die Elektrode Magnesium in interkalierter und/oder in legierter Form und/oder in Form von Ionen, insbesondere in einem Elektrolyten gelösten Ionen, enthält.

1/3



2/3

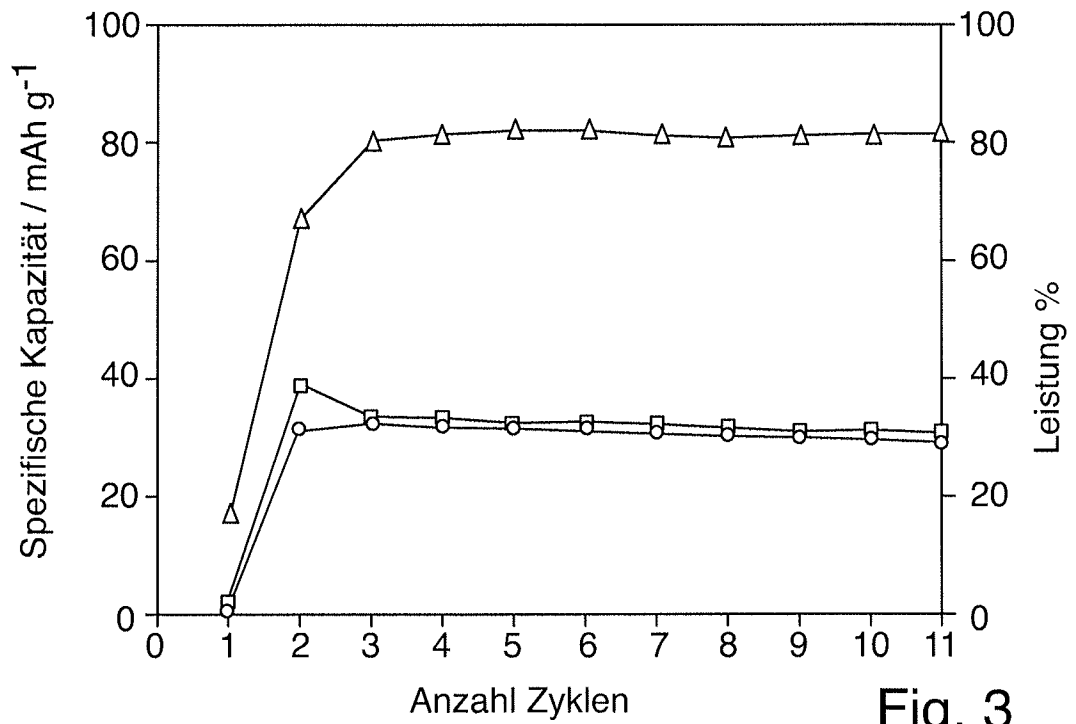


Fig. 3

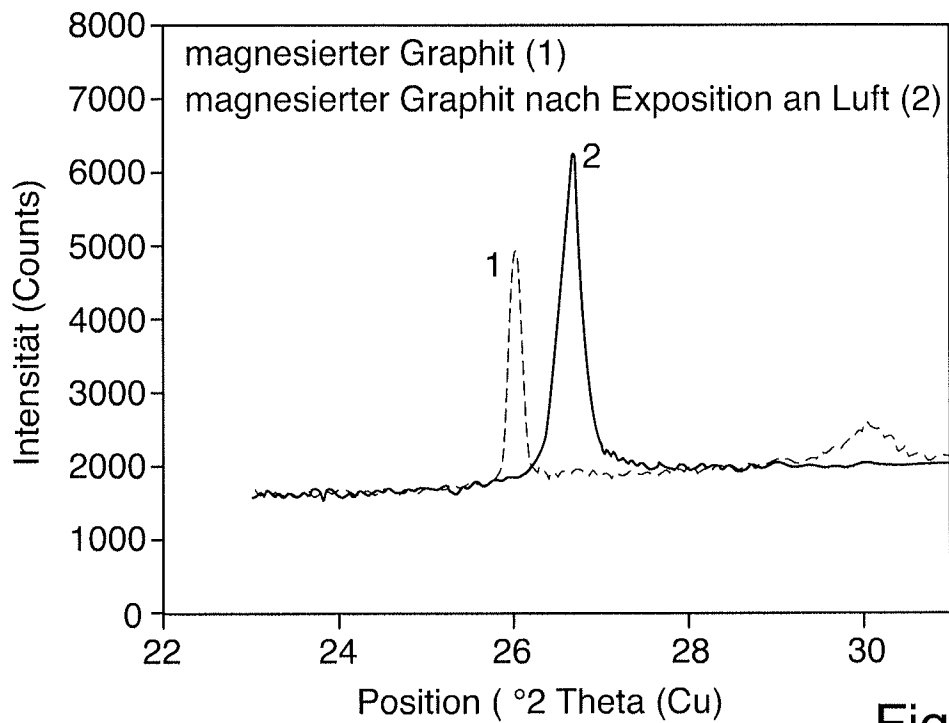


Fig. 4

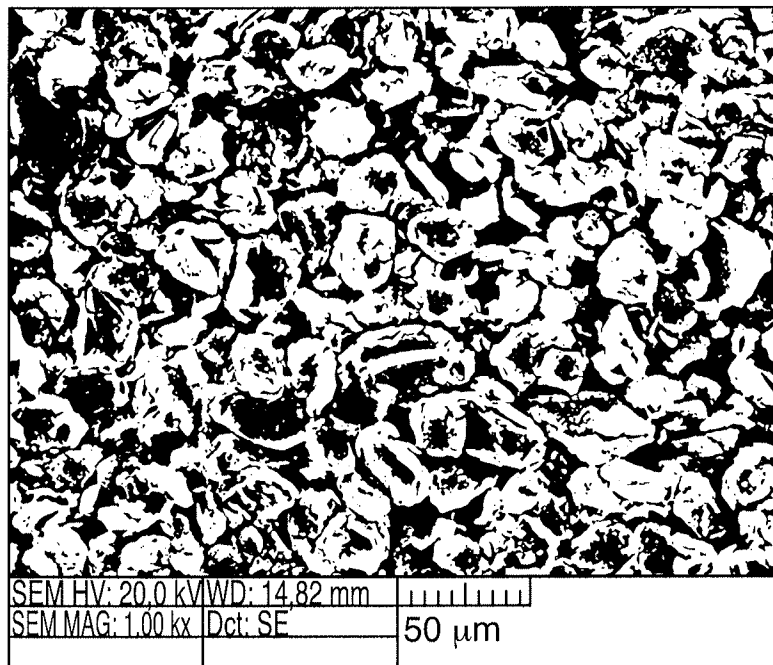


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/075824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	H01M4/133	H01M4/587	H01M10/54		
ADD.	H01M4/134	H01M4/38	H01M4/62	H01M10/0568	H01M4/36
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data
--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4 973819 B1 (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 11 July 2012 (2012-07-11) paragraphs [0001], [0016] - [0027], [0048], [0049], [0054] - [0061]; figures 1,2a,6,7; examples 1,4	1-3,5-10
X	JP 2012 252812 A (HITACHI LTD) 20 December 2012 (2012-12-20) paragraphs [0001], [0018], [0030] - [0045], [0057] - [0064], [0067], [0074] - [0101]; figures 1,2; examples 1-4,5	1-5,7-10
X	US 2013/302697 A1 (WANG YANBO [US] ET AL) 14 November 2013 (2013-11-14) paragraphs [0001], [0034] - [0043], [0098] - [0100]; example 14	1,2,5-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 February 2015	Date of mailing of the international search report 19/02/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schwake, Andree
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/075824

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 4973819	B1	11-07-2012	JP 4973819 B1	11-07-2012
			JP 2013145729 A	25-07-2013

JP 2012252812	A	20-12-2012	NONE	

US 2013302697	A1	14-11-2013	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/075824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	H01M4/133	H01M4/587	H01M10/54		
ADD.	H01M4/134	H01M4/38	H01M4/62	H01M10/0568	H01M4/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 4 973819 B1 (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 11. Juli 2012 (2012-07-11) Absätze [0001], [0016] - [0027], [0048], [0049], [0054] - [0061]; Abbildungen 1,2a,6,7; Beispiele 1,4 -----	1-3,5-10
X	JP 2012 252812 A (HITACHI LTD) 20. Dezember 2012 (2012-12-20) Absätze [0001], [0018], [0030] - [0045], [0057] - [0064], [0067], [0074] - [0101]; Abbildungen 1,2; Beispiele 1-4,5 -----	1-5,7-10
X	US 2013/302697 A1 (WANG YANBO [US] ET AL) 14. November 2013 (2013-11-14) Absätze [0001], [0034] - [0043], [0098] - [0100]; Beispiel 14 -----	1,2,5-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 2015	19/02/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schwake, Andree
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/075824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
JP 4973819	B1	11-07-2012	JP 4973819 B1	11-07-2012
			JP 2013145729 A	25-07-2013

JP 2012252812	A	20-12-2012	KEINE	

US 2013302697	A1	14-11-2013	KEINE	
