

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 6/14
H01M 6/18 H01M 6/04
H01M 6/16 H01M 4/36
H01M 4/48 H01M 4/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813129.0

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日 [11] 公开号 CN 1522474A

[22] 申请日 2002.5.29 [21] 申请号 02813129.0
[30] 优先权
[32] 2001. 6. 1 [33] US [31] 09/870,707
[86] 国际申请 PCT/IL2002/000420 2002.5.29
[87] 国际公布 WO2002/097941 英 2002.12.5
[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29
[71] 申请人 巴艾兰大学
地址 以色列拉马特甘
[72] 发明人 D·奥巴施 O·查斯德
Y·戈弗尔 C·吉兹巴

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 蔡胜有

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 高能量、可再充电的电化学电池
[57] 摘要

一种用在电化学电池中的固体、凝胶型非水电解质，该电解质包括：(a)至少一种聚合物；(b)至少一种有机溶剂；和(c)至少一种由下述通式表示的电解活性盐： $M'(ZR_nX_{q-n})_m$ ，其中： M' 选自由镁、钙和铝构成的组； Z 选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组； R 表示从以下基团中选出的基团：烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基； X 是卤素(I、Br、Cl、F)； $m=2-3$ ；对于 $Z=$ 磷、锑和砷的情况 $n=0-5$ 、 $q=6$ ；以及对于 $Z=$ 铝和硼的情况 $n=0-3$ 、 $q=4$ ；其中所述聚合物、所述有机溶剂和所述电解活性盐相互作用以形成具有固体、凝胶型结构的非水电解质。优选将固体、凝胶型结构的非水电解质结合在还含有金属阳极和插入阴极的电化学电池中。

ISSN 1008-4274

1. 一种用在电化学电池中的固体、凝胶型非水电解质, 该电解质包括:

- (a) 至少一种聚合物;
- (b) 至少一种有机溶剂; 和
- (c) 至少一种由下式表示的电解活性盐:



其中:

M'选自自由镁、钙和铝构成的组;

Z选自自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组;

R表示从以下基团中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基;

X是卤素 (I、Br、Cl、F);

m=2-3;

对于 Z = 磷、锑和砷的情况 n=0-5、q=6; 以及

对于 Z = 铝和硼的情况 n=0-3、q=4;

其中所述聚合物、所述有机溶剂和所述电解活性盐相互作用以形成具有固体、凝胶型结构的非水电解质。

2. 根据权利要求 1 的非水电解质, 其中 Z 是铝。

3. 根据权利要求 2 的非水电解质, 其中 M'是镁。

4. 根据权利要求 2 的非水电解质, 其中 M'是钙。

5. 根据权利要求 1 的非水电解质, 其中所述电解活性盐是 Mg[丁基 AlCl₃]₂。

6. 根据权利要求 1 的非水电解质, 其中所述电解活性盐是 Mg[丁基乙基 AlCl₂]₂。

7. 根据权利要求 1 的固体凝胶非水电解质, 其中 M'选自自由镁和钙构成的组, Z 是铝, R 表示至少一种类型的烷基基团, m 是 2。

8. 根据权利要求 6 的固体凝胶非水电解质, 其中所述有机溶剂

含有四乙醇二甲醚。

9. 根据权利要求 6 的固体凝胶非水电解质, 其中所述有机溶剂含有四氢呋喃。

10. 根据权利要求 1 的固体凝胶非水电解质, 其中所述聚合物用作基体。

11. 根据权利要求 1 的固体凝胶非水电解质, 其中所述聚合物选自 PVdF、PEO 和 PVC 构成的组。

12. 一种电化学电池, 包括:

(a) 金属阳极;

(b) 插入阴极; 和

(c) 固体凝胶非水电解质, 该电解质包括:

i) 至少一种聚合物;

ii) 至少一种有机溶剂; 和

iii) 至少一种由下式表示的电解活性盐:



其中:

M'选自由镁、钙和铝构成的组;

Z选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组;

R表示从以下基团中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基;

X是卤素 (I、Br、Cl、F);

m=2-3;

对于 Z = 磷、锑和砷的情况 n=0-5、q=6; 以及

对于 Z = 铝和硼的情况 n=0-3、q=4。

13. 根据权利要求 12 的电化学电池, 其中在所述固体凝胶电解质中的 M'选自由镁和钙构成的组, Z是铝, R是至少一种类型的烷基基团, m是 2。

14. 根据权利要求 12 的电化学电池, 其中所述插入阴极是 Chevrel 相插入阴极。

15. 根据权利要求 14 的电化学电池, 其中所述 Chevrel 相插入阴极由下式表示:



其中 $1 \geq x > 0$, $2 \geq y > 0$.

16. 根据权利要求 12 的电化学电池, 其中所述金属阳极是镁。

17. 根据权利要求 12 的电化学电池, 其中所述聚合物选自自由 PVdF、PEO 和 PVC 构成的组。

18. 根据权利要求 12 的电化学电池, 其中溶剂选自自由 THF 和四乙醇二甲醚构成的组。

19. 一种用在电化学电池中的非水电解质, 该电解质包括:

(a) 至少一种有机溶剂; 和

(b) 至少一种由下式表示的电解活性盐:



其中:

M' 选自自由镁、钙和铝构成的组;

Z 选自自由铝、硼、磷、铈和砷构成的组;

R 表示从以下基团中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基;

X 是卤素 (I、Br、Cl、F);

m=2-3;

在 Z = 磷、铈和砷的情况下 n=0-5、q=6,

在 Z = 铝和硼的情况下 n=0-3、q=4。

20. 根据权利要求 19 的非水电解质, 其中 Z 是铝。

21. 根据权利要求 19 的非水电解质, 其中 M' 是镁。

22. 根据权利要求 19 的非水电解质, 其中 M' 是钙。

23. 根据权利要求 19 的非水电解质, 其中所述电解活性盐是 Mg[丁基 AlCl_3]₂。

24. 根据权利要求 19 的非水电解质, 其中所述电解活性盐是 Mg[丁基乙基 AlCl_2]₂。

25. 根据权利要求 19 的非水电解质, 其中 M' 选自由镁和钙构成的组, Z 是铝, R 表示至少一种类型的烷基基团, m 是 2。

26. 根据权利要求 25 的固体凝胶非水电解质, 其中所述有机溶剂含有四乙醇二甲醚。

27. 一种电化学电池, 包括:

(a) 金属阳极;

(b) 插入阴极; 和

(c) 非水电解质, 包括:

i) 至少一种有机溶剂; 和

ii) 至少一种由下式表示的电解活性盐:



其中:

M' 选自由镁、钙和铝构成的组;

Z 选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组;

R 表示从以下基团中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基;

X 是卤素 (I, Br, Cl, F);

$m=2-3$;

对于 $Z = \text{磷、锑和砷}$ 的情况 $n=0-5$ 、 $q=6$; 以及

对于 $Z = \text{铝和硼}$ 的情况 $n=0-3$ 、 $q=4$ 。

高能量、可再充电的电化学电池

发明的领域和背景

本发明涉及采用具有插入(intercalation)阴极的非水凝胶聚合物电解质的电化学电池,尤其涉及采用非水凝胶聚合物电解质系统、插入阴极和镁阳极的电化学电池。

人们已知各种可再充电的、高能量密度的电化学电池。这些电池通常由过渡金属氧化物或硫族化物阴极活性材料、阳极活性碱金属或碱金属插入化合物、以及含有溶于非质子有机或无机溶剂中的基于碱金属的盐的电解液或聚合物电解质构成。

理论上讲可再充电电池能够无限地充电和放电,但实际上这种性能是不可获得的。各种阳极、阴极和电解质的恶化机理是复杂的并被本领域普通技术人员所知。

两种基本类型的阴极适用于在室温下可再充电的电池系统。可以采用液体阴极,它使反应轻而易举地发生。液体阴极还具备以下优点:形成在阴极表面上的薄膜或硬皮(crust)易于破裂,这样在循环过程中阴极保持着高的活性。然而,阴极材料的迁移会导致与阳极接触,使电池短路。因此,具有液体阴极的电化学电池需要在阳极上的保护性绝缘膜。

固体阴极必须在电解液中是不溶解的,必须能够以基本上可逆和快速的方式吸收和脱出补偿电荷的离子。这种固体阴极的基本例子是插入阴极。插入化学着重于离子或中性分子向无机或有机基体中的插入。在典型的插入阴极中,溶于电解液中的阳离子插入到无机基体结构中。

一组尤为重要的插入材料是所谓的 Chevrel 相材料,也称作 Chevrel 化合物。Chevrel 化合物包含由钼和硫族元素-硫、硒、碲或

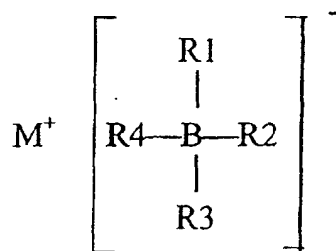
其混合物构成的不变部分。不变部分通常是通式 Mo_6T_n ，其中 T 表示硫族元素，n 通常约为 8。Chevrel 相材料的独特晶体结构允许一种或多种金属离子以可逆的、部分可逆的或不可逆的方式插入。插入化合物的化学计量可表示为 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_n$ ，其中 M 表示为插入金属，x 可从 0（没有插入金属）向 4 或更少变化，这取决于特定金属的性能。

金属离子向 Chevrel 化合物中的插入释放能量。由于此过程是部分或完全可逆的，因此这些化合物特别适合作为电化学电池中的电极。例如，可通过提供电能而从 Chevrel 化合物中除去主要插入离子 - 锂。在重新插入时能量以电能的方式释放出来。

在高能量密度、可再充电的电化学电池中的阴极活性材料必须与合适的阳极活性材料匹配，阳极活性材料最普遍由活性金属例如碱金属制成。然而，特定阳极-阴极对的性能明显受到电解质系统本性的影响。已知某种非水电解质与特定的阳极-阴极对很好地进行工作、与其它的阳极-阴极对是无效的或者效果明显降低，这是由于电解液组分不稳定，或者是由于在循环活性电极过程中溶液组分劣化。结果，大部分现有技术不仅涉及阴极活性材料、阳极活性材料和电解质作为独立个体的情况，而且涉及它们在合适的电池系统中作为整体的情况。

Klemann 等人的美国专利 4104450 公开了具有碱金属阳极、硫族元素化物阴极、和在有机溶剂中的有机金属碱金属盐作为电解质系统的可逆电池。公开了非水电解质系统，该系统包含基于硼或铝阴离子的碱金属盐，所述阴离子还包含有机基团。

在 Higashi 等人的美国专利 4511642 中公开了由通式



表示的碱金属的有机硼酸盐,其中 R1-R4 是从下组中选出的有机基团:烷基、芳基、链烯基、环烷基、烯丙基、杂环和氰基, M^+ 表示碱金属离子。

美国专利 4139681 描述了含有电解活性金属盐配合物的电池,该电解活性金属盐配合物的通式为 ZMR_nX_i , 其中 Z 是来自含铝的组(group)的金属, Rs 是特定的卤代有机基团, Xs 选择各种卤化物、烷基、芳基、烷芳基和芳烷基。M 是碱金属, 锂是优选实施例。

Armand 等人的美国专利 4542081 描述了用于电化学发电装置的固体电解质材料的构成的方案。所述化合物的通式为



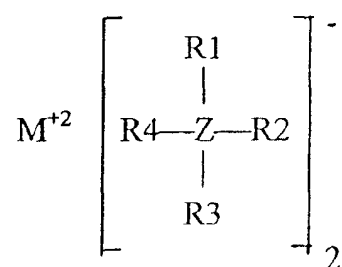
其中 Z 是能够进入 4 配位的三价元素, 例如铝, R 表示作为非质子施主的基团。M 专指碱金属。

包括美国专利 4104450、4511642、4139681 和 4542081 的上述现有技术指定 M 是碱金属。碱土金属阳极如镁的采用出现了与碱金属如锂的采用有关的缺点, 这是由于碱金属阳极比碱土金属阳极更容易离子化。此外, 在再充电时, 电池必须能够以比较纯的状态、在没有在电极上形成沉积物的条件下重新沉积在放电时溶解的阳极金属。

然而, 对于碱金属电池存在多个缺点。碱金属尤其是锂价格昂贵。碱金属是高反应性的。碱金属还是非常易燃的, 由碱金属与氧或其它活性材料的反应引起的火灾极难扑灭。锂是有毒的, 即使在微量的情况下, 它的化合物也存在着严重的生理影响。结果, 采用碱金属需要专门的措施如干室、专门的设备和专门的工序。

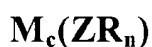
相反, 金属镁和金属铝容易加工。所述金属是反应性的, 但表面会迅速钝化, 这样金属表现出高稳定性。和碱金属相比, 镁和铝都不贵。

Hoffman 等人的美国专利 4894302 公开了一种电化学电池, 该电池具有插入阴极、碱土阳极和非水液体电解质, 该非水液体电解质含有有机溶剂和由通式



表示的电解活性有机金属碱土金属盐，其中 Z 是硼或铝；R1-R4 是从下组中选出的基团：烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、链烯基、环烷基、烯丙基、杂环和氰基，M 表示碱土金属如镁。这些基团可以由在电解质组合物的电解性能方面对电化学电池的效果没有有害影响的替代物惰性地取代，例如上述基团卤化或局部卤化衍生物。在完全致力于公开宽范围的有机基团和卤代有机基团，没有考虑阴离子的金属物质(Z)与其它无机物质的结合。

美国专利 5491039 描述了一种固体、单相电解质，该电解质包含固体聚合物基体和由通式



表示的有机金属离子盐。其中 Z 是硼、铝或钛；R_n 是各种替代的或未替代的有机基团；M 是锂、钠、钾和镁，c 是 1 或 2，n 是从 1 至 6 的整数。在美国专利 4894302 中公开了包括卤代有机基团的宽范围的有机基团，但没有报道阴离子的金属物质(Z)向另一种无机物质的结合。在所有情况中，金属物质 Z 与碳原子结合。具体而言，没有公开阴离子的金属物质(Z)直接与卤素的结合。必须强调，鉴于美国专利 5491039 教导了可能适于连到阴离子的金属物质的极宽范围基团的事实，这是尤为重要的。

美国专利 5491039 和 4894302 公开了具有碱土阳极例如镁的电化学电池。然而对于商业应用而言，这种镁电池必须是本质上可充电的，必须具有合理的保存寿命。根据现有技术采用常用的插入阴极和电解质维持 1.5 伏特的电压是有问题的甚至不可能的。在 1.5 伏特工作的镁电池尤其易于使电解质分解和使电极表面结壳/钝化。

在我们的系列号为 09/419940 的共同未决的母案申请中,公开了一种新型电化学电池电解质。电解质的通式是 $M'^{+m}(ZR_nX_{q-n})_m$, 其中: M' 选自由镁、钙和铝构成的组; Z 选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组; R 表示从下组中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基; X 是卤素 (I、Br、Cl、F); $m = 1-3$; 在 $Z =$ 磷、锑和砷的情况下 $n=0-5$ 、 $q=6$, 在 $Z =$ 铝和硼的情况下 $n=0-3$ 、 $q=4$ 。上述共同未决的申请中公开了这种电解质类型与 Mg 和形式为



的镁-Chevrel 插入阴极的相容性,由此提供用于制造具有超过 1.5 伏特的标称电压的可行的、可再充电的镁电池的基础。

目前人们关注于在先进电池系统中固体聚合物电解质的采用。用固体凝胶聚合物电解质来取代液体电解质使得安全性、设计灵活性和生产设备和工艺操作的简化这些方面都取得了进步。

在学术文献中经常出现以 Li、Na 和 K 离子为基础的凝胶,其中的一些已经在某种程度上应用于商业。形成强烈对比的是,在以 Mg、Ca 和 Al 离子为基础的凝胶方面进行的研究就非常少了。在 Mg、Ca 和 Al 凝胶方面相对少量的研究可能是由于几种物理性能。和碱金属盐相比, Mg、Ca 和 Al 的晶格能量通常非常高。因此,很难找到一种聚合物基体: 这种聚合物基体是极性的,足以有效使得这些盐的离子离解。必须强调,这些盐中大部分的溶解度非常低,即使在水中或其它高绝缘性介质中也是如此,这样,找到能够利用适当的离子离解将它们溶解的聚合物介质的可能性就显得微乎其微了。此外, Mg、Ca 和 Al 的离子小且多价,这样离子的特征就在于极高的电荷密度,这会严重地限制溶液中离子的迁移。预计这种离子的迁移数低于 0.5,对于本发明的电解质系统这种离子溶液的导电性显得不足。

还要强调的是,由我们的上述引用的共同待审的母案教导的液体电解质是以溶液中的准确(delicate)平衡状态为基础。电解质的电化学反应受溶剂结构和极性的强烈影响。例如,在上述液体电解质系统中最广泛试验的醚溶剂是四氢呋喃(THF)。还研究了非常类似的醚的使

用, 例如 2Me-THF, 它与 THF 的不同仅在于添加了单甲基基团。这种看上去细微的差别仅对溶剂的极性有小的影响, 但在此发明的电解质系统中, 这种差别足以使配合盐偏聚并损失电化学反应性。这一例子在纯理论范畴中明确表明, 溶剂介质严重影响电解质配合盐的结构和反应性。

因此, 找到如下的聚合物基体是令人惊奇的: 在这种聚合物基体中, 此发明的电解质系统将以配合物不偏聚或不与聚合物基体反应并同时保持电化学反应性的方式溶解和相容。

在由我们的上述共同未决的母案申请教导的液体电解质系统之前, 其中镁能够可逆地电化学沉积和溶解的现有类型的电解质系仅为在醚溶液中的 Grignard 试剂。例如, Liebenow (Electrochimica Acta, Vol 43, Nos, 10-11, pp.1253-1256, 1998) 制备出以在四氢呋喃溶液中的乙基溴化镁与作为聚合物基体的聚环氧乙烷为基础的凝胶聚合物, 并且表现出该系统还原和氧化镁的能力。然而, 虽然在以 Grignard 试剂为基础的凝胶聚合物可用于科学实验, 但它们不能应用于商用电池技术。以 Grignard 试剂为基础的凝胶聚合物极差的阳极稳定性阻碍了它们在这种固体凝胶电解质中的应用。此外, Grignard 试剂是极易燃烧、腐蚀和危险的还原材料。

因此, 人们普遍认识到需要并将非常有利的是有一种固体聚合物非水电解质, 与已有的可充电电池相比, 该电解质能够使所有固体、实际的、可再充电电池的生产更安全、清洁、有效和经济。如果这种电解质以便宜且丰富的原料—镁、钙和铝为基础, 则会有进一步的优点。

发明概述

本发明是一种用于电化学电池中的新型固体凝胶电解质。固体凝胶电解质的性质包括高导电性和相对于 Mg/Mg^{+2} 超过 2.2V 的电化学窗口。在适当电池中电解质的应用有助于金属基本上可逆地沉积和在阴极材料处可逆的插入过程。

根据本发明的教导, 提供一种用在电化学电池中的固体、凝胶型

非水电解质, 该电解质包括: (a)至少一种聚合物; (b)至少一种有机溶剂; 和(c)至少一种由下述通式表示的电解活性盐:



其中: M' 选自由镁、钙和铝构成的组; Z 选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组; R 表示从以下基团中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基(amido); X 是卤素(I、Br、Cl、F); $m=2-3$; 在 Z =磷、锑和砷的情况下 $n=0-5$, $q=6$, 在 Z =铝和硼的情况下 $n=0-3$, $q=4$, 其中聚合物、有机溶剂和电解活性盐相互作用以形成具有固体、凝胶型结构的非水电解质。

根据本发明的另一方面, 固体、凝胶型非水电解质结合到进一步包括金属阳极和插入阴极的电化学电池中。

根据本发明的再一方面, 提供一种用在电化学电池中的非水电解质, 该电解质包括: (a)至少一种有机溶剂; 和(b)至少一种由下述通式表示的电解活性盐:



其中: M' 选自由镁、钙和铝构成的组; Z 选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组; R 表示从以下基团中选出的基团: 烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基(amido); X 是卤素(I、Br、Cl、F); $m=2-3$; 在 Z =磷、锑和砷的情况下 $n=0-5$, $q=6$, 在 Z =铝和硼的情况下 $n=0-3$, $q=4$ 。

根据本发明的又一方面, 非水电解质结合到进一步包括金属阳极和插入阴极的电化学电池中。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点, Z 是铝。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点, M' 是镁。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点, M' 是钙。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点, 电解活性盐是 $Mg[\text{丁基 } AlCl_3]_2$ 。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点, 电解活性盐是 $Mg[\text{丁基乙基 } AlCl_2]_2$ 。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，M'选自由镁和钙构成的组，Z是铝，R表示至少一种类型的烷基基团，m是2。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，有机溶剂含有四乙醇二甲醚(tetraglyme)。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，有机溶剂含有四氢呋喃。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，聚合物用作基体。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，聚合物选自由PVdF、PEO和PVC构成的组。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，M'选自由镁和钙构成的组，Z是铝，R是至少一种类型的烷基基团，m是2。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，插入阴极是Chevrel相插入阴极。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，Chevrel相插入阴极由以下通式表示：



其中 $1 \geq x > 0$, $2 \geq y > 0$ 。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，金属阳极是镁。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，聚合物选自由PVdF、PEO和PVC构成的组。

根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，溶剂选自由THF和四乙醇二甲醚构成的组。

本发明成功地克服了现有固体凝胶电解质的缺陷，提供了用于制造以镁、钙和铝为基础并具有超过1.5伏特标称电压的可行的可再充电电池的基础。

附图的简要说明

在此参考附图并仅借助实施例描述本发明，其中：

图 1 是显示根据本发明、利用金电极的固体凝胶电解质的典型循环伏安图的曲线，所述固体凝胶电解质含有在聚(偏氟乙烯)(PVdF)中的 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 盐和四乙醇二甲醚的基体；

图 2 是根据本发明、由 Chevrel 相阴极、金属镁阳极和固体凝胶电解质构成的电化学电池的电压图形的曲线，所述固体凝胶电解质含有在聚(偏氟乙烯)(PVdF)中的 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 盐和四乙醇二甲醚的基体。

最佳实施方式

本发明是一种用在电化学电池中的新型固体凝胶电解质。固体凝胶电解质的性质包括高导电性和对于 Mg/Mg^{+2} 超过 2.2V 的电化学窗口。在适当电池中采用该固体凝胶电解质有助于在阳极集流体上基本上可逆地沉积金属镁、在阴极材料中可逆地插入镁。

虽然碱金属容易离子化，但是其它金属阳极如镁或铝的采用具有决定性的优点。和碱金属相比，镁和铝非常便宜。碱金属是高反应性和高可燃性的，碱金属起火非常难以扑灭。锂特别有毒，即使在微量的情况下，锂化合物也存在着严重的生理影响。结果，采用碱金属需要专门的措施如干室、专门的设备和专门的工序。

镁和铝是反应性的，但表面会迅速钝化，这样对于所有实践目的来说，这些金属是非常稳定的。镁和铝是易于获得的、而且便宜、无毒、无害，并且本身是非常理想的电化学电池的原料以及易于与电解液、尤其固体凝胶电解质的原料一起工作。

虽然以镁为基础的一次电化学电池是已知的，但是这种电池是不可充电的并且单独用于军事应用。利用根据现有技术的常用插入阴极和电解质，维持 1.5 伏特的电压是有问题或是不可能的。在 1.5 伏特工作的镁电池易于电解质分解、易于电极表面的结壳/钝化。

我们发现，尽管上面描述了现有的困难，但是与极性有机溶剂结合的聚合物基质可以溶解下述形式的本发明电解质：



尽管有上面讨论的所有限制，但是这种混合物仍形成了这样的聚

合物凝胶：它在室温下表现出足够的导电性，并以高可逆性电化学地沉积和溶解阳离子 M' 。阳离子 M' 选自由镁、钙和铝构成的组。更优选，阳离子 M' 是镁。

Z 选自由铝、硼、磷、锑和砷构成的组； R 表示从以下基团中选出的至少一种类型的基团：烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基； X 是卤素 (I 、 Br 、 Cl 、 F)； $m=2-3$ ；在 $Z = \text{磷、锑和砷}$ 的情况下 $n=0-5$ 、 $q=6$ ，在 $Z = \text{铝和硼}$ 的情况下 $n=0-3$ 、 $q=4$ 。

在本说明书中和下面的权利要求中所采用的基团“ R ”指的是从下组选出的至少一种类型的基团：烷基、链烯基、芳基、苯基、苄基和氨基。具有不同 R 基的电解活性盐的例子是 $Mg[\text{丁基乙基 } AlCl_2]_2$ 、 $Mg[\text{苄基乙基甲基 } AlCl]_2$ 和 $Ca[\text{丁基苯基 } AlCl_2]_2$ 。

在本说明书中和下面的权利要求中所采用的“ PEO ”指的是聚环氧乙烷；“ $PVdF$ ”指的是聚(偏氟乙烯)；“ PVC ”指的是聚(氯乙烯)；“ Bu ”指的是丁基；“ Et ”指的是乙基、“ THF ”指的是四氢呋喃。

如上所述，具有根据本发明的固体凝胶电解质和适当阳极-阴极对的电池的电化学窗是 2.2 伏特，这样，电池能够在固体凝胶电解质没有分解、电极没有结壳的条件下以稳定、可逆的方式在 1.5 伏特进行工作。

在本发明的优选实施例中，根据本发明的固体凝胶电解质用在具有金属阳极和插入阴极的电化学电池中。

人们知道某种非水电解质与特定的阳极-阴极对很好地进行工作、与其它的阳极-阴极对是无效的或者效果明显降低，这是由于电解液不是惰性的，或者是由于在循环过程中它恶化。因此，不仅对电解质作为独立个体来对待而且还把它作为含有适当阳极-阴极对的系统内的整体来对待的做法是适当的。

因此，根据以下描述的本发明优选实施方式中进一步的特点，将根据本发明的固体凝胶电解质结合在含有适当阳极-阴极对的特定电化学电池中。

在包括镁、锂、铝和钙的各种金属适合作为固体凝胶电解质系统

的阳极的同时，尤其适用的电池包括根据本发明的固体凝胶电解质、金属镁阳极和镁插入化合物阴极。

在另一优选实施方式中，镁插入化合物阴极是由以下形式表示的镁-Chevrel 插入阴极：



其中 $x = 0-1$, $y = 0-2$ 。

参考下面提供的说明书、参考附图和实施例中提供的说明，具有根据本发明的改进电解质的电解池 (electrolytic cell) 的原理和工作方式将更易理解。

本发明的固体电解质组分包括聚合物、有机溶剂和如上述的形式为 $\text{M}'(\text{ZR}_n\text{X}_{q-n})_m$ 的电化学活性有机金属盐。这种形式的有机金属盐可与相容的非有机金属盐结合，或者与其它形式的相容有机金属盐结合。

可采用许多类型的聚合物作为基体化合物以形成本发明的固体凝胶电解质，这些聚合物包括聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)、聚(偏氟乙烯)(PVdF)、聚(六氟丙烯)(HFP)、聚(氯乙烯)(PVC)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(丙烯腈)(PAN)、(PEEK)、(MEEP)及其混合物。

与根据本发明的固体凝胶电解质结合使用的插入阴极包括过渡金属氧化物、硫族化物和卤化物及其组合。具体而言，过渡金属氧化物包括 V_2O_5 、 TiS_2 、 MoS_2 、 ZrS_2 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Mn_2O_4 和包括 Chevrel-相化合物的硫族化物。

实施例 1

根据在 Inorg.Chem.26, 1805 (1987) 中公开的、由 Goecke 和 SchÖlhorn (E.Goecke, R.SchÖlhorn, G.Aselmann 和 W.Muller-Warmuth) 研制的工序合成用于与根据本发明的固体凝胶电解质结合的镁-Chevrel 插入阴极。以 4:3:1 的化学计量比添加高纯度的元素硫、钼和铜。在紧密混合并压成片之后，在 10^{-5} 托的真空下将混合物密封在石英安瓿中。将安瓿放入炉中，以 $400^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 450°C 。温度以 450°C 保持 24 小时。又以 $400^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 700°C

并以 700℃ 保持 24 小时。接着以 120℃/h 的速率升温至 1050℃ 并以 1050℃ 保持 48 小时。在以 120℃/h 冷却至室温之后，将安瓿破开。利用研钵和杵将所获得的硫化铜钼 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$) 研磨成细粉末。

将硫化铜钼粉末与掺入了 Teflon 的碳黑 (CB) 混合。将所得到的膏体涂布在不锈钢网板上并压制。以室温、在真空下将所形成的复合电极干燥 24 小时。

随后对电极进行化学或电化学预处理，处理中脱出在主基体 ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$) 中的某些铜离子。在非水介质、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 在乙腈中的 1M 溶液中进行铜的电化学脱插入。通过其中控制电位上限的静电充电处理 (galvanostatic charging process) 进行脱出。通过使 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 与作为氧化剂的含 FeCl_3 的酸性水溶液直接反应，进行铜的化学脱出。

把电极在乙腈中充分清洗并随后烘干之后，相对于 Ag/Ag^+ 参考电极、以在 -1.6V 和 0.01V 之间的不同扫描速率、在 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 在乙腈中的 1M 溶液中进行充电-放电循环。观察到明显的电化学氧化还原活性，相对于 Ag/Ag^+ 主氧化峰在 -1.219V，相对于 Ag/Ag^+ 相应的主还原峰在 -1.41V。与插入-脱出过程相关的电荷分别为 71mAh/g 和 72mAh/g，这在通式



中对应于 $y=1.09-1.12$ 。

在多次循环中表现出插入过程的化学和电化学可逆性。

实施例 2

现在参考附图，图 1 是显示电化学电池的典型循环伏安图的曲线，该电化学电池包括金电极和固体凝胶电解质，该电解质含带有醚-镁有机-卤素-铝酸盐和四乙醇二甲醚溶剂的 PVdF 基体。

图 1 表示利用金工作电极、利用在 PVdF 基体中的四乙醇二甲醚获得的 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 的动电位状态。在 -0.8V 的峰值是由于金属镁的沉积，在 0.7V 左右的峰值归因于金属镁随后的电化学溶解。利用此系统获得的电化学窗超过 2.2V。这从镁沉积和溶解的过程完全可逆的循环伏安图中清楚地看出。

实施例 3

制备由 Chevrel-相阴极、金属镁阳极、含有 PVdF、 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 盐和四乙醇二甲醚的固体凝胶电解质构成的电化学电池。将含有 10wt% 碳黑、10wt% 作为粘合剂的 PVdF 的滤去了铜的 Chevrel 相材料的混合物铺展在不锈钢网板上，制成重 74.3mg 的阴极。由在 PVdF 基体中的 0.25 摩尔的 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 盐和四乙醇二甲醚制成固体凝胶电解质。阳极是直径为 16mm、厚为 0.2mm 的纯金属镁圆片。把电池装入没有隔板的不锈钢“硬币型”电池结构中。以 23.3 毫安/克的电流密度在标准充电器-放电器中循环电池。对于循环的电位范围在完全放电状态的 0.5V 和完全充电状态的 1.8V 之间。

对电池进行 3 个月以上的连续循环。从其中表示出几个循环的图 2 中清楚地表现出电池良好的循环能力。在试验的整个过程中电池都保持着很强的性能。在每次放电中获得的测量电荷密度为 61mAh/每克阴极材料。

实施例 4

根据本发明的固体凝胶电解质如下制备：将商用、试剂级 MgBu_2 溶解在庚烷中。根据摩尔比将商用、试剂级 AlEtCl_2 逐滴加入 MgBu_2 溶液中。在惰性气体中对混合物搅拌 48 小时， $\text{Mg}(\text{BuEtAlCl}_2)_2$ 从溶液中结晶出来。以抽真空的方式去除溶剂。把醚溶剂非常缓慢地加入到有机镁盐中，制成饱和溶液（0.5M 左右）。可用于凝胶聚合物用途的市售 PVdF 粉末加入上述溶液中，搅拌并加热该混合物直至形成单相聚合物凝胶。

应理解，上述描述仅以作为示例为目的，在本发明的实质和范围内其它的许多实施方式也是可行的。

图1

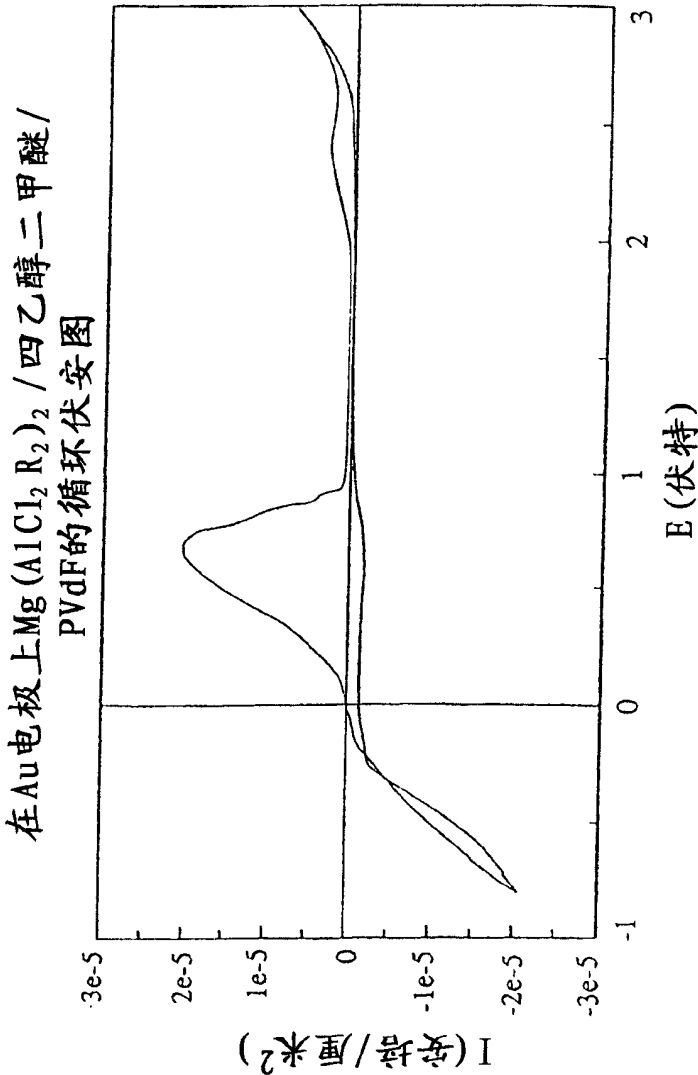


图 2

具有作为电解质的Mg (AlCl₂R₂)₂/四乙醇二甲醚/
PVdF薄膜的可再充电镁电池的典型电位-时间图

