



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116745961 A

(43) 申请公布日 2023.09.12

(21) 申请号 202280012366.3

(22) 申请日 2022.01.26

(30) 优先权数据

21154308.7 2021.01.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/051757 2022.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/162005 DE 2022.08.04

(71) 申请人 英诺锂科技股份公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 L·辛克 C·普佐拉 R·布希

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 章敏 张华

(51) Int.Cl.

H01M 10/0568 (2006.01)

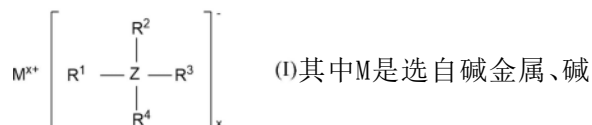
权利要求书4页 说明书19页 附图7页

(54) 发明名称

用于可再充电电池电芯的基于SO₂的电解质
和可再充电电池电芯

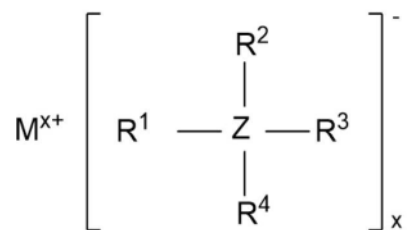
(57) 摘要

本发明涉及基于SO₂的电解质和包含该电解质的可再充电电池电芯(2、20、40),所述基于SO₂的电解质包含至少一种根据式(I)的第一导电盐



土金属、第12族金属和铝的金属;x是1至3的整数;R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地选自卤素原子、羟基、化学基团-OR⁵和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;其中取代基R¹、R²、R³和R⁴既不是四个卤素原子,也不是四个化学基团-OR⁵,尤其烷氧基;其中取代基R⁵选自C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₀环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₅-C₁₄杂芳基;且其中Z是铝或硼。

1. 用于可再充电电池电芯的基于SO₂的电解质,其包含至少一种具有式(I)的第一导电盐



式(I)

其中

- M是选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属和铝的金属;
- x是1至3的整数;
- 取代基R¹和R²彼此独立地选自卤素原子、羟基、化学基团-OR⁵和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;
- 取代基R³选自羟基、化学基团-OR⁵和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;
- 取代基R⁴选自卤素原子、羟基和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;
- 取代基R⁵选自C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₀环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₅-C₁₄杂芳基;和

-Z是铝或硼。

2. 权利要求1所述的电解质,其中取代基R⁵选自:

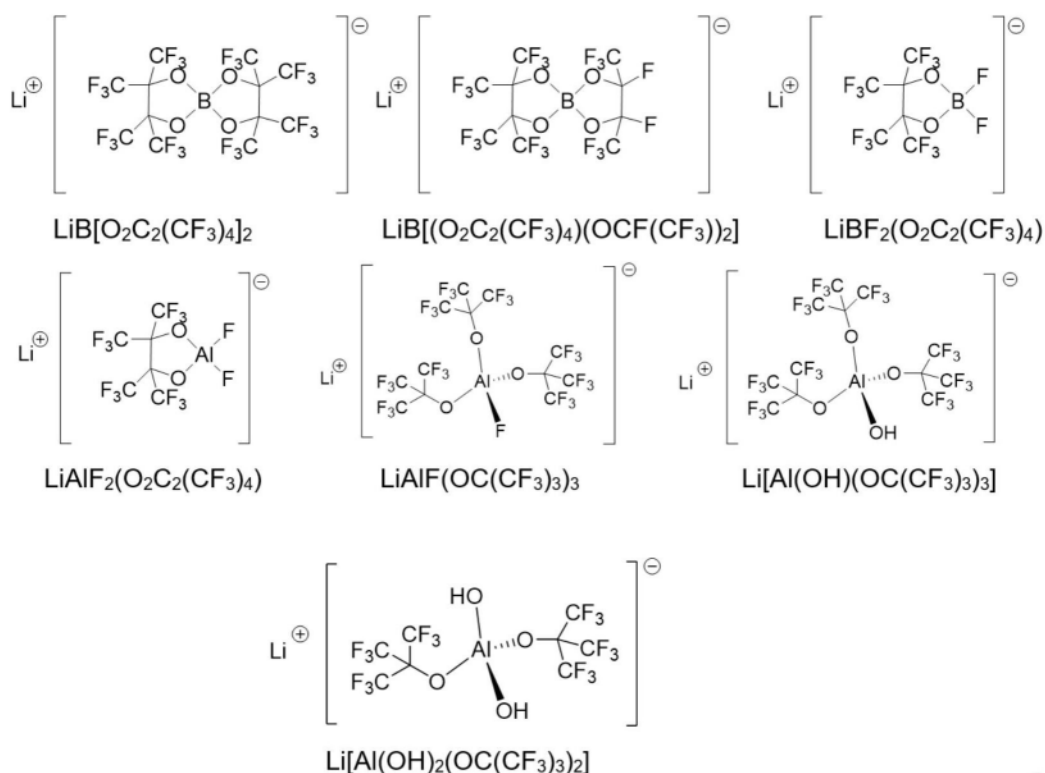
- C₁-C₆烷基;优选C₂-C₄烷基;特别优选的烷基选自2-丙基、甲基和乙基;
- C₂-C₆烯基;优选C₂-C₄烯基;特别优选的烯基选自乙烯基和丙烯基;
- C₂-C₆炔基;优选C₂-C₄炔基;
- C₃-C₆环烷基;
- 苯基;和
- C₅-C₇杂芳基。

3. 权利要求1或2所述的电解质,其中取代基R⁵的至少一个单独原子或原子团被卤素原子,特别是氟原子,或被化学基团取代,其中该化学基团选自C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基、C₂-C₄-炔基、苯基、苄基和完全和部分卤化,特别是完全和部分氟化的C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基、C₂-C₄-炔基、苯基和苄基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的电解质,其中取代基R⁵的至少一个原子团是CF₃-基团或OSO₂CF₃-基团。

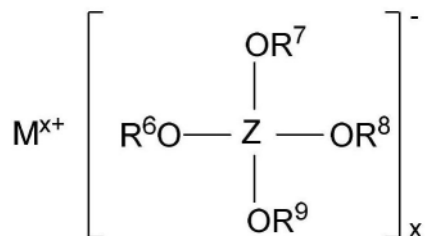
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的电解质,其中螯合配体被设计为双齿,特别是根据式-O-R⁵-O-,或被设计为多齿。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的电解质,
其中第一导电盐选自



7. 根据权利要求1至6中任一项所述的电解质,其含有至少一种不同于根据式(I)的第一导电盐的第二导电盐。

8. 根据权利要求7所述的电解质,
其中第二导电盐具有式(II)



式(II),

其中

- M是选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属和铝的金属;
- x是1至3的整数;
- 取代基 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 彼此独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和 C_5 - C_{14} 杂芳基;和
- 其中Z是铝或硼。

9. 根据权利要求7所述的电解质,其中第二导电盐是碱金属化合物,特别是锂化合物,其选自铝酸盐,优选四卤代铝酸锂,特别是四氯铝酸锂、卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的电解质,其含有至少一种添加剂。

11. 根据权利要求10所述的电解质,其中添加剂选自碳酸亚乙烯酯及其衍生物、碳酸乙氧基亚乙酯及其衍生物、碳酸甲基亚乙酯及其衍生物、(双草酸)硼酸锂、二氟(草酸)硼酸

锂、四氟(草酸)磷酸锂、草酸锂、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、环状外亚甲基碳酸酯、磺内酯、环状和无环磺酸盐/酯、无环亚硫酸盐/酯、环状和无环亚磺酸盐/酯、有机酯、无机酸、无环和环状烷烃,所述无环和环状烷烃在1bar下的沸点为至少36°C,芳族化合物、卤化环状和无环磺酰亚胺、卤化环状和无环磷酸酯、卤化环状和无环膦、卤化环状和无环亚磷酸盐/酯、卤化环状和无环磷腈、卤化环状和无环甲硅烷基胺、卤化环状和无环卤化酯、卤化环状和无环酰胺、卤化环状和无环酸酐以及卤化有机杂环。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的电解质,

其具有以下组成

(i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

(ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

(iii) 0至25重量%的第二导电盐和

(iv) 0至10重量%的添加剂,

基于电解质组合物的总重量计。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的电解质,

其中第一导电盐的摩尔浓度为0.05mol/l至10mol/l,更优选0.1mol/l至6mol/l,特别优选0.2mol/l至3.5mol/l,基于电解质的总体积计。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的电解质,

其中电解质含有至少0.1摩尔SO₂,优选至少1摩尔SO₂,更优选至少5摩尔SO₂,更优选至少10摩尔SO₂,特别优选至少20摩尔SO₂/摩尔导电盐。

15. 可再充电电池电芯(2、20、40),其包含根据前述权利要求中至少一项所述的电解质、活性金属、至少一个正电极(4、23、44)、至少一个负电极(5、22、45)和外壳(1、28)。

16. 根据权利要求15的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中活性金属为-碱金属,尤其是锂或钠;

-碱土金属,尤其是钙;

-元素周期表第12族金属,特别是锌;或

-铝。

17. 根据权利要求15或16所述的可再充电电池电芯(2、20、40),其中负电极(5、22、45)是插入电极,其优选包含碳作为活性材料,特别是以石墨变体的形式。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中正电极(4、23、44)包含至少一种嵌入化合物作为活性材料,该嵌入化合物优选具有组成Li_xM'_yM''_zO_a,其中

-M'为至少一种选自元素Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn的金属;

-M''为至少一种选自元素周期表第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15和16族元素的元素;

-x和y彼此独立地大于0;

-z大于或等于0;和

-a大于0。

19. 根据权利要求18所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中嵌入化合物的组成为Li_xM'_yM''_zO_a,其中M'是铁且M''是磷并且其中x、y和z优选为1且

a优选为4。

20. 根据权利要求18所述的可再充电电池电芯(2、20、40)，

其中嵌入化合物的组成为 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ ，其中M'是锰且M''是钴并且其中x、y和z优选为1且a优选为4。

21. 根据权利要求18或20所述的可再充电电池电芯(2、20、40)，

其中嵌入化合物的组成为 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ ，其中M'包括镍和锰且M''是钴。

22. 根据权利要求15至21中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40)，其中正电极(4、23、44)含有至少一种选自金属氧化物、金属卤化物和金属磷酸盐的金属化合物，其中该金属化合物的金属优选为元素周期表的原子序数为22至28的过渡金属，特别是钴、镍、锰或铁。

23. 根据权利要求15至22中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40)，

其中正电极(4、23、44)和/或负电极(5、22、45)具有集流元件(26、27)，其优选被设计为-平面的金属板或金属膜的形式；或

-三维的多孔金属结构的形式，特别是金属泡沫(18)的形式。

24. 根据权利要求15至23中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40)，

其中正电极(4、23、44)和/或负电极(5、22、45)包含至少一种粘合剂，优选氟化粘合剂，特别是聚偏二氟乙烯和/或由四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯形成的三元共聚物，或

由共轭羧酸的单体结构单元或该共轭羧酸的碱金属、碱土金属或铵盐或其组合形成的聚合物组成的粘合剂，或

由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成的粘合剂或选自羧甲基纤维素的粘合剂，

其中粘合剂优选以最多20重量%，更优选最多15重量%，更优选最多10重量%，更优选最多7重量%，更优选最多5重量%，特别优选最多2重量%的浓度存在，基于正电极或负电极的总重量计。

25. 根据权利要求15至24中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40)，

其包括多个正电极(4、23、44)和多个电极(5、22、45)，它们以交替堆叠的方式布置在外壳(1)中，其中正电极(4、23、44)和负电极(5、22、45)优选分别通过隔膜(11、21)彼此电隔离。

用于可再充电电池电芯的基于SO₂的电解质和可再充电电池电芯

[0001] 本发明涉及用于可再充电电池电芯的基于SO₂的电解质和可再充电电池电芯。

[0002] 可再充电电池电芯在许多技术领域中都非常重要。它们通常用于只需要电流强度相对低的小型可再充电电池电芯的应用,例如操作手机时。然而,除此之外,还非常需要用于高能应用的更大型可再充电电池电芯,其中用于运载工具电驱动的电池电芯形式的大量能量存储尤为重要。

[0003] 对这种可再充电电池电芯的重要要求是高能量密度。这意味着可再充电电池电芯应包含每重量和体积单位的尽可能多的电能。为此,锂作为活性材料被证明是特别有利的。可再充电电池电芯的活性金属是指当对电芯充电或放电时,其离子在电解质内迁移到负电极或正电极并在那里参与电化学过程的金属。这些电化学过程直接或间接导致电子释放到外部电路或从外部电路接收电子。含有锂作为活性金属的可再充电电池电芯也称为锂离子电芯。这些锂离子电芯的能量密度可以通过增加电极的比容量或通过增加电芯电压来提高。

[0004] 锂离子电芯的正电极和负电极都被设计为插入电极。术语“插入电极”在本发明的含义内被理解是指具有晶体结构的电极,活性材料的离子可以在锂离子电芯的运行期间嵌入其中和从中脱嵌。这意味着电极过程不仅可以发生在电极表面,还可以发生在晶体结构内。这两个电极具有通常小于100μm的厚度并且因此被设计为非常薄。在对锂离子电芯充电时,活性金属的离子从正电极脱嵌并嵌入到负电极中。在锂离子电芯放电时,发生相反的过程。

[0005] 电解质也是每个可再充电电池电芯的重要功能元件。它通常含有溶剂或溶剂混合物和至少一种导电盐。例如,固体电解质或离子液体不含溶剂,而是仅含有导电盐。电解质与电池电芯的正电极和负电极接触。导电盐的至少一种离子(阴离子或阳离子)在电解质中这样移动,以使得通过离子传导可以在电极之间发生对于可再充电电池电芯的功能而言必需的电荷传输。在可再充电电池电芯的特定上限电芯电压以上时,电解质通过氧化而电化学分解。该过程通常导致电解质成分的不可逆破坏并因此导致可再充电电池电芯的故障。在特定的下限电芯电压以下时,还原过程也可以分解电解质。为了避免这些过程,这样选择正电极和负电极,以使得电芯电压分别低于和高于电解质的分解电压。因此,电解质决定了可再充电电池电芯可以在其范围内可逆运行,也就是说(即)可以重复充电和放电的电压窗口(英语:voltage window)。

[0006] 现有技术中已知的锂离子电芯包含电解质,该电解质由有机溶剂或溶剂混合物和溶解在其中的导电盐组成。导电盐是锂盐,例如六氟磷酸锂(LiPF₆)。例如,溶剂混合物可以包含碳酸亚乙酯(EC)。组成为EC:EMC 3:7中的1M LiPF₆的电解质LP57是此类电解质的一个实例。由于有机溶剂或溶剂混合物,这种锂离子电芯也被称为有机锂离子电芯。除了现有技术中经常用作导电盐的六氟磷酸锂(LiPF₆)外,还描述了用于有机锂离子电芯的其它导电盐。例如,文献JP 4306858 B2(以下称为[V1])描述了导电盐,即四烷氧基或四芳氧基硼酸盐,其可以被氟化或部分氟化。JP 2001143750 A(以下称为[V2])报道了氟化或部分氟化的

四烷氧基硼酸盐和四烷氧基铝酸盐作为导电盐。在两个文献[V1]和[V2]中,所描述的导电盐溶解在有机溶剂或溶剂混合物中并用于有机锂离子电芯中。许多有机锂离子电芯的负电极由施加在铜集流元件上的碳涂层组成。集流元件建立碳涂层和外部电路之间所需的电子传导连接。正电极由施加在铝集流元件上的锂钴氧化物(LiCoO_2)组成。

[0007] 早就知道,有机锂离子电芯的不希望的过度充电导致电解质组分发生不可逆的分解。在此,有机溶剂和/或导电盐的氧化分解发生在正电极表面。在这种分解过程中产生的反应热和在此产生的气态产物是造成随后所谓的“热失控”(“热失控”的英语)和由此导致的有机锂离子电芯损坏的原因。这些有机锂离子电芯的绝大多数充电协议使用电芯电压作为充电结束的指标。在此,当使用多个容量不匹配的有机锂离子电芯串联连接的多电芯电池包时,该热失控引起的故障尤其可能发生。

[0008] 因此,有机锂离子电芯在其稳定性和长期运行安全方面存在问题。安全风险也特别是由有机溶剂或溶剂混合物的可燃性引起的。如果有有机锂离子电芯着火或甚至爆炸,电解质中的有机溶剂形成可燃材料。有机锂离子电池的另一个缺点是,在存在残余量的水的情况下可能形成的水解产物对可再充电电池电芯的电芯组件具有很强的侵蚀性。上述关于稳定性和长期运行安全的问题在开发一方面具有非常好的电能量和性能数据且另一方面具有非常高的运行安全和使用寿命,特别是大量的可用充电和放电循环数的有机锂离子电芯时尤为困难。

[0009] 因此,从现有技术已知的进一步研发规定对于可再充电电池电芯使用基于二氧化硫(SO_2)的电解质代替有机电解质。包含基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯尤其具有高离子电导率。术语“基于 SO_2 的电解质”应理解为是指不仅包含低浓度的 SO_2 作为添加剂、而且至少部分、大部分或甚至完全通过 SO_2 确保包含在电解质中并实现电荷传输的导电盐的离子迁移的电解质。 SO_2 因此用作导电盐的溶剂。导电盐可以与气态 SO_2 形成液态溶剂合物络合物,其中 SO_2 被结合并且蒸气压与纯 SO_2 相比明显降低。形成具有低蒸气压的电解质。与上述有机电解质相比,此类基于 SO_2 的电解质具有不可燃的优点。因此可以排除由于电解质的可燃性而存在的安全风险。

[0010] 例如,EP 1201004 B1(以下称为[V3])描述了组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ 的基于 SO_2 的电解质与由 LiCoO_2 制成的正电极的组合。为了避免当可再充电电池电芯在4.1伏至4.2伏以上过充时发生干扰性分解反应,例如从四氯铝酸锂(LiAlCl_4)中不希望地形成氯气(Cl_2),[V3]建议使用附加盐。

[0011] EP 2534719 B1(下文称为[V4])还公开了基于 SO_2 的电解质,其尤其包含 LiAlCl_4 作为导电盐。该 LiAlCl_4 与 SO_2 形成例如式 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 1.5$ 摩尔 SO_2 或 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 6$ 摩尔 SO_2 的络合物。磷酸铁锂(LiFePO_4)用作正电极。与 LiCoO_2 (4.2V)相比, LiFePO_4 具有较低的充电电位(3.7V)。在这种可再充电电池电芯中不会出现不希望的过充反应的问题,因为没有达到对电解质有害的4.1伏的电位。

[0012] 尤其在这些基于 SO_2 的电解质的情况下也存在一个缺点,即在残留量的水存在的情况下可能形成的水解产物与可再充电电池电芯的电芯组件发生反应,从而导致形成不希望的副产物。因此,在制造这种包含基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯时,必须注意使电解质和电芯组件中所包含的残留水含量最少化。

[0013] 基于 SO_2 的电解质的另一个问题是,许多导电盐,尤其是那些已知用于有机锂离子

电芯的导电盐不溶于 SO_2 。测量表明, SO_2 是许多盐,如氟化锂(LiF)、溴化锂(LiBr)、硫酸锂(Li_2SO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟铝酸三锂(Li_3AlF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、偏硼酸锂(LiBO_2)、铝酸锂(LiAlO_2)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)和氯磺酸锂(LiSO_3Cl)的不良溶剂。这些盐在 SO_2 中的溶解度为约 10^{-2} - 10^{-4} mol/L (见表1)。在这些低浓度的情况下,可以认为最多存在仅低的电导率,其不足以使可再充电电池电芯适宜运行。

[0014] 表1:各种盐在 SO_2 中的溶解度

[0015]

<u>盐</u>	<u>SO₂ 中的溶解度</u> <u>/mol/L</u>	<u>盐</u>	<u>SO₂ 中的溶解度</u> <u>/mol/L</u>
LiF	2.1·10 ⁻³	LiPF ₆	1.5·10 ⁻²
LiBr	4.9·10 ⁻³	LiSbF ₆	2.8·10 ⁻⁴
Li ₂ SO ₄	2.7·10 ⁻⁴	CF ₃ SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃	1.5·10 ⁻²
Li ₃ PO ₄	-	LiBO ₂	2.6·10 ⁻⁴
Li ₃ AlF ₆	2.3·10 ⁻³	LiAlO ₂	4.3·10 ⁻⁴
LiBF ₄	1.7·10 ⁻³	LiCF ₃ SO ₃	6.3·10 ⁻⁴
LiAsF ₆	1.4·10 ⁻³		

[0016] 为了进一步改进基于 SO_2 的电解质和包含该电解质的可再充电电池电芯的可能用途和性能,本发明的目的一方面在于提供基于 SO_2 的电解质,其与现有技术中已知的电解质相比

[0017] -具有宽的电化学窗口,因此不会在正电极发生电解质氧化分解;

[0018] -负电极上形成稳定的覆盖层,其中覆盖层容量应低,在进一步运行时负电极不会进一步发生电解质还原分解;

[0019] -通过宽的电化学窗口提供了使具有高压阴极的可再充电电池电芯运行的可能性;

[0020] -对导电盐具有良好的溶解性,因此是良好的离子导体和电子绝缘体,因此可以促进离子传输并将自放电限制到最低值;

[0021] -也对可再充电电池电芯的其它组件,如隔膜、电极材料和电芯包装材料呈惰性,

[0022] -对诸如电、机械或热之类的各种滥用具有稳健性;和

[0023] -对可再充电电池电芯的电芯组件中的残余水量具有提高的稳定性。

[0024] 这种电解质尤其应该可以用于可再充电电池电芯中,该可再充电电池电芯同时具有非常好的电能量和性能数据、高运行安全和使用寿命,特别是大量的可用充电和放电循环,而电解质在此在可再充电电池电芯的运行期间不会分解。

[0025] 另一方面,本发明的目的是提供包含基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯,其与现有技术中已知的可再充电电池电芯相比

[0026] -具有改进的电性能数据,尤其是高能量密度;

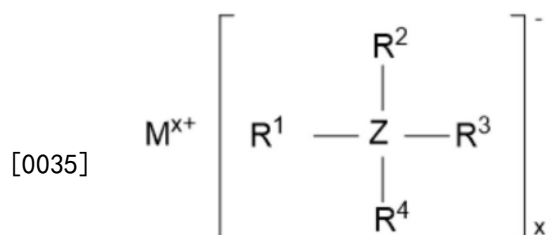
[0027] -具有改进的过充能力和深度放电能力;

[0028] -具有较低的自放电;

- [0029] -表现出延长的使用寿命,特别是大量的可用充电和放电循环,
 [0030] -具有降低的总重量;
 [0031] -具有提高的运行安全,甚至在车辆中的恶劣环境条件下也如此;和
 [0032] -具有降低的生产成本。

[0033] 所述目的通过具有权利要求1的特征的基于SO₂的电解质以及具有权利要求15的特征的可再充电电池电芯实现。权利要求2至14定义了根据本发明的电解质的有利扩展方案。权利要求16至25描述了根据本发明的可再充电电池电芯的有利扩展方案。

[0034] 本发明的用于可再充电电池电芯的基于SO₂的电解质包含至少一种具有式(I)的第一导电盐



式(I),

[0036] 其中

[0037] -M是选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属和铝的金属;

[0038] -x是1至3的整数;

[0039] -取代基R¹和R²彼此独立地选自卤素原子、羟基、化学基团-OR⁵和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;

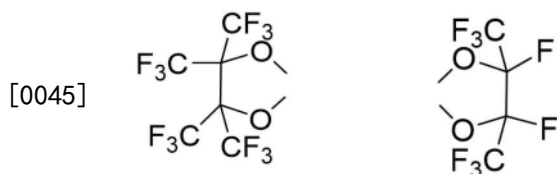
[0040] -取代基R³选自羟基、化学基团-OR⁵和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;

[0041] -取代基R⁴选自卤素原子、羟基和至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体;

[0042] -取代基R⁵选自C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₀环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₅-C₁₄杂芳基;和

[0043] -Z是铝或硼。

[0044] 因此,取代基R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地选自卤素原子、羟基(-OH)和化学基团-OR⁵,其中R¹、R²、R³和R⁴既不是四个卤素原子,也不是四个化学基团-OR⁵,尤其烷氧基。在本发明的上下文中,表述“至少由取代基R¹、R²、R³和R⁴的两个共同形成并与Z配位的螯合配体”应理解是指取代基R¹、R²、R³和R⁴的至少两个可以相互桥接,其中两个取代基的桥接导致形成双齿螯合配体。例如,螯合配体可以根据式-O-R⁵-O-设计为双齿。为了形成该螯合配体-O-R⁵-O-,从结构角度来看,第一取代基R¹可以优选为OR⁵基团,第二取代基R²优选为羟基,它们在其桥接状态下通过形成化学键彼此连接,因此具有上述式-O-R⁵-O-。这种螯合配体可以例如具有以下结构式:



[0046] 螯合配体与中心原子Z配位形成螯合络合物。在双齿螯合配体-O-R⁵-O-的情况下，两个氧原子与中心原子Z配位。这样的螯合络合物可以如下面描述的实施例1中那样合成制备。术语“螯合络合物”代表其中多齿配体(具有多于一个自由电子对)占据中心原子的至少两个配位位点(键合位点)的络合化合物。如果取代基R¹、R²、R³和R⁴的三个或四个各自相互桥接存在，则螯合配体也可以被设计为多齿。

[0047] 根据本发明的基于SO₂的电解质不仅含有低浓度的SO₂作为添加剂，而且以至少部分、大部分或甚至完全通过SO₂确保包含在电解质中并实现电荷传输的第一导电盐的离子迁移的浓度。第一导电盐溶解在电解质中并在其中表现出非常好的溶解度。其可以与气态SO₂形成液态溶剂合物络合物，SO₂被结合在其中。在这种情况下，与纯SO₂相比，液态溶剂合物络合物的蒸气压明显下降，并且形成具有低蒸气压的电解质。然而，也在本发明的范围内的是，在根据本发明的电解质的制造中，取决于根据式(I)的第一导电盐具有何种化学结构，不会发生蒸气压的降低。在最后提到的情况下优选的是，在根据本发明的电解质的制造中，在低温或在压力下进行操作。电解质还可以包含其化学结构彼此不同的多种式(I)的导电盐。

[0048] 在本发明的上下文中，术语“C₁-C₁₀烷基”包括具有一至十个碳原子的直链或支化饱和烃基。这些特别包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、异己基、2-乙基己基、正庚基、异庚基、正辛基、异辛基、正壬基、正癸基等。

[0049] 在本发明的上下文中，术语“C₂-C₁₀烯基”包括具有两个至十个碳原子的不饱和直链或支化烃基，其中所述烃基具有至少一个C-C双键。这些特别包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-正丁烯基、2-正丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、1-庚烯基、1-辛烯基、1-壬烯基、1-癸烯基等。

[0050] 在本发明的上下文中，术语“C₂-C₁₀炔基”包括具有两个至十个碳原子的不饱和直链或支化烃基，其中所述烃基具有至少一个C-C三键。这些特别包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-正丁炔基、2-正丁炔基、异丁炔基、1-戊炔基、1-己炔基、1-庚炔基、1-辛炔基、1-壬炔基、1-癸炔基等。

[0051] 在本发明的上下文中，术语“C₃-C₁₀环烷基”包括具有三至十个碳原子的环状饱和烃基。这些尤其包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环己基、环壬基和环癸基。

[0052] 在本发明的上下文中，术语“C₆-C₁₄芳基”包括在环中具有六至十四个碳原子的芳族烃基。这些尤其包括苯基(C₆H₅基团)、萘基(C₁₀H₇基团)和蒽基(C₁₄H₉基团)。

[0053] 在本发明的上下文中，术语“C₅-C₁₄杂芳基”包括在环中具有五至十四个杂原子的芳族烃基，其中至少一个杂原子被氮、氧或硫原子替代或取代。这些特别包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡喃基、噻喃基等。

[0054] 这种电解质相对于现有技术中已知的电解质的优点在于，其中包含的第一导电盐具有更高的氧化稳定性并且因此在更高的电芯电压下基本上不显示分解。该电解质对氧化

稳定,优选至少高达4.0伏的电位,更优选至少高达4.2伏的电位,更优选至少高达4.4伏的电位,更优选至少高达4.6伏的电位,更优选至少高达4.8伏的电位,特别优选至少高达5.0伏的电位。因此,当这种电解质用于可再充电电池电芯时,在可再充电电池电芯的两个电极的工作电位内,仅出现少的电解质分解或甚至完全没有电解质分解。由此,这种电解质的使用寿命明显长于包含现有技术中已知的电解质。此外,这种电解质还耐低温。如果电解质中仍有少量残留水(在ppm范围内),则电解质或第一导电盐与水形成水解产物,其与现有技术中已知的基于 SO_2 的电解质相比对电芯组件具有明显更少的侵蚀性。因此,与现有技术中已知的包含导电盐 LiAlCl_4 的基于 SO_2 的电解质相比,电解质中不存在水起着不太重要的作用。根据本发明的电解质的这些优点超越了由根据式(I)的第一导电盐与现有技术已知的导电盐相比具有明显更大的阴离子尺寸所引起的缺点。与 LiAlCl_4 的电导率相比,这种更大的阴离子尺寸导致根据式(I)的第一导电盐的较低电导率。

[0055] 本发明的另一方面提供了可再充电电池电芯。该可再充电电池电芯包含上述根据本发明的电解质或根据下述根据本发明的电解质的有利实施方案之一的电解质。此外,根据本发明的可再充电电池电芯包含活性金属、至少一个正电极、至少一个负电极和外壳。

[0056] 电解质

[0057] 下面描述根据本发明的电解质的有利扩展方案:

[0058] 在根据本发明的电解质的第一有利实施方案中,取代基 R^5 选自:

[0059] $-\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基;优选 C_2-C_4 烷基;特别优选的烷基选自2-丙基、甲基和乙基;

[0060] $-\text{C}_2-\text{C}_6$ 烯基;优选 C_2-C_4 烯基;特别优选的烯基选自乙烯基和丙烯基;

[0061] $-\text{C}_2-\text{C}_6$ 炔基;优选 C_2-C_4 炔基;

[0062] $-\text{C}_3-\text{C}_6$ 环烷基;

[0063] -苯基;和

[0064] $-\text{C}_5-\text{C}_7$ 杂芳基。

[0065] 在根据本发明的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_1-C_6 烷基”包括具有一至六个烃基团的直链或支化饱和烃基,特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基丙基、正己基和异己基。其中优选 C_2-C_4 烷基。特别优选地, C_2-C_4 烷基是2-丙基、甲基和乙基。

[0066] 在根据本发明的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_2-C_6 烯基”包括具有两至六个碳原子的不饱和直链或支化烃基,其中所述烃基具有至少一个C-C双键。这些特别包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-正丁烯基、2-正丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基和1-己烯基,其中优选 C_2-C_4 烯基。特别优选是乙烯基和1-丙烯基。

[0067] 在根据本发明的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_2-C_6 炔基”包括具有两至六个碳原子的不饱和直链或支化烃基,其中所述烃基具有至少一个C-C三键。这些特别包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-正丁炔基、2-正丁炔基、异丁炔基、1-戊炔基和1-己炔基。其中优选是 C_2-C_4 炔基。

[0068] 在根据本发明的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_3-C_6 环烷基”包括具有三至六个碳原子的环状饱和烃基。这些尤其包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

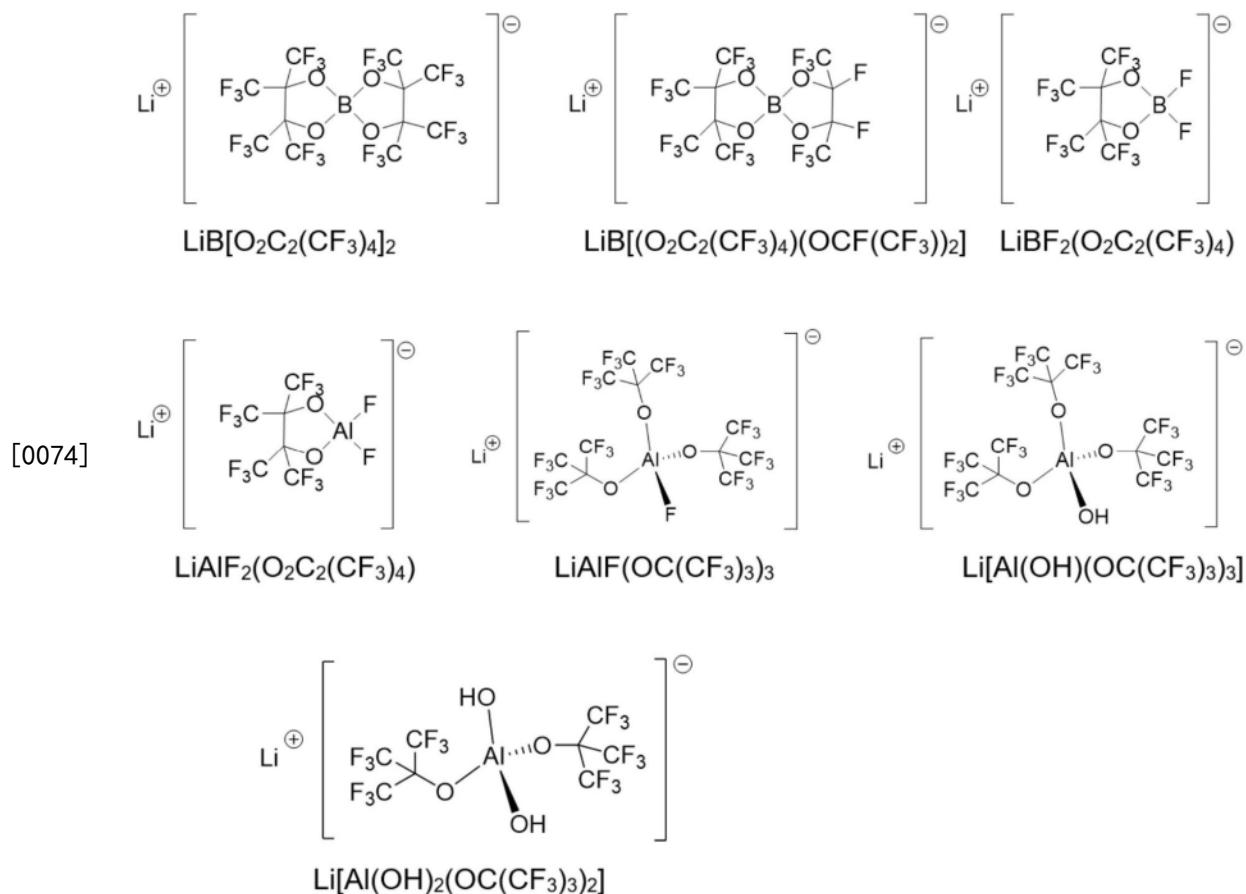
[0069] 在根据本发明的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_5-C_7 杂芳基”包括苯基和萘基。

[0070] 为了改进第一导电盐在基于 SO_2 的电解质中的溶解度,取代基 R^5 的至少一个单独原子或原子团被卤素原子,特别是氟原子,或被化学基团取代,其中该化学基团选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -炔基、苯基、苄基和完全和部分卤化,特别是完全和部分氟化的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -炔基、苯基和苄基。化学基团 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -炔基、苯基、苄基具有与上述烃基相同的性质或化学结构。

[0071] 如果取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的一至三个是羟基($-\text{OH}$),则这些羟基的一至三个的氢原子(H)也可以被化学基团取代,该化学基团选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -炔基、苯基、苄基和完全和部分卤化,特别是完全和部分氟化的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -炔基、苯基和苄基。化学基团 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -炔基、苯基和苄基具有与上述烃基相同的性质或化学结构。

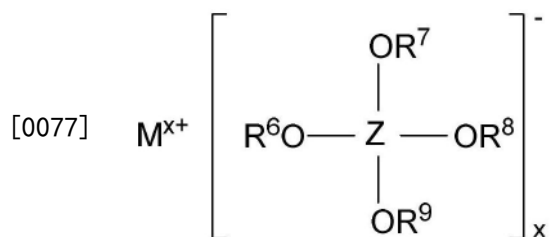
[0072] 第一导电盐在基于 SO_2 的电解质中的特别高的溶解度可以通过以下方式实现:取代基 R^5 的至少一个原子团优选是 CF_3 -基团或 OSO_2CF_3 -基团。

[0073] 在根据本发明的电解质的另一个有利实施方案中,第一导电盐选自:



[0075] 为了使电解质的电导率和/或其它性质适应所需值,在另一有利实施方案中,电解质具有至少一种不同于根据(I)的第一导电盐的第二导电盐。这意味着,除了第一导电盐之外,电解质还可以包含一种或多种在其化学组成和其化学结构方面不同于第一导电盐的第二导电盐。

[0076] 在根据本发明的电解质的一个有利实施方案中,第二导电盐具有式(II)



[0078] 式(II)。

[0079] 在式(II)中,M是选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属和铝的金属。 x 是1至3的整数。取代基 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 彼此独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和 C_5 - C_{14} 杂芳基。中心原子Z为铝或硼,为了改进式(II)的第二导电盐在基于 SO_2 的电解质中的溶解度,取代基 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 在可再充电电池电芯的另一有利实施方案中被至少一个卤素原子和/或被至少一个化学基团取代,其中该化学基团选自 C_1 - C_4 -烷基、 C_2 - C_4 -烯基、 C_2 - C_4 -炔基、苯基和苄基。在本文中,取代是指取代基 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 的各原子或原子团被卤素原子和/或被化学基团替代。化学基团 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和 C_5 - C_{14} 杂芳基具有与对具有式(I)的第一导电盐描述的烃基相同的性质或化学结构。根据式(II)的第二导电盐在基于 SO_2 的电解质中的特别高的溶解度可以通过以下方式实现:取代基 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 的至少一个是 CF_3 -基团或 OSO_2CF_3 -基团。

[0080] 在根据本发明的电解质的另一有利实施方案中,第二导电盐是碱金属化合物,尤其是锂化合物。碱金属化合物或锂化合物选自铝酸盐、卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐。第二导电盐优选是四卤代铝酸锂,特别是 $LiAlCl_4$ 。

[0081] 此外,在另一有利实施方案中,电解质包含至少一种添加剂。该添加剂优选选自碳酸亚乙烯酯及其衍生物、碳酸乙烯基亚乙酯及其衍生物、碳酸甲基亚乙酯及其衍生物、(双草酸)硼酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、四氟(草酸)磷酸锂、草酸锂、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、环状外亚甲基碳酸酯、磺内酯、环状和无环磺酸盐/酯、无环亚硫酸盐/酯、环状和无环亚磺酸盐/酯、有机酯、无机酸、无环和环状烷烃,所述无环和环状烷烃在1bar下的沸点为至少 $36^\circ C$,芳族化合物、卤化环状和无环磺酰亚胺、卤化环状和无环磷酸酯、卤化环状和无环膦、卤化环状和无环亚磷酸盐/酯、卤化环状和无环磷腈、卤化环状和无环甲硅烷基胺、卤化环状和无环卤化酯、卤化环状和无环酰胺、卤化环状和无环酸酐以及卤化有机杂环。

[0082] 基于电解质组合物的总重量计,在另一个有利实施方案中,电解质具有以下组成:

[0083] (i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

[0084] (ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

[0085] (iii) 0至25重量%的第二导电盐和

[0086] (iv) 0至10重量%的添加剂。

[0087] 如上所述,电解质不仅可以包含一种根据式(I)的第一导电盐和一种第二导电盐,而且还可以分别包含多种根据式(I)的第一导电盐和多种第二导电盐。在后一种情况下,上述百分比还包括多种第一导电盐和多种第二导电盐。第一导电盐的摩尔浓度为 0.05mol/l 至 10mol/l ,优选 0.1mol/l 至 6mol/l ,特别优选 0.2mol/l 至 3.5mol/l ,基于电解质的总体积计。

[0088] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案规定,电解质含有至少0.1

摩尔 SO_2 ，优选至少1摩尔 SO_2 ，更优选至少5摩尔 SO_2 ，更优选至少10摩尔 SO_2 ，特别优选至少20摩尔 SO_2 /摩尔导电盐。电解质还可以包含非常高摩尔比例的 SO_2 ，其中可以给出2600摩尔 SO_2 /摩尔导电盐的优选上限值，并且1500、1000、500和100摩尔 SO_2 /摩尔导电盐的上限按此顺序更优选。术语“/摩尔导电盐”在此基于包含在电解质中的所有导电盐。具有 SO_2 和导电盐之间的这种浓度比的基于 SO_2 的电解质的优点在于，与现有技术中已知的例如基于有机溶剂混合物的电解质相比，它们可以溶解更大量的导电盐。在本发明的范围内，令人惊奇地发现，具有相对低浓度的导电盐的电解质虽然具有与其相关的较高蒸气压，但是有利的，特别是在其在可再充电电池电芯的多个充电和放电循环中的稳定性方面。电解质中的 SO_2 浓度影响其电导率。因此，通过选择 SO_2 浓度，电解质的电导率可以适配使用该电解质运行的可再充电电池电芯的计划用途。

[0089] SO_2 和第一导电盐的总含量可以大于电解质重量的50重量百分比(重量%)，优选大于60重量%，更优选大于70重量%，更优选大于80重量%，更优选大于85重量%，更优选大于90重量%，更优选大于95重量%或更优选大于99重量%。

[0090] 基于可再充电电池电芯中包含的电解质的总量计，电解质可以包含至少5重量%的 SO_2 ，其中20重量%的 SO_2 、40重量%的 SO_2 和60重量%的 SO_2 的值更优选。电解质也可以含有最多95重量%的 SO_2 ，其中按顺序优选的是80重量%的 SO_2 和90重量%的 SO_2 的最大值。

[0091] 在本发明的范围内，电解质优选仅具有小百分比例或甚至没有百分比例的至少一种有机溶剂。有机溶剂(例如以一种溶剂或多种溶剂的混合物的形式存在)在电解质中的比例可以优选为电解质重量的最多50重量%。电解质重量的最多40重量%、最多30重量%、最多20重量%、最多15重量%、最多10重量%、最多5重量%或最多1重量%的较低比例是特别优选的。更优选地，电解质不含有机溶剂。由于有机溶剂的比例仅低或甚至完全不存在，电解质几乎不可燃或根本不可燃。这提高了使用这种基于 SO_2 的电解质运行的可再充电电池电芯的运行安全。特别优选地，基于 SO_2 的电解质基本上不含有机溶剂。

[0092] 活性金属

[0093] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯关于活性金属的有利扩展方案：

[0094] 在可再充电电池电芯的第一有利扩展方案中，活性金属是

[0095] -碱金属，特别是锂或钠；

[0096] -碱土金属，特别是钙；

[0097] -元素周期表第12族金属，特别是锌；或

[0098] -铝。

[0099] 负电极

[0100] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯关于负电极的有利扩展方案：

[0101] 可再充电电池电芯的另一有利扩展方案规定，负电极是插入电极。该插入电极包含插入材料作为活性材料，活性金属离子可以在可再充电电池电芯的充电期间嵌入其中并且活性金属离子可以在可再充电电池电芯的放电期间从中脱嵌。这意味着，电极过程不仅可以发生在负电极表面，还可以发生在负电极内部。例如，如果使用基于锂的导电盐，则锂离子可以在可再充电电池电芯的充电期间嵌入到插入材料中并且在可再充电电池电芯的放电期间从中脱嵌。负电极优选包含碳作为活性材料或插入材料，特别是以变体石墨的形式。然而，也在本发明的范围内的是，碳以天然石墨(片状促进剂或圆形)、合成石墨(中间相

石墨)、石墨化的中间相炭微球(MCMB)、碳包覆石墨或无定形碳的形式存在。

[0102] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,负电极包含不含碳的嵌锂阳极活性材料,例如钛酸锂(例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。

[0103] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,负电极包含与锂形成合金的阳极活性材料。其例如是储锂金属和金属合金(例如 Si 、 Ge 、 Sn 、 SnCo_xC_y 、 SnSi_x 等)以及储锂金属和金属合金的氧化物(例如 SnO_x 、 SiO_x 、 Sn 、 Si 的氧化物玻璃等)。

[0104] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,负电极包含转换阳极活性材料。所述转换阳极活性材料可以是例如锰氧化物(MnO_x)、铁氧化物(FeO_x)、钴氧化物(CoO_x)、镍氧化物(NiO_x)、铜氧化物(CuO_x)形式的过渡金属氧化物或氢化镁(MgH_2)、氢化钛(TiH_2)、氢化铝(AlH_3)和硼、铝和镁基三元氢化物形式的金属氢化物等。

[0105] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,负电极包含金属,尤其是金属锂。

[0106] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,负电极是多孔的,其中孔隙率优选最多50%,更优选最多45%,更优选最多40%,更优选最多35%,更优选最多30%,更优选最多20%,特别优选最多10%。孔隙率表示相对于负电极总体积的空腔体积,其中空腔体积由所谓的孔隙或空腔形成。这种孔隙率增加了负电极的内表面积。此外,孔隙率降低了负电极的密度并因此也降低了其重量。负电极的各孔隙可以在运行期间优选被电解质完全填充。

[0107] 根据本发明的电池电芯的另一个有利扩展方案规定,负电极具有集流元件。这意味着,负电极除了活性材料或插入材料之外还包括集流元件。该集流元件用于实现负电极的活性材料所需的电子传导连接。为此,集流元件与参与负电极的电极反应的活性材料接触。该集流元件可以被设计为平面的薄金属板或薄金属膜的形式。薄金属膜优选具有穿孔或网状结构。负电极活性材料优选施加到薄金属板或薄金属膜的表面上。这种平面集流元件的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。平面集流元件的厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。在使用平面集流元件时,负电极可以具有至少 $20\mu\text{m}$,优选至少 $40\mu\text{m}$,特别优选至少 $60\mu\text{m}$ 的总厚度。最大厚度为最多 $200\mu\text{m}$,优选最多 $150\mu\text{m}$,特别优选最多 $100\mu\text{m}$ 。在使用平面集流元件时,负电极的面积比容量优选为至少 $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$,其中以下值按此顺序更优选: $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0108] 此外还可能的是,集流元件可以被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式。术语“三维的多孔金属结构”是指由金属组成的结构,其不仅像薄金属板或金属膜那样在扁平电极的长度和宽度上延伸,而且在其厚度尺寸上延伸。三维的多孔金属结构是如此多孔,以使得负电极的活性材料可以并入到金属结构的孔隙中。并入或施加的活性材料的量是负电极的负载量。如果集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,则负电极优选具有至少 0.2mm ,更优选至少 0.3mm ,更优选至少 0.4mm ,更优选至少 0.5mm ,特别优选至少 0.6mm 的厚度。在这种情况下,电极的厚度明显大于有机锂离子电芯中使用的负电极。另一个有利实施方案规定,在使用金属泡沫形式,特别是金属泡沫形式的三维集流元件时,负电极的面积比容量优选为至少 $2.5\text{mAh}/\text{cm}^2$,其中以下值按此顺序更优选: $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $25\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $30\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。如果集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,则负电极的活性材料

的量,即电极的负载,基于其面积计,为至少 $10\text{mg}/\text{cm}^2$,优选至少 $20\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $40\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $60\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $80\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选至少 $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 。负电极的这种负载量对于可再充电电池电芯的充电过程和放电过程具有积极的影响。

[0109] 在根据本发明的电池电芯的另一个有利扩展方案中,负电极具有至少一种粘合剂。该粘合剂优选是氟化粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯和/或由四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯形成的三元共聚物。然而,其也可以是由共轭羧酸的单体结构单元或由该共轭羧酸的碱金属、碱土金属或铵盐或其组合形成的聚合物组成的粘合剂。此外,粘合剂还可以由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成。此外,粘合剂还可以是选自羧甲基纤维素的粘合剂。粘合剂优选以基于负电极的总重量计最多20重量%,更优选最多15重量%,更优选最多10重量%,更优选最多7重量%,更优选最多5重量%,特别优选最多2重量%的浓度存在于负电极中。

[0110] 正电极

[0111] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯关于正电极的有利扩展方案:

[0112] 在根据本发明的电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极包含至少一种嵌入化合物作为活性材料。在本发明的上下文中,术语“嵌入化合物”应理解是指上述插入材料的子类别。这种嵌入化合物充当具有相互连接的空位的主体基质。活性金属的离子可以在可再充电电池电芯的放电期间扩散到这些空位中并嵌入在那里。在活性金属的离子的这种嵌入时,在主体基质中仅很少或完全没有发生结构变化。优选地,嵌入化合物具有组成 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$,其中,

[0113] -M'是至少一种选自元素Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn的金属;

[0114] -M''是至少一种选自元素周期表第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15和16族元素的元素;

[0115] -x和y彼此独立地大于0;

[0116] -z大于或等于0;和

[0117] -a大于0。

[0118] 指数y和z在此是指分别由M'和M''表示的所有金属和元素。例如,如果M'包括两种金属M'₁和M'₂,则以下适用于指数y: $y = y_1 + y_2$,其中y₁和y₂代表金属M'₁和M'₂的指数。必须这样选择指数x、y、z和a,以使得该组成内存在电荷中性。

[0119] 优选是式 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ 的组成。在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,在组成 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ 中,M'是铁且M''是磷。在这种情况下,嵌入化合物是磷酸铁锂(LiFePO_4)。根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,在组成 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ 中,M'是锰且M''是钴。在这种情况下,嵌入化合物是锂钴锰氧化物(LiCoMnO_4)。通过 LiCoMnO_4 ,可以制造电芯电压超过5伏的高能电芯的所谓的高压电极。该 LiCoMnO_4 优选不含 Mn^{3+} 。

[0120] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案规定,M'由金属镍和锰组成,并且M''是钴。其是式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{y_1}\text{Mn}_{y_2}\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)的组成。这些锂镍锰钴氧化物的嵌入化合物的实例是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)。

[0121] 高压电极可以在根据本发明的可再充电电池电芯中在至少高达4.0伏的上限电

位,更优选至少高达4.2伏的电位,更优选至少高达4.4伏的电位,更优选至少高达4.6伏的电位,更优选至少高达4.8伏的电位,特别优选至少高达5.0伏的电位下循环。

[0122] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案规定,正电极包含至少一种金属化合物。该金属化合物选自金属氧化物、金属卤化物和金属磷酸盐。该金属化合物的金属优选为元素周期表的原子序数22至28的过渡金属,特别是钴、镍、锰或铁。

[0123] 根据本发明的电池电芯的另一个有利扩展方案规定,正电极具有集流元件。这意味着,正电极除了活性材料之外还包括集流元件。该集流元件用于实现正电极的活性材料所需的电子传导连接。为此,集流元件与参与正电极的电极反应的活性材料接触。

[0124] 该集流元件可以被设计为平面的薄金属板或薄金属膜的形式。薄金属膜优选具有穿孔或网状结构。正电极活性材料优选施加到薄金属板或薄金属膜的表面上。这种平面集流元件的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。平面集流元件的厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。在使用平面集流元件时,正电极可以具有至少 $20\mu\text{m}$,优选至少 $40\mu\text{m}$,特别优选至少 $60\mu\text{m}$ 的总厚度。最大厚度为最多 $200\mu\text{m}$,优选最多 $150\mu\text{m}$,特别优选最多 $100\mu\text{m}$ 。在使用平面集流元件时,正电极的面积比容量优选为至少 $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$,其中以下值按此顺序更优选: $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0125] 此外还可能的是,正电极的集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式。三维的多孔金属结构是如此多孔,以使得正电极的活性材料可以并入到金属结构的孔隙中。并入或施加的活性材料的量是正电极的负载量。如果集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,则正电极优选具有至少 0.2mm ,更优选至少 0.3mm ,更优选至少 0.4mm ,更优选至少 0.5mm ,特别优选至少 0.6mm 的厚度。另一个有利实施方案规定,在使用金属泡沫形式,特别是金属泡沫形式的三维集流元件时,正电极的面积比容量优选为至少 $2.5\text{mAh}/\text{cm}^2$,其中以下值按此顺序更优选: $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $25\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $30\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。如果集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,则正电极的活性材料的量,即电极的负载,基于其面积计,为至少 $10\text{mg}/\text{cm}^2$,优选至少 $20\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $40\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $60\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $80\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选至少 $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 。正电极的这种负载量对于可再充电电池电芯的充电过程和放电过程具有积极的影响。

[0126] 在根据本发明的电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极具有至少一种粘合剂。该粘合剂优选是氟化粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯和/或由四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯形成的三元共聚物。然而,它也可以是由共轭羧酸的单体结构单元或由该共轭羧酸的碱金属、碱土金属或铵盐或其组合形成的聚合物组成的粘合剂。此外,粘合剂还可以由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成。此外,粘合剂还可以是选自羧甲基纤维素的粘合剂。粘合剂优选以基于正电极的总重量计最多20重量%,更优选最多15重量%,更优选最多10重量%,更优选最多7重量%,更优选最多5重量%,特别优选最多2重量%的浓度存在于正电极中。

[0127] 可再充电电池电芯的结构

[0128] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯在其结构方面的有利扩展方案:

[0129] 为了进一步改进可再充电电池电芯的功能,根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,可再充电电池电芯包括交替堆叠布置在外壳中的多个负电极和多

个正电极。在这种情况下，正电极和负电极优选分别通过隔膜彼此电隔离。

[0130] 然而，可再充电电池电芯也可以被设计为卷绕式电芯，其中电极由与隔膜材料一起卷绕的薄层组成。一方面，隔膜在空间和电气方面将正电极和负电极隔开，另一方面，它们尤其可透过活性金属的离子。以这种方式，产生大的电化学反应表面，其实现相应的高电流输出。

[0131] 隔膜可由无纺布、膜、机织物、针织物、有机材料、无机材料或其组合形成。有机隔膜可由未取代的聚烯烃（例如聚丙烯或聚乙烯）、部分至完全卤素取代的聚烯烃（例如部分至完全氟取代的，特别是PVDF、ETFE、PTFE）、聚酯、聚酰胺或聚砜组成。包含有机和无机材料组合的隔膜是例如玻璃纤维纺织材料，其中玻璃纤维带有合适的聚合物涂层。该涂层优选包含含氟聚合物，例如聚四氟乙烯（PTFE）、乙烯-四氟乙烯（ETFE）、全氟乙烯-丙烯（FEP）、THV（四氟乙烯、六氟乙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物）、全氟烷氧基聚合物（PFA）、氨基硅烷、聚丙烯或聚乙烯（PE）。隔膜也可以折叠存在于可再充电电池电芯的外壳中，例如以所谓的“Z折叠”的形式。在这种Z折叠的情况下，带状隔膜通过或围绕电极以Z形方式折叠。此外，隔膜也可以被设计为隔膜纸。

[0132] 也在本发明的范围内的是，隔膜也可被设计为封套形式，其中各个正电极或各个负电极被封套包封。封套可由无纺布、膜、机织物、针织物、有机材料、无机材料或其组合形成。

[0133] 正电极的封套导致可再充电电池电芯中的更均匀的离子迁移和离子分布。离子分布越均匀，特别是在负电极中，则负电极被活性材料的可能负载量越高，因此可再充电电池电芯的可用容量越高。同时，避免了可能与活性金属的不均匀负载和由此产生的分离相关的风险。这些优点尤其在可再充电电池电芯的正电极被封套包封时显现。

[0134] 电极和封套的面积大小可以优选地彼此匹配，以使得电极的封套的外部尺寸和未包封的电极的外部尺寸至少在一个尺寸上匹配。

[0135] 封套的面积尺寸可以优选大于电极的面积尺寸。在这种情况下，封套延伸超出电极的边界。因此，封套的覆盖电极两面的两个层可以在正电极的边缘处通过边缘连接部而相互接合。

[0136] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案中，负电极具有封套，而正电极没有封套。

[0137] 下面使用附图、实施例和实验更详细地描述和解释本发明的其它有利性能。

[0138] 图1：显示了根据本发明的可再充电电池电芯的第一实施例的截面图；

[0139] 图2：显示了图1的第一实施例的金属泡沫的三维多孔结构的电子显微照片作为详细图；

[0140] 图3：显示了根据本发明的可再充电电池电芯的第二实施例的截面图；

[0141] 图4：显示了图3的第二实施例的细节；

[0142] 图5：显示了根据本发明的可再充电电池电芯的第三实施例的分解图；

[0143] 图6：显示了填充有电解质X1的半电芯的以伏[V]为单位的充电和放电电位曲线vs.电荷百分比；

[0144] 图7：显示了填充有电解质X1的测试全电芯的以伏[V]为单位的充电和放电电位曲线vs.电荷百分比；

[0145] 图8:显示了在充电期间填充有电解质9%/91%和参照电解质的两个测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.在负电极上形成覆盖层期间的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0146] 图9:显示了填充有电解质9%/91%和参照电解质的两个测试全电芯的放电容量vs.循环数;

[0147] 图10:显示了在充电期间填充有电解质30%/70%和参照电解质的两个测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.在负电极上形成覆盖层期间的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0148] 图11:显示了填充有电解质30%/70%和参照电解质的两个测试全电芯的放电容量vs.循环数;

[0149] 图12:显示了根据本发明的电解质X1以[mS/cm]为单位的电导率vs.浓度。

[0150] 图1显示了根据本发明的可再充电电池电芯2的第一实施例的截面图。该可再充电电池电芯2被设计为棱柱形电芯并且尤其具有外壳1。该外壳1包围电极装置3,该电池装置包括三个正电极4和四个负电极5。正电极4和负电极5交替堆叠布置在电极装置3中。然而,外壳1也可以容纳更多的正电极4和/或负电极5。通常优选的是,负电极5的数量比正电极4的数量多一个。其结果是,电极堆的外端面由负电极5的电极表面形成。电极4、5通过电极接头6、7与可再充电电池电芯2的相应的连接触点9、10连接。可再充电电池电芯2这样填充有基于SO₂的电解质,以使得电解质尽可能完全地渗入到所有孔隙或空腔中,特别是在电极4、5内。电解质在图1中不可见。在本实施例中,正电极4含有嵌入化合物作为活性材料。该嵌入化合物是LiCoMnO₄。

[0151] 在本实施例中,电极4、5被设计为扁平的,即作为厚度相对于其面积尺寸更小的层。它们分别通过隔膜11彼此隔开。可再充电电池电芯2的外壳1被设计为基本长方体的,其中电极4、5和外壳1的在截面图中示出的壁垂直于附图平面延伸并且基本笔直且平坦地形成。然而,可再充电电池电芯2也可以被设计为卷绕式电芯,其中电极由与隔膜材料一起卷绕的薄层组成。隔膜11一方面在空间和电气方面将正电极4和负电极5隔开,另一方面尤其可透过活性金属的离子。以这种方式,产生大的电化学活性表面,其实现相应的高电流输出。

[0152] 电极4、5还具有图1中未示出的集流元件,其用于实现各自电极的活性材料所需的电子传导连接。该集流元件与参与各自电极4、5的电极反应的活性材料(图1中未示出)接触。集流元件被设计为多孔金属泡沫的形式。金属泡沫在电极4、5的厚度尺寸上延伸。正电极4和负电极5的活性材料被并入到该金属泡沫的孔隙中,以使得其在金属结构的整个厚度上均匀填充其孔隙。为了改进机械强度,正电极4含有粘合剂。这种粘合剂是含氟聚合物。负电极5包含碳作为活性材料,其呈作为插入材料适合于接收锂离子的形式。负电极5的结构与正电极4相似。

[0153] 图2显示了图1的第一实施例的金属泡沫18的三维多孔结构的电子显微照片。借助所示标尺可知,孔隙P平均具有大于100μm的直径,即相对大。

[0154] 图3显示了根据本发明的可再充电电池电芯20的第二实施例的截面图。该第二实施例与图1所示的第一实施例的不同之处在于,电极装置包括一个正电极23和两个负电极22。所述电极22、23各自通过隔膜21彼此隔开并且被外壳28包围。正电极23具有平面金属膜

形式的集流元件26,正电极23的活性材料24施加到其两面上。负电极22也包括平面金属膜形式的集流元件27,负电极22的活性材料25施加到其两面上。替代地,边缘电极,即封闭电极堆的电极的平面集流元件可以仅在一面上涂覆有活性材料。未涂覆的那面面向外壳28的壁。电极22、23经由电极接头29、30与可再充电电池电芯20的相应连接触点31、32连接。

[0155] 图4显示了平面金属膜,其在图3的第二实施例中分别用作正电极4和负电极5的集流元件26、27。这种金属膜具有穿孔或网状结构,其厚度为20 μm 。

[0156] 图5显示了根据本发明的可再充电电池电芯40的第三实施例的分解图。该第三实施例与上面解释的两个实施例的不同之处在于,正电极44被用作隔膜的封套13包封。在此,封套13的面积尺寸大于正电极44的面积尺寸,正电极的边界14在图5中以虚线画出。封套13的覆盖正电极44两面的两个层15、16在正电极44的环绕边缘处通过边缘连接部17相互接合。两个负电极45未被包封。电极44和45可以通过电极接头46和47接触。

[0157] 实施例1:制造参照电解质

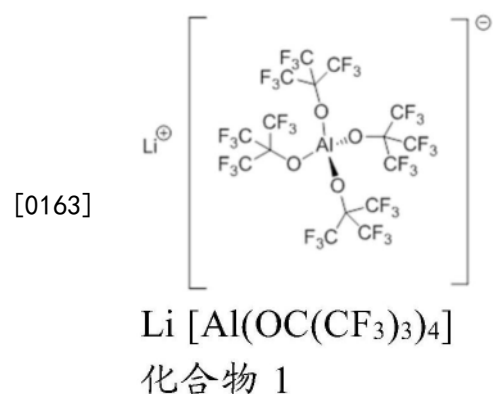
[0158] 对于下述实验,制造基于 SO_2 的参照电解质。为此,首先根据以下文献[V5]中描述的制造方法制备作为根据式(II)的导电盐的下示化合物1:

[0159] [V5],,I.Krossing,Chem.Eur.J.2001,7,490;

[0160] 化合物1源自多氟烷氧基铝酸盐家族,并根据以下反应方程式由 LiAlH_4 和相应的醇 R-OH 开始在己烷中制备,其中 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ 。



[0162] 结果形成具有以下总式或结构式的下示化合物1:



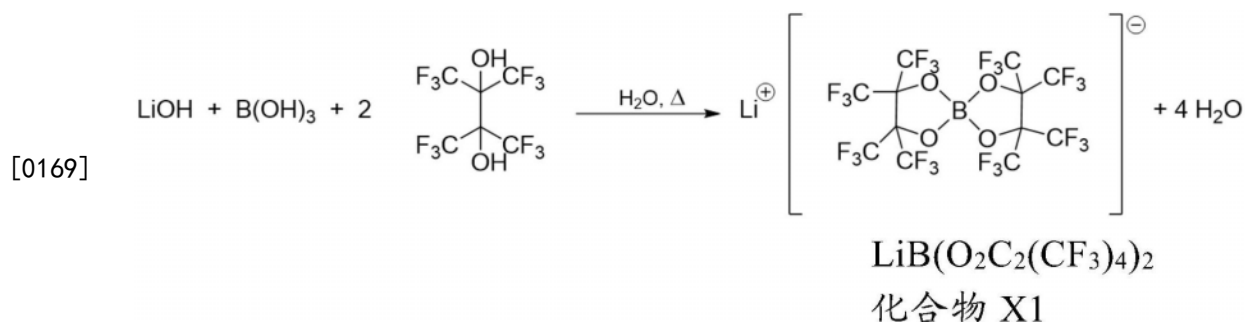
[0164] 为了制造参照电解质,将该化合物1溶解在 SO_2 中。参照电解质中的导电盐的浓度为0.6mol/L。

[0165] 实施例2:制造根据本发明的电解质的实施例

[0166] 具有螯合配体的根据式(I)的导电盐根据以下文献[V6]中描述的制造方法从相应的二醇 HO-R-OH 开始制造:

[0167] [V6]Wu Xu等人,Electrochem.Solid-State Lett.2000,3,366-368。

[0168] 例如,以下反应方程式描述化合物X1的制备:



[0170] 为了纯化, 首先将化合物X1重结晶。由此从导电盐中除去反应物的残余物。

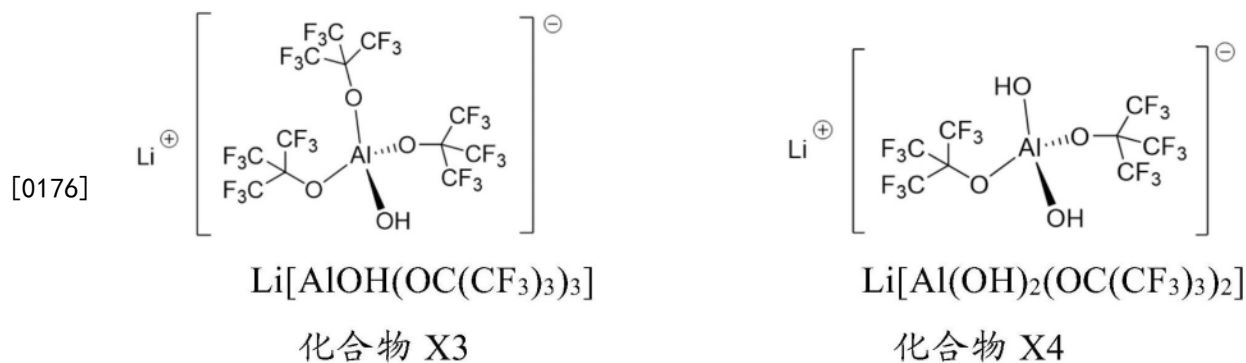
[0171] 其中三个烷氧基和一个氟离子基团与中心原子配位的根据式(I)的导电盐可以根据以下文献[V7]中描述的制造方法来制造:

[0172] [V7]A.Martens et al., Chem.Sci., 2018, 9, 7058-7068.

[0173] 实验中使用以下化合物X2:



[0175] 其中至少一个烷氧基和至少一个羟基与中心原子配位的根据式(I)的导电盐可以通过用化学计算量的供体溶剂处理四烷氧基化合物来制备。例如, 通过 $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ 与水的反应产生以下化合物X3和X4:



[0177] 为了制备电解质X1、X2、X3和X4, 将化合物X1、X2、X3和X4溶解在 SO_2 中。该制备在低温或压力下根据下列方法步骤1至4进行:

[0178] 1) 在带有立管的各自的压力烧瓶中预先放置化合物X1、X2、X3和X4,

[0179] 2) 将压力烧瓶抽真空,

[0180] 3) 使液体 SO_2 流入和

[0181] 4) 重复步骤2+3, 直至添加了目标量的 SO_2 。

[0182] 实施例3: 制造测试全电芯

[0183] 下文描述的实验中使用的测试全电芯是可再充电电池电芯, 其具有两个负电极和

一个正电极,它们各自被隔膜隔开。正电极包含活性材料、导电促进剂、粘合剂和由镍或铝制成的集流元件。正电极的活性材料在各自的实验中被提名。负电极包含作为活性材料的石墨、粘合剂以及由镍或铜制成的集流元件。如果在实验中提到,负电极也可以包含导电添加剂。研究的目的是确认根据本发明的电池电芯中的各种电解质的功能。测试全电芯分别填充有实验所需的电解质,即填充有参照电解质或根据本发明的电解质X1、X2、X3和X4。

[0184] 对于各个实验,通常制造多个,即两至四个相同的测试全电芯。实验中给出的结果此时分别是由相同测试全电芯获得的测量值的平均值。

[0185] 实施例4:测试全电芯中的测量

[0186] 覆盖层容量:

[0187] 在负电极上形成覆盖层的第一次循环中消耗的容量是电池电芯品质的重要标准。该覆盖层在测试全电芯第一次充电时在负电极上形成。对于该覆盖层形成,锂离子被不可逆地消耗(覆盖层容量),因此测试全电芯的较少可循环容量可用于随后的循环。用于在负电极上形成覆盖层所消耗的以理论值的%表示的覆盖层容量根据下述公式计算:

[0188] 覆盖层容量[理论值的%] = $(Q_{\text{lad}}(x \text{ mAh}) - Q_{\text{ent}}(y \text{ mAh})) / Q_{\text{NEL}}$

[0189] Q_{lad} 描述了各自实验中预定的以mAh为单位的电荷量; Q_{ent} 描述了当测试全电芯随后放电时获得的以mAh为单位的电荷量。 Q_{NEL} 是所用负电极的理论容量。例如,在石墨的情况下,计算出的理论容量为372mAh/g的值。

[0190] 放电容量:

[0191] 例如,对于测试全电芯中的测量,确定经循环数的放电容量。为此,测试全电芯以特定的充电电流强度充电至特定的上限电位。保持相应的上限电位,直至充电电流下降到特定值。此后,以特定的放电电流强度放电,直至特定的放电电位。这种充电方法称为I/U充电。根据所需的循环数重复该过程。

[0192] 上限电位或放电电位以及各自的充电或放电电流强度在实验中被提名。实验中还描述了充电电流必须下降到的值。

[0193] 术语“上限电位”与术语“充电电位”、“充电电压”、“充电终止电压”和“电位上限”同义使用。这些术语是指使用电池充电装置为电芯或电池充电达到的电压/电位。电池优选以C/2的电流速率和22°C的温度充电。

[0194] 术语“放电电位”与术语“下限电芯电压”同义使用。这是指使用电池充电装置为电芯或电池放电达到的电压/电位。优选地,电池以C/2的电流速率和22°C的温度放电。放电容量由放电电流和直至满足放电终止标准时的时间获得。附图中显示了放电容量的平均值 vs. 循环数。这些放电容量的平均值通常基于起始容量的100%进行归一化并各自以标称容量的百分比表示。

[0195] 实验1:在具有电解质X1的半电芯中的负电极的特性

[0196] 实验在包含金属锂作为对电极和参比电极的半电芯中进行。工作电极是石墨电极。该半电芯填充有电解质X1。

[0197] 将半电池以0.02C的充电/放电速率充电至0.03伏的电位并放电至0.5伏的电位。图6显示了半电芯的第二次循环的充电曲线和放电曲线的电位。实线对应于充电曲线的电位,虚线对应于放电曲线的电位。

[0198] 充电和放电曲线显示了电池典型的特性。由此显示了半电芯中的电解质X1的基本功能。

[0199] 实施例2:具有电解质X1的测试全电芯的特性

[0200] 在实验中,研究测试全电芯中的电解质X1。该结构对应于实施例3中描述的结构。负电极具有石墨作为电极活性材料,正电极中使用镍锰钴氧化物(NMC622)作为电极活性材料。

[0201] 为了确定放电容量,将测试全电芯以100mA的充电/放电电流充电至4.6伏的电位并放电至2.5伏的电位。

[0202] 图7显示了在测试全电芯进行充电和放电时在第二次循环中的电位曲线。电位曲线显示了电池典型的特性。由此显示了电池电芯中的电解质X1的基本功能。

[0203] 实施例3:具有9重量%的电解质X2、X3和X4和91重量%的参照电解质的混合物的测试全电芯的特性

[0204] 为了研究电解质X2、X3和X4,制备这些电解质的混合物。将9重量%的该混合物与91重量%的参照电解质混合。这样获得的电解质称为“电解质9%/91%”。使用9%/91%电解质进行各种实验。一方面确定电解质的覆盖层容量。另一方面测定电解质中的放电容量。为了进行比较,这两个实验也在参照电解质中进行。

[0205] 对于实验,分别在测试全电芯中研究参照电解质和电解质9%/91%。该结构对应于实施例3中描述的结构。负电极具有石墨作为电极活性材料,正电极中使用镍锰钴氧化物(NMC622)作为电极活性材料。

[0206] 图8显示了显示了在充电期间测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.容量,该容量基于负电极的理论容量计。虚线显示了参照电解质的结果,实线显示了根据本发明的电解质9%/91%的结果。显示的两条曲线分别显示了代表性单电芯的结果。首先,测试全电芯以15mA的电流强度充电至125mAh的容量。然后,测试全电芯以15mA的电流强度放电直至达到2.5V的电位。由第一次循环中的容量特性确定覆盖层容量。

[0207] 电解质9%/91%的容量损失为6.64%,参照电解质的容量损失为5.62%。在根据本发明的电解质的情况下形成覆盖层的容量略高于参照电解质的情况。容量损失的6.6%左右的值是非常好的结果。

[0208] 为了确定放电容量(参见实施例4),在确定覆盖层容量之后将上述两个测试全电芯以100mA的电流强度充电至4.4伏的电位。此后,以100mA的电流强度进行放电至2.5伏的放电电位。

[0209] 图9显示了在100次循环期间测试全电芯的以%[标称容量的%]为单位的放电容量vs.循环数。在此,虚线显示了参照电解质的结果,实线显示了根据本发明的电解质9%/91%的结果。在具有电解质9%/91%的测试全电芯的测量过程中,从第4次循环到第34次循环存在测量干扰。因此,该范围内的值略较低。从第35次循环开始,干扰已消除。两个测试全电芯都显示了非常平坦的放电容量曲线。电解质9%/91%非常适合在电池电芯中运行。

[0210] 实施例4:具有30重量%的电解质X2、X3和X4和70重量%的参照电解质的混合物的测试全电芯的特性

[0211] 为了进一步研究电解质X2、X3和X4,制备这些电解质的混合物。这次将30重量%的该混合物与70重量%的参照电解质混合。由此得到的电解质称为“电解质30%/70%”。使用

电解质30%/70%进行与实验3中描述的电解质9%/91%相同的测试。测量参数可以从实验3中得到。一方面确定电解质的覆盖层容量。另一方面测定电解质中的放电容量。为了进行比较,这两个实验也在参照电解质中进行。

[0212] 图10显示了在电芯充电期间测试全电芯的以伏为单位的电位vs.容量,该容量基于负电极的理论容量计。虚线显示了参照电解质的结果,实线显示了根据本发明的电解质30%/70%的结果。

[0213] 电解质30%/70%的容量损失为5.63%,参照电解质的容量损失为6.09%。在根据本发明的电解质的情况中形成覆盖层的容量低于参照电解质的情况。容量损失的5.6%左右的值是极好的结果。

[0214] 图11显示了在200次循环期间测试全电芯的以% [标称容量的%] 为单位的放电容量vs.循环数。在此,虚线显示了参照电解质的结果,实线显示了根据本发明的电解质30%/70%的结果。两个测试全电芯都显示了非常平坦的放电容量曲线,其中电解质30%/70%的曲线略微更稳定。电解质30%/70%极其适合在电池电芯中运行。

[0215] 实验5:测定电解质X1的电导率

[0216] 为了测定电导率,制备具有不同浓度的化合物X1的电解质X1。对于所述化合物的每个浓度,通过使用导电测量方法确定电解质的电导率。在此,在调温后将四电极传感器保持接触在溶液中,并在0.02-500mS/cm的测量范围内进行测量。

[0217] 图12显示了电解质X1的电导率vs.化合物X1的浓度。在0.6mol/L的化合物X1浓度下存在电导率最大值,其值为约11.3mS/cm。

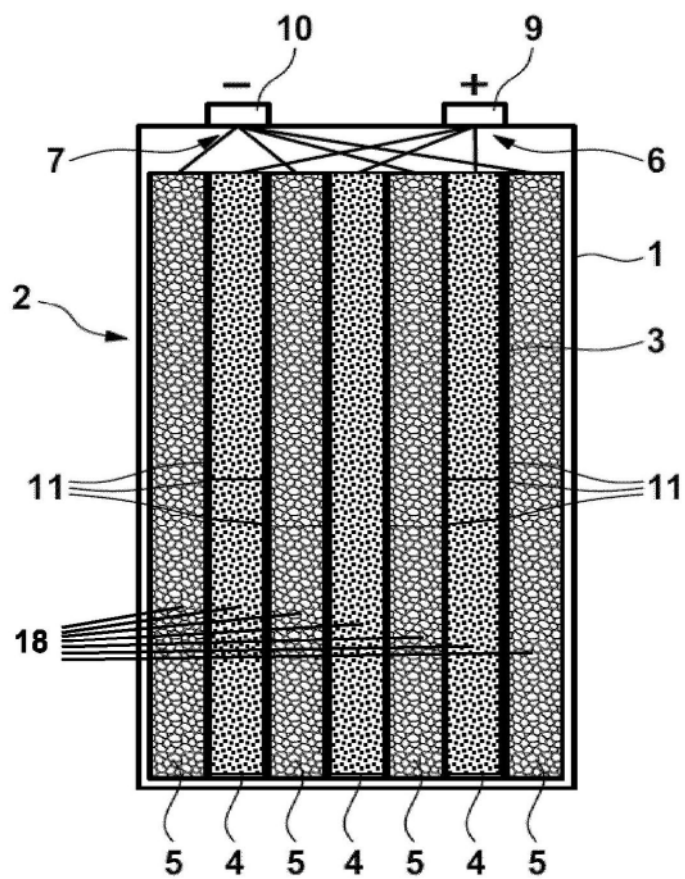


图1

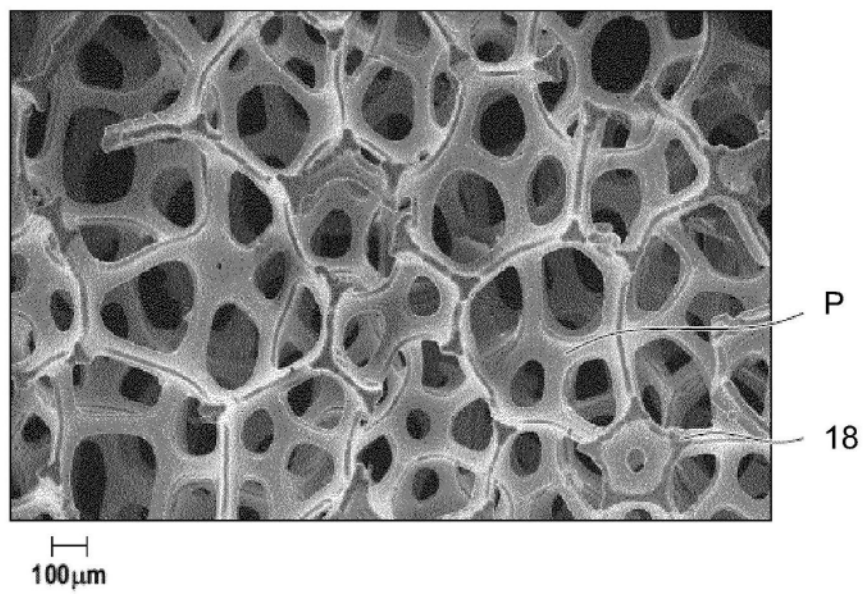


图2

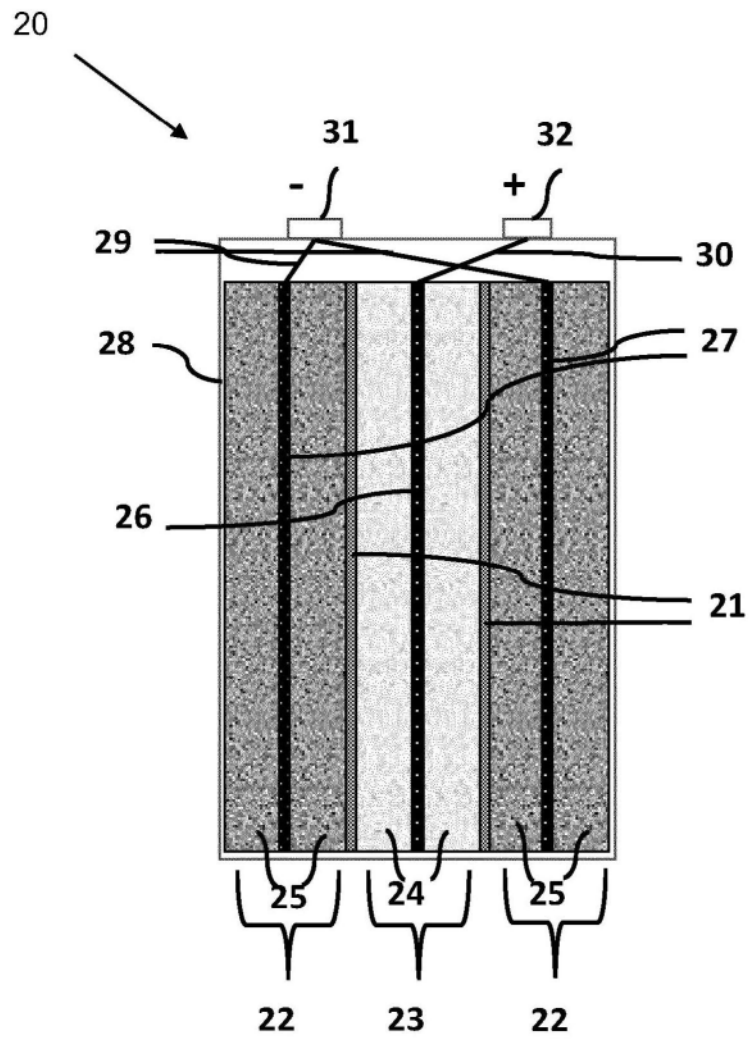


图3

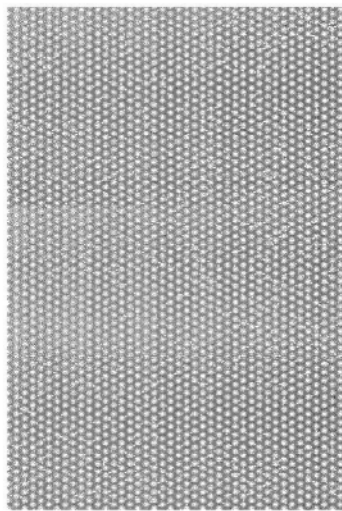


图4

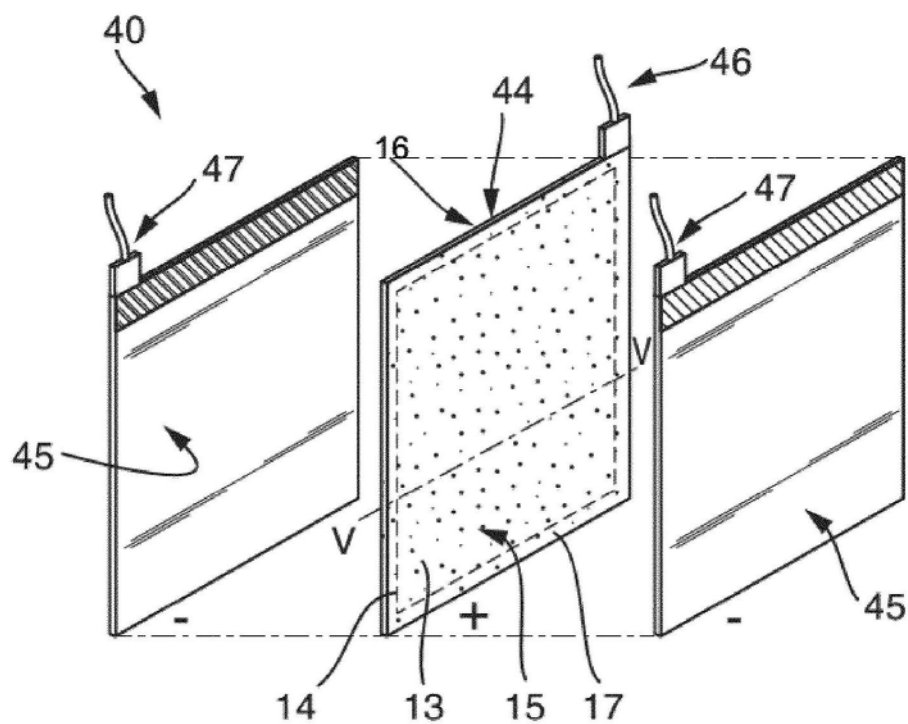


图5

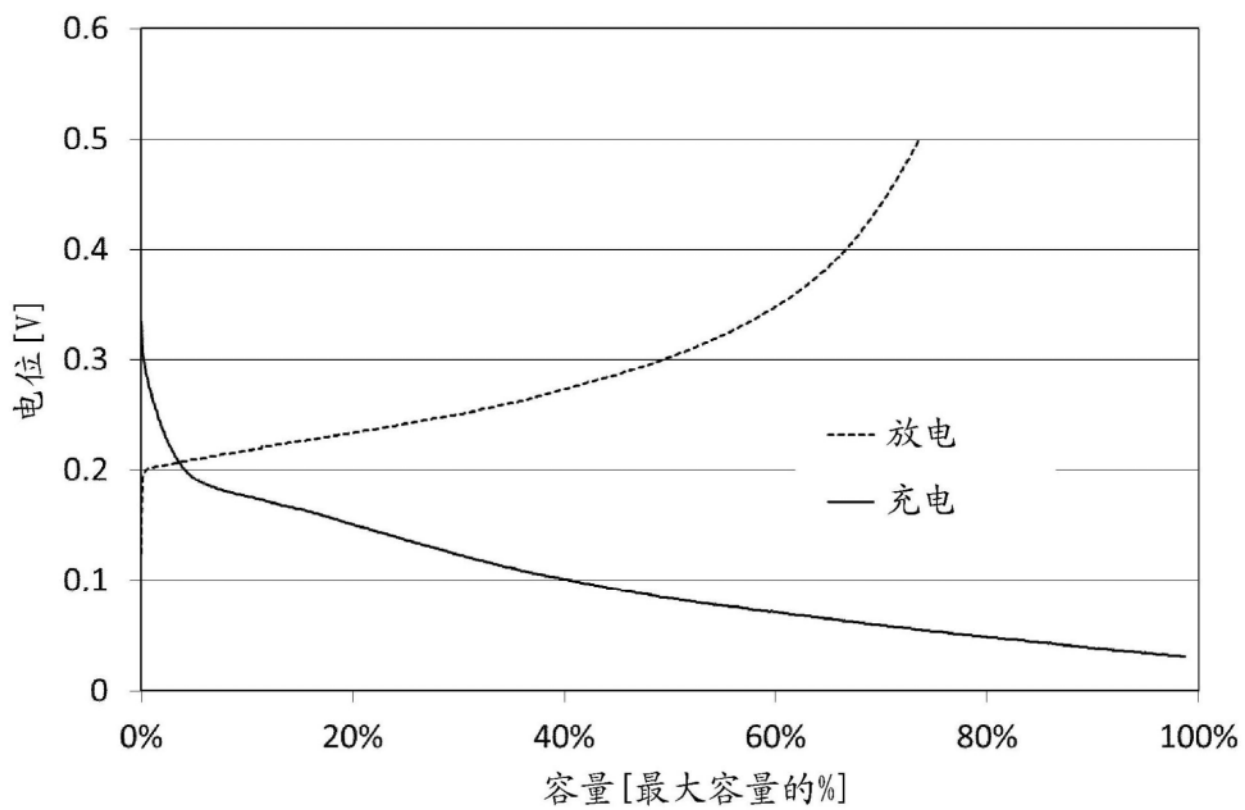


图6

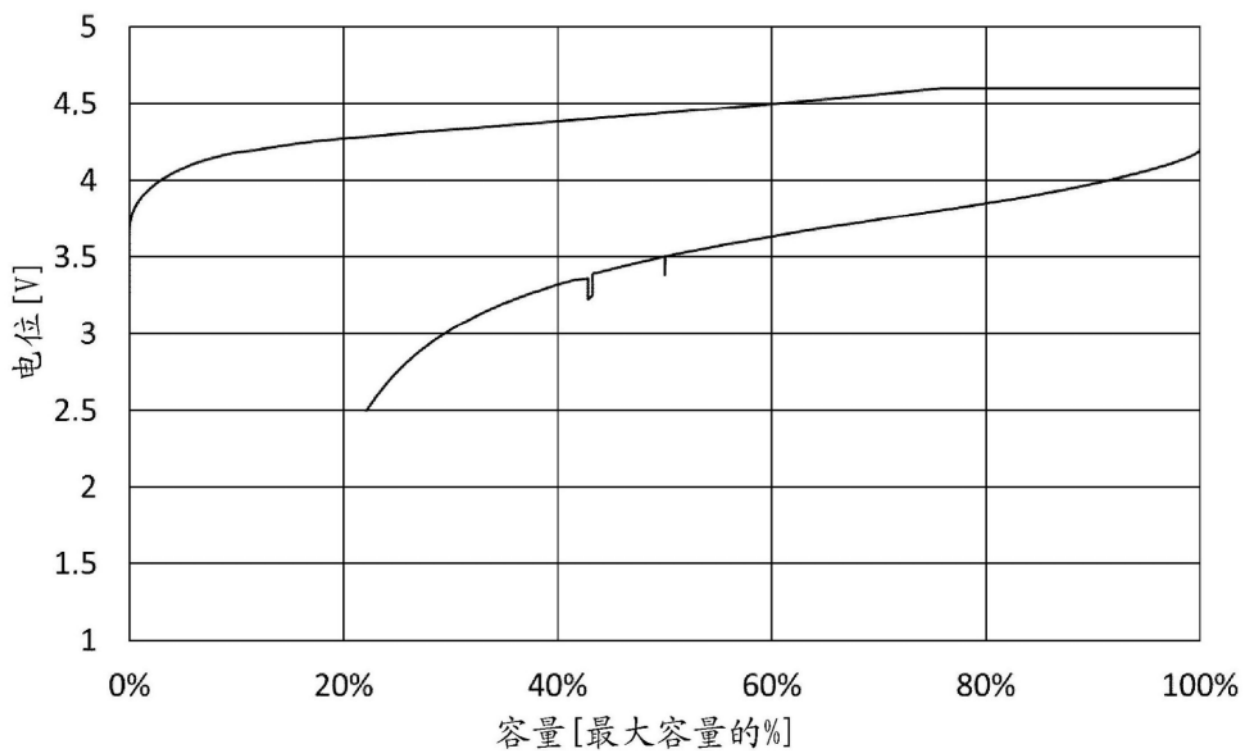


图7

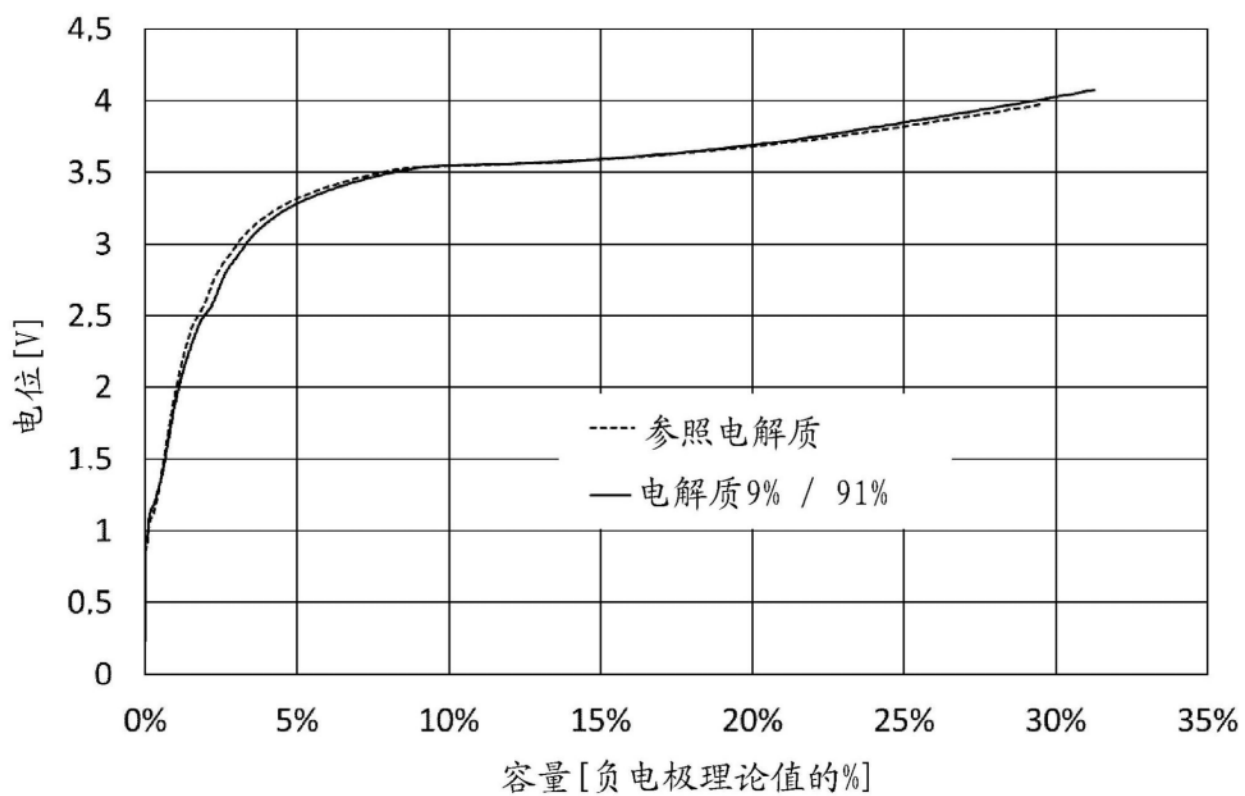


图8

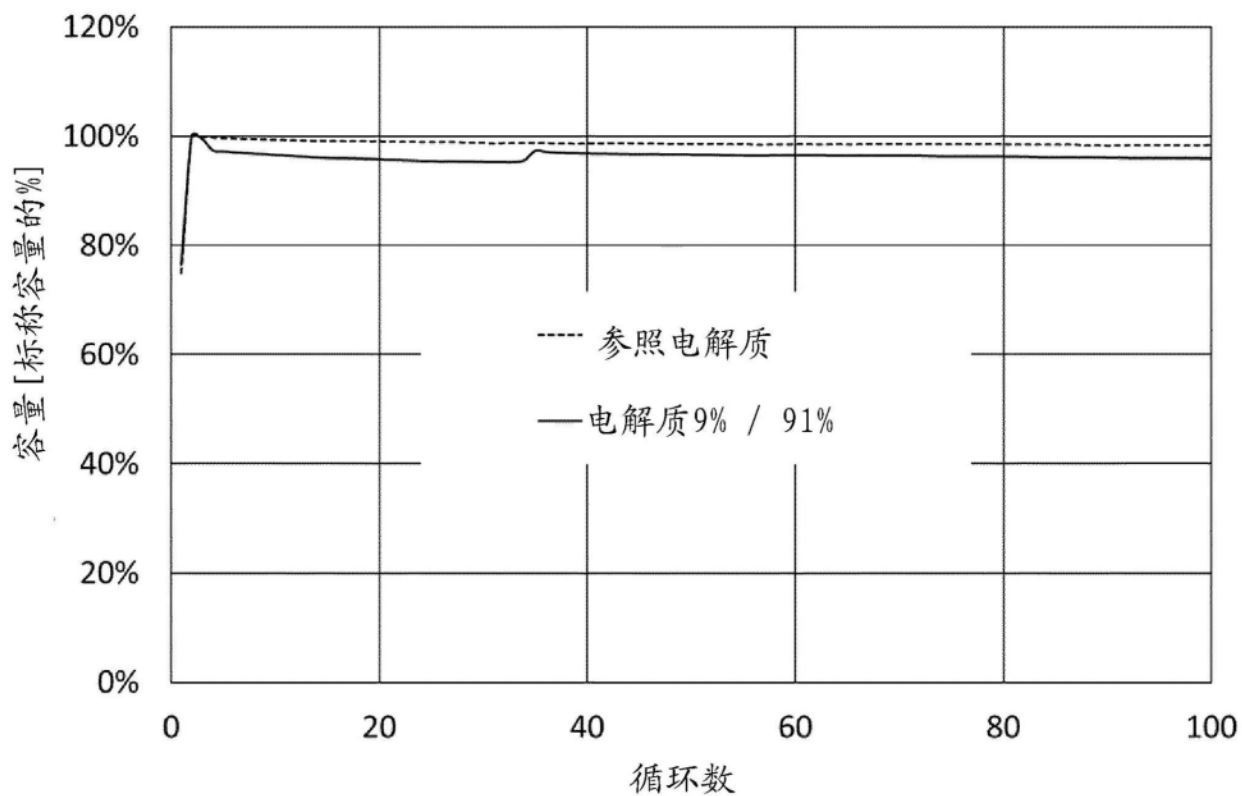


图9

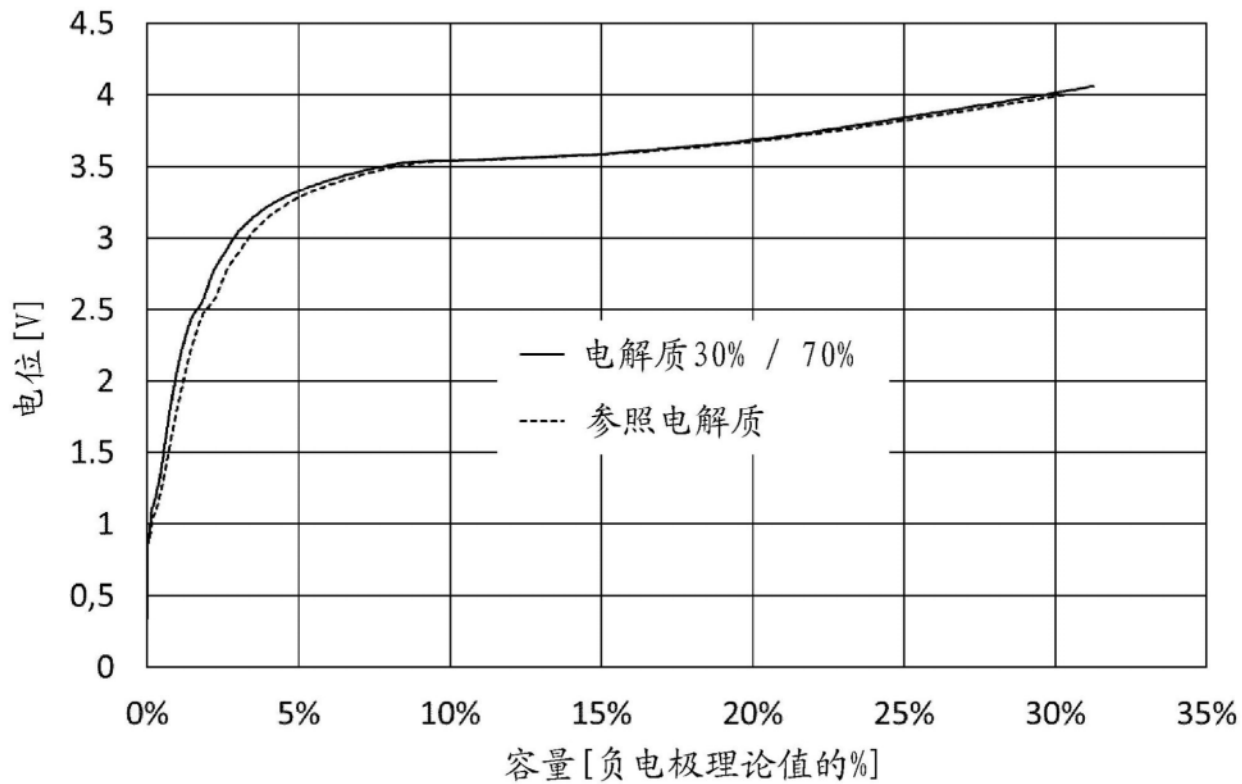


图10

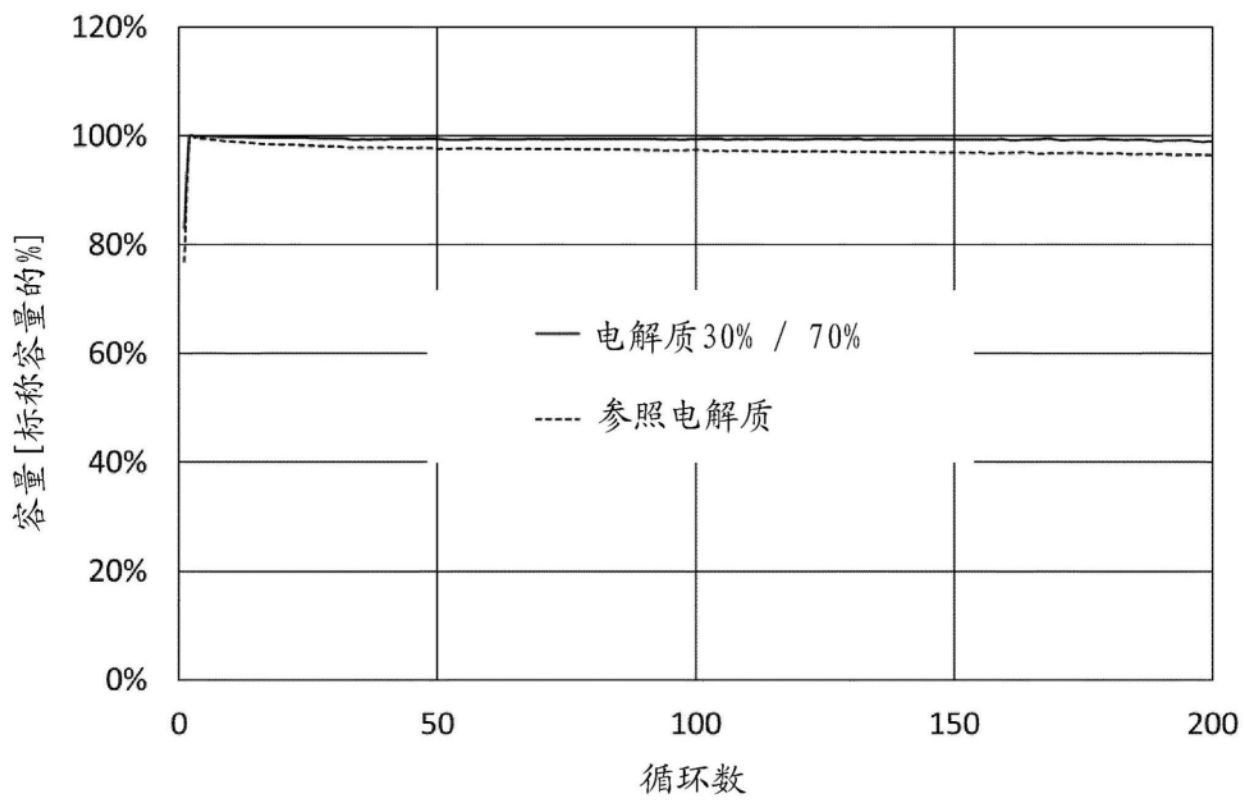


图11

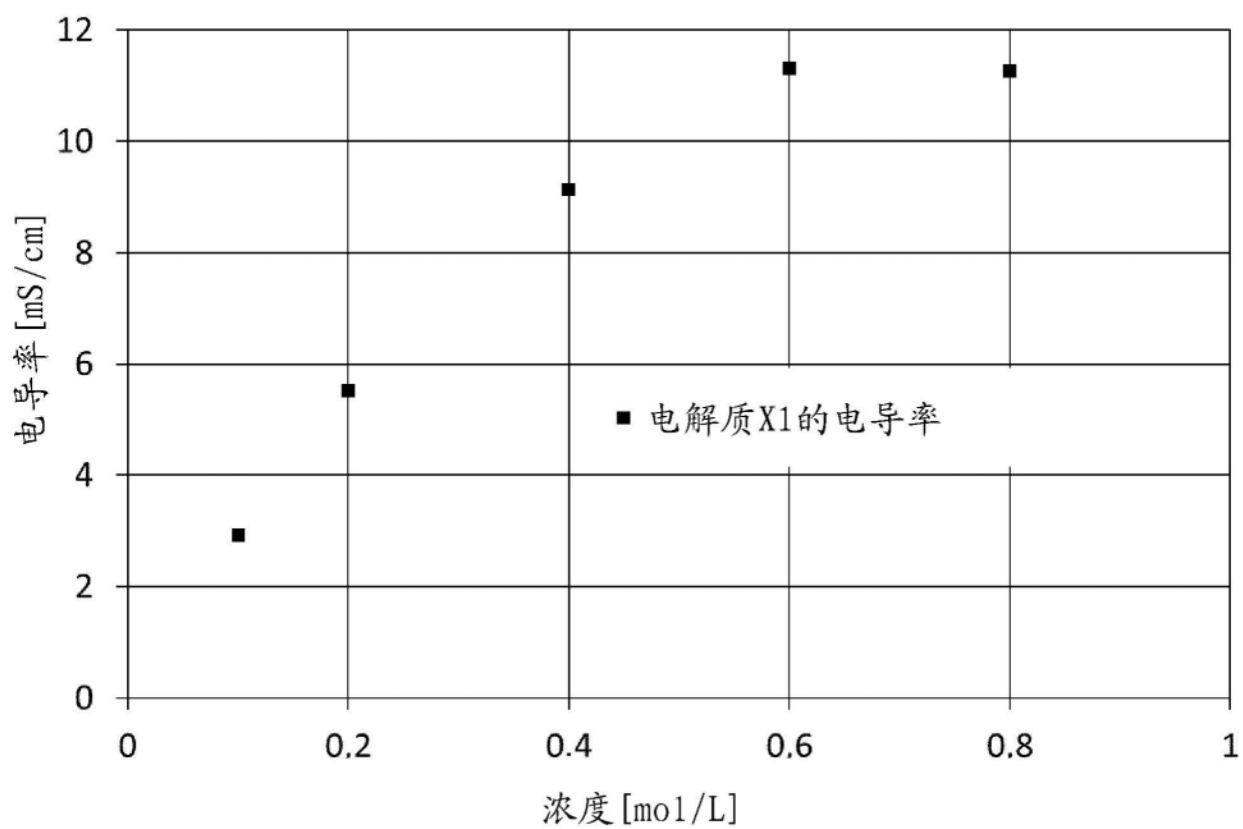


图12