



(10) **DE 10 2016 106 947 A1** 2017.10.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 106 947.7**

(22) Anmeldetag: **14.04.2016**

(43) Offenlegungstag: **19.10.2017**

(51) Int Cl.: **H01M 10/056** (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

(71) Anmelder:

**fortu New Battery Technology GmbH, 53113
Bonn, DE**

(74) Vertreter:

**KNH Patentanwälte Kahlhöfer Neumann Rößler
Heine PartG mbB, 40476 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

Hambitzer, Günther, Dr., 53113 Bonn, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2012 / 0 077 070	A1
US	2012 / 0 308 876	A1
US	4 362 794	A

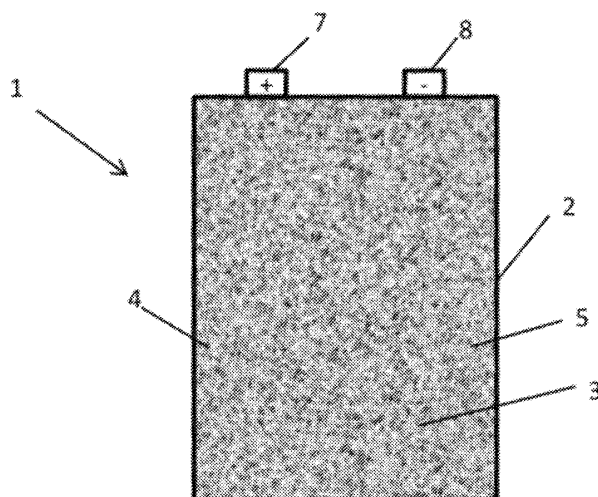
**ABRAHAM, K.M. [et al.]: Some Chemistry
in the Li/SOCl₂ Cell. In: Journal of the
Electrochemical Society, Vol. 127, 10, 1980, S.
2091-2096.**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Elektrolyt für wiederaufladbare elektrochemische Batteriezellen**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Elektrolyt für eine wiederaufladbare nichtwässrige elektrochemische Batteriezelle mit einer negativen Elektrode und einer positiven Elektrode beschrieben. Der Elektrolyt ist schwefeldioxidhaltig und umfasst ein Leitsalz, sodass eine Batteriezelle über die Zykeln nahezu keinen Kapazitätsverlust aufweist. Weiterhin sind eine entsprechende Batteriezelle sowie Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten beschrieben.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten für eine nichtwässrige wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle mit einer positiven und einer negativen Elektrode.

[0002] Wiederaufladbare Batteriezellen sind auf vielen technischen Gebieten von großer Bedeutung. Vielfach werden sie für mobile Anwendungen eingesetzt, wie beispielsweise Mobiltelefone, Notebooks und Elektrofahrzeuge.

[0003] Daneben gibt es einen großen Bedarf an Batteriezellen für stationäre Anwendungen, wie Netzstabilisierung, Netzpufferung und dezentrale Energieversorgung.

[0004] Es besteht ein hohes Bedürfnis nach verbesserten wiederaufladbaren Batteriezellen, die insbesondere folgende Anforderungen erfüllen:

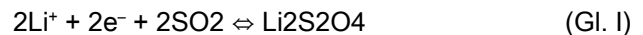
- Sicherheit durch Nichtbrennbarkeit;
- Langlebigkeit, d.h. hohe kalendarische Lebensdauer;
- hohe Zyklen-Lebensdauer, d.h. eine sehr hohe Zahl nutzbarer Lade- und Entladezyklen, auch bei hohen entnehmbaren Strömen, d.h. bei hoher Leistungsdichte;
- hoher Energiewirkungsgrad über die gesamte Lebensdauer;
- sehr gute elektrische Leistungsdaten, insbesondere hohe spezifische Energie (Wh/kg) bzw.
- hohe Energiedichte (Wh/l) bei gleichzeitig hoher Leistungsdichte (W/l);
- möglichst niedrige Herstellungskosten, d.h. bevorzugte Verwendung kostengünstiger und gut verfügbarer Materialien; und
- niedrige Kosten pro aus der Batteriezelle entnommener Kilowattstunde.

[0005] Bekannt sind wiederaufladbare Batteriezellen, die, insbesondere zum Erreichen der Nichtbrennbarkeit, schwefeldioxidhaltige Elektrolyte enthalten. Derartige Batteriezellen sind unter anderem bekannt aus der WO2015/067795 und der WO2005031908, in der Lithiumkobaltoxid beziehungsweise Lithiumeisenphosphat als aktives Metall vorgeschlagen ist. Dabei wird insbesondere ein aus Lithiumtetrachloroaluminat (LiAlCl_4) und Schwefeldioxid (SO_2) gebildetes Solvat ($\text{LiAlCl}_4 \times n \text{SO}_2$) als Elektrolyt verwendet, wobei bei $n = 1,5$ der Dampfdruck des SO_2 unter 0,1 Bar und bei $n \geq 4,5$ über 2 Bar liegt. Derartige Elektrolyte können in herkömmlicher Weise aus Lithiumchlorid, Aluminiumchlorid und Schwefeldioxid hergestellt werden. Zugehörige Herstellungsverfahren erfordern Trockenheit des erhaltenen Elektrolyten. Dies erfordert insbesondere aufwendige Verfahren zur Trocknung von bei der Herstellung beteiligten Stoffen, insbesondere des stark hygroskopischen Li-

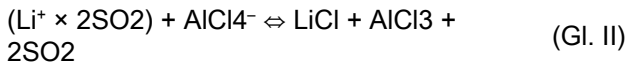
thiumchlorids oder von Mischungen bzw. Schmelzen von Lithiumchlorid und Aluminiumchlorid.

[0006] In einem SO_2 -haltigen Elektrolyten aus Lithiumtetrachloroaluminat und Schwefeldioxid werden Elektrodenpotentiale gegen metallisches Lithium (vs. Li/Li^+) gemessen, welches in den Elektrolyten eintaucht.

[0007] Bei derartigen Batteriezellen mit einem SO_2 -haltigen Elektrolyten findet auf der Oberfläche einer negativen Elektrode, also beispielsweise auf der Oberfläche von Graphit, eine Reduktion von Schwefeldioxid (des Elektrolyten) zu Lithiumdithionit bei Potentialen von kleiner gleich 3V vs. Li/Li^+ statt. Bei dieser Reaktion bildet sich mindestens eine Monolage von Lithiumdithionit als Deckschicht auf der Oberfläche der negativen Elektrode nach folgender Formel und für $\leq 3,0$ Volt vs. Li/Li^+ aus:

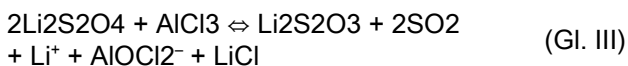


[0008] Eine solche Deckschicht aus Lithiumdithionit ist stabil bis in die Lithiumabscheidung. Wird jedoch ein Lithiumdithionitmolekül dieser Schicht umgesetzt, so bildet sich ein solches auf der Oberfläche der negativen Elektrode sofort nach, solange das Potential der negativen Elektrode kleiner gleich 3,0 Volt vs. Li/Li^+ ist. Wird das Potential einer solchen Elektrode, auf der mindestens eine Monolage der Deckschicht aus Lithiumdithionit haftet, in einem SO_2 -haltigen Elektrolyten konstant auf einem Potential unterhalb von 3,0 Volt gehalten, beispielsweise durch eine entsprechend angeschlossene Vorrichtung wie beispielsweise einen Potentiostaten, so lässt sich ein abfallender Strom beobachten. Dieser abfallende Strom entspricht der Selbstentladung der Graphitelektrode. Bei niedriger Temperatur und einem Elektrolyten mit höherem SO_2 -Gehalt ist dieser Selbstentladestrom kleiner als bei höherer Temperatur und geringerem SO_2 -Gehalt. Obwohl Lithiumdithionit auf der Oberfläche der negativen Elektrode ein stabiles Molekül ist, zeigt sich mit dieser Selbstentladereaktion, dass das Lithiumdithionit chemisch umgesetzt wird und anschließend eine aus der Potentiallage herleitbare Neubildung des Lithiumdithionits stattfindet, wobei Elektrolyt verbraucht wird. Weiterhin wurde gefunden, dass ein saurer, mit einem stöchiometrischen Überschuss an Aluminiumchlorid hergestellter Elektrolyt den Selbstentladestrom der hier beispielhaft genannten Graphitelektrode erhöht. Weiterhin wurde gefunden, dass im Potentialbereich von unterhalb von 4 Volt vs. Li/Li^+ die Umsetzung von Lithiumdithionit im Sinne einer Selbstentladereaktion nur nach einer einzigen Reaktionsfolge stattfindet. Diese Reaktionsfolge startet mit der Autodissoziation des gelösten Leitsalzes, welche in nachfolgender Reaktionsgleichung schematisch und am Beispiel des Solvats $\text{LiAlCl}_4 \times 2\text{SO}_2$ gezeigt ist:

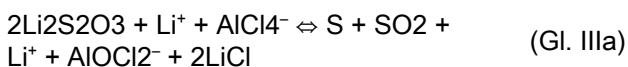


[0009] Gl. II drückt aus, dass das kleine, stark solvatisierte Lithiumion mit einem Chlorid des Tetrachloroaluminatans unter Freisetzung von Schwefeldioxid zu gelöstem Aluminiumchlorid und festem Lithiumchlorid reagiert. Das Lithiumchlorid fällt dabei aus. Das Gleichgewicht liegt unter Normalbedingungen nahezu vollständig auf der linken Seite. Temperaturerhöhung und SO_2 -Abnahme können das Gleichgewicht zur rechten Seite verschieben. Durch die Umsetzung von Tetrachloroaluminat anionen gemäß der durch Gl. II beschriebenen Reaktion wird Elektrolyt verbraucht. Um sicherzustellen, dass über die Lebensdauer einer solchen herkömmlichen Batteriezelle ausreichend Elektrolyt in der Batteriezelle vorhanden ist, wird eine solche herkömmliche Batteriezelle initial mit einer entsprechend großen Menge an Elektrolyt befüllt.

[0010] Weiterhin wurde gefunden, dass das Lithiumdithionit mit dem Aluminiumchlorid weiter reagiert gemäß der Formel

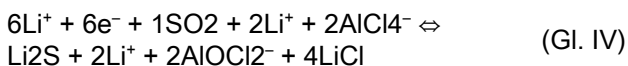


und weiter über das Thiosulfat $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gemäß



zu Schwefel, Schwefeldioxid, gelösten Lithiumionen und Aluminiumoxichloriden sowie Lithiumchlorid, wobei das Lithiumchlorid ausfällt.

[0011] Weiterhin wurde gefunden, dass der gebildete Schwefel bei den an der negativen Elektrode üblichen Potentialen von unter ca. 2,0 Volt vs. Li/Li^+ weiter zu Lithiumsulfid reduziert wird. Die Gesamtbruttoreaktion ist dann



[0012] Bei dieser Reaktion ist der Ladungsverbrauch durch Neubildung von Lithiumdithionit nicht formelmäßig berücksichtigt. Das gebildete Lithiumsulfid Li_2S fällt aus.

[0013] Die oben beschriebene Selbstentladereaktion bewirkt, dass Batteriezellen mit bekannten SO_2 -haltigen Elektrolyten bereits ab dem ersten Ladezyklus einem sehr hohen Kapazitätsverlust unterliegen. In solche herkömmlichen Batteriezellen wird bei der Produktion aufgrund dieser Reaktion und des damit einhergehenden Verbrauchs an Lithiumionen bzw. Ladungsmenge in der Regel mehr aktive positive Masse, üblicherweise die doppelte Menge, ein-

gebracht. Die Selbstentladereaktion führt dazu, dass sich die Kapazität einer solchen herkömmlichen Zelle schon in den ersten Zyklen nahezu halbiert. Aus diesem Grunde werden derartige Batteriezellen häufig vor dem Inverkehrbringen gezykelt, d.h. geladen und entladen, sodass die vorgezykelten Batteriezellen den großen Kapazitätsabfall nicht mehr aufweisen. Die Kapazität solcher vorgezykelten Zellen wird häufig als 100% definiert. In den weiteren Lade- und Entladezyklen fällt die Kapazität dann langsamer bis auf ca. 30%.

[0014] Ausgehend von diesen Nachteilen des Standes der Technik liegt der Erfindung das Problem zugrunde, einen Elektrolyten für eine Batteriezelle zur Verfügung zu stellen, der die im Zusammenhang mit dem Stand der Technik beschriebenen Probleme löst oder zumindest lindert.

[0015] Fig. 1 zeigt ein allgemeines Schema einer wiederaufladbaren Batterie **1** mit einem Gehäuse **2** und mindestens einer Batteriezelle **3**, die eine positive Elektrode **4** und eine negative Elektrode **5** aufweist. Die Elektroden **4**, **5** sind dabei über Ableitelemente gegebenenfalls über in der Batterietechnik übliche Elektrodenanschlüsse mit Anschlusskontakten **7**, **8** verbunden, über die die Batterie letztlich geladen bzw. entladen werden kann.

[0016] Als aktive positive Massen werden bevorzugt Lithiummetalloxide, wie LiCoO_2 , LiNiFeCoO_2 oder $\text{Li}_3\text{V}_3\text{O}_8$ oder alternativ Lithiummetallphosphate, wie LiFePO_4 eingesetzt. Die aktive negative Masse kann bevorzugt Graphit, eine andere Kohlenstoffart, Lithiumtitanoxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) oder Silizium (Si) sein.

[0017] In der Batterie **1** wird ein schwefeldioxidhaltiger Elektrolyt verwendet, der zumindest ein erstes Leitsalz mit der stöchiometrischen Formel $\text{K}(\text{ASX}_2)_p$ umfasst. Dabei steht die Abkürzung K für ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle (insbesondere Li, Na, K, Rb, Cs) oder der Erdalkalimetalle (insbesondere Be, Mg, Ca, Sr, Ba) oder der Zinkgruppe (d.h. der zwölften Gruppe des Periodensystems, insbesondere Zn, Cd, Hg). In dem Fall, dass K aus der Gruppe der Alkalimetalle gewählt ist, ist $p = 1$. In dem Fall, dass K aus der Gruppe der Erdalkalimetalle oder aus der Zinkgruppe gewählt ist, ist $p = 2$. Die Abkürzung A steht für ein Element aus der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, und die Abkürzung X für ein Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, Jod. S steht für Schwefel. Es ist bevorzugt, dass K für Li steht. Besonders bevorzugt ist es, dass das erste Leitsalz die stöchiometrische Formel LiAlSCl_2 hat, d.h. das erste Leitsalz ist bevorzugt Lithiumsulfodichloroaluminat.

[0018] Der erfindungsgemäße Elektrolyt enthält das in Schwefeldioxid gelöste erste Leitsalz als „ SO_2 -hal-

tigen“ Elektrolyten. Mit diesem Begriff wird hier ein Elektrolyt bezeichnet, der Schwefeldioxid nicht als Zusatz in geringer Konzentration enthält, sondern bei dem die Beweglichkeit der Ionen des ersten Leitsalzes, das in dem Elektrolyten enthalten ist und den Ladungstransport bewirkt, zumindest teilweise durch das SO₂ gewährleistet ist.

[0019] Ein Vorteil dieses nichtwässrigen anorganischen SO₂-haltigen Elektrolyten ist, dass er – im Gegensatz zu den organischen Elektrolytlösungen der in der Praxis gebräuchlichen Lithium-Ionen-Zellen – nicht brennen kann. Die bekannten Sicherheitsrisiken von Lithium-Ionen-Zellen werden insbesondere durch deren organische Elektrolytlösung verursacht. Wenn eine Lithium-Ionen-Zelle Feuer fängt oder sogar explodiert, bildet das organische Lösungsmittel der Elektrolytlösung das brennbare Material. Ein erfindungsgemäßer Elektrolyt ist vorzugsweise im Wesentlichen frei von organischen Materialien, wobei "im Wesentlichen" dahingehend zu verstehen ist, dass die Menge eventuell vorhandener organischer Materialien so gering ist, dass sie keinerlei Sicherheitsrisiko darstellen.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt eine Konzentration des ersten Leitsalzes in SO₂ zumindest 10⁻⁴ mol/l, insbesondere zumindest 10⁻³ mol/l, insbesondere zumindest 10⁻² mol/l, insbesondere zumindest 10⁻¹ mol/l, insbesondere zumindest 1 mol/l.

[0021] Zusätzlich zu dem ersten Leitsalz kann der schwefeldioxidhaltige Elektrolyt in einer bevorzugten Ausführungsform weiterhin ein zweites Leitsalz mit der stöchiometrischen Formel K(AX₄)_p und/oder ein drittes Leitsalz mit der stöchiometrischen Formel K(AOX₂)_p umfassen. Das zweite Leitsalz und bzw. oder das dritte Leitsalz sind vorzugsweise in SO₂ gelöst. Für die hier angegebenen abkürzenden Buchstaben K, A, X und p können Elemente gemäß der oben beschriebenen Wahlmöglichkeiten eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, aber nicht notwendig, dass dabei für alle verwendeten Leitsalze die gleichen Elemente ausgewählt werden. O steht für Sauerstoff.

[0022] Insbesondere ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der schwefeldioxidhaltige Elektrolyt frei ist von Substanzen mit der stöchiometrischen Formel KAX₄, insbesondere frei von LiAlCl₄ ist, wobei die angegebenen abkürzenden Buchstaben K, A und X wiederum Elemente gemäß der oben beschriebenen Elementgruppen sind. Es ist bevorzugt, dass der schwefeldioxidhaltige Elektrolyt frei ist von allen Substanzen, die die stöchiometrische Formel KAX₄ in irgendeiner Kombination von für die abkürzenden Buchstaben oben beschriebenen einsetzbaren Elementen erfüllen. Alternativ ist es bevorzugt, dass der schwefeldioxidhaltige Elektrolyt zumindest frei ist von der Substanz mit der stöchiometrischen

Formel KAX₄, die sich durch Einsetzen derjenigen Elemente ergibt, die für das erste Leitsalz gewählt wurden.

[0023] Ist doch eine geringe Menge an KAX₄ in dem schwefeldioxidhaltigen Elektrolyten enthalten, so wird diese nach der oben beschriebenen Selbstentladereaktion verbraucht.

[0024] Wenn eine Substanz KAX₄, insbesondere LiAlCl₄, nicht in dem Elektrolyten vorhanden ist, findet eine Selbstentladung gemäß der oben beschriebenen Gleichungen oder einer analogen Gleichung, falls die abkürzenden Buchstaben K, A und X nicht für Lithium bzw. Aluminium bzw. Chlor stehen, mit bzw. in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten nicht statt. Der Elektrolyt wird damit nicht verbraucht. Weiterhin findet kein Verbrauch von Lithiumionen bzw. Ladungsmenge statt und es bilden sich auch keine schwerlöslichen bzw. ausfallenden Salze. Folglich reicht es auch für den langfristigen Betrieb der Batteriezelle aus, dass diese initial nur mit einer im Vergleich zu herkömmlichen mit SO₂-haltigen Elektrolyten befüllten Batteriezellen signifikant reduzierter Menge an Elektrolyt befüllt wird. Im Vergleich zu herkömmlichen mit SO₂-haltigem Elektrolyten befüllten Batteriezellen kann die bei der Produktion der Zelle einzufüllende Elektrolytmenge auf ein Drittel reduziert werden.

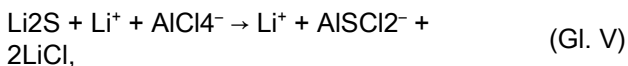
[0025] Mit dem neuen Elektrolyten findet eine Reaktion nach oben erläuterter Gleichung (Gl. IV) nicht statt. Dadurch kann in vorteilhafter Weise das zusätzliche Einbringen einer Ladungsmenge bzw. einer Menge an Lithiumionen für die Kompensation der Selbstentladung gem. Gleichung (Gl. IV) entfallen. Demzufolge können die Kapazitäten der Elektroden entsprechend angepasster dimensioniert werden. Weiterhin kann die Menge des einzufüllenden Elektrolyten entsprechend verringert werden, da dieser nicht mehr verbraucht wird und schwerlösliche Salze, wie Lithiumchlorid, nicht mehr ausfallen und folglich die Poren der negativen Elektrode nicht mehr verstopfen und damit den Innenwiderstand erhöhen. Die Menge des an den Lade- und Entladevorgängen beteiligten ionenleitenden Elektrolyts bleibt somit über die gesamte Lebensdauer der Batteriezelle nahezu vollständig erhalten. Eine Reduktion der Elektrolytmenge kann insbesondere in der bevorzugten Ausführungsform erreicht werden, in der die positive Elektrode eine Porosität aufweist, die kleiner als 25 %, kleiner als 20 %, kleiner als 15 % und alternativ insbesondere kleiner als 12 % ist. Alternativ oder zusätzlich dazu ist in einer weiteren Ausführungsform bevorzugt, dass die negative Elektrode eine Porosität aufweist, die kleiner als 25 %, kleiner als 20 %, kleiner als 15 % und alternativ insbesondere kleiner als 12 % ist.

[0026] Eine der verringerten Elektrolytmenge entsprechende Reduzierung der Porosität einer Elektrode kann insbesondere dadurch erreicht werden, dass der jeweiligen Elektrode, die vorzugsweise mit Partikeln mit einem Durchmesser R gebildet ist, anteilig Partikel gleichen Materials aber kleineren Durchmessers, insbesondere R/3, zugefügt werden. Dies bewirkt, dass die kleineren Partikel in Zwischenräumen zwischen den größeren Partikeln platziert sind. Neben der geringeren Porosität können derartige Elektroden eine höhere mechanische Stabilität aufweisen.

[0027] Die spezifische Energie und die Energiedichte der Batteriezelle können durch die Verwendung des beschriebenen Elektrolyten und bei Verringerung der Porosität von z.B. 30 % auf 12 % von 65 Wh/kg bzw. 200 Wh/l einer herkömmlichen vorgezyklerten Batteriezelle auf über 155 Wh/kg bzw. über 470 Wh/l gesteigert werden. Die Nennkapazität für eine prismatische Zelle mit den äußeren Abmessungen von 130 mm × 130 mm × 24,5 mm kann dadurch z.B. von etwa 22 Ah einer herkömmlichen vorgezyklerten Batteriezelle auf über 61 Ah steigen.

[0028] Die Kapazitätsabnahme über die Anzahl der Zyklen ist durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten stark reduziert. Eine Selbstentladung ist dabei derart unterdrückt, dass diese praktisch nicht mehr messbar ist.

[0029] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen schwefeldioxidhaltigen Elektrolyten zur Verwendung in einer Batteriezelle, umfassend zumindest die Herstellung von LiAlSCl₂ gemäß der Reaktionsgleichung

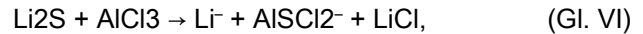


wobei die Reaktion in flüssigem SO₂ und vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von –20°C bis –5°C, insbesondere im Bereich von –15°C bis –7°C, insbesondere bei –10°C, stattfindet. Bei einer derart niedrigen Temperatur und unter normalen Druckverhältnissen ist SO₂ üblicherweise flüssig.

[0030] Die durch Gleichung (Gl. V) beschriebene Reaktion wird vorzugsweise durchgeführt durch Zugabe von feinkörnigem, insbesondere wasserfreiem, Li₂S zu in SO₂ gelöstem LiAlCl₄, das vorzugsweise währenddessen gerührt wird. Die Reaktion ist exotherm. Vorzugsweise wird Li₂S mit einer Stoffmenge zugegeben, die mit der Stoffmenge des vorliegenden LiAlCl₄ äquimolar also identisch ist. Wird mehr Li₂S zugegeben, fällt Li₂S als ein dunkler Niederschlag aus. Wird hingegen weniger Li₂S zugegeben, so ergibt sich eine Mischung von LiAlSCl₂ und LiAlCl₄. Durch die Menge des zugegebenen Lithiumsulfids, Li₂S, kann also das Verhältnis zwischen gelöstem LiAlSCl₂ und gelöstem LiAlCl₄ eingestellt wer-

den. Nach Ablauf der Reaktion wird vorzugsweise das als weißer Niederschlag ausfallende LiCl abfiltriert.

[0031] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein weiteres, alternatives Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen schwefeldioxidhaltigen Elektrolyten zur Verwendung in einer Batteriezelle, umfassend zumindest die Herstellung von LiAlSCl₂ gemäß der Reaktionsgleichung



wobei die Reaktion in flüssigem SO₂ und vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von –20°C bis –5°C, insbesondere im Bereich von –15°C bis –7°C, insbesondere bei –10°C, stattfindet.

[0032] Die durch Gleichung (Gl. VI) beschriebene Reaktion wird vorzugsweise durchgeführt durch Zugabe von feinkörnigem, insbesondere wasserfreiem, Li₂S zu einer Suspension von AlCl₃ in flüssigem SO₂, die vorzugsweise währenddessen gerührt wird. Vorzugsweise wird Li₂S mit einer Stoffmenge zugegeben, die höchstens gleich der Stoffmenge des vorliegenden AlCl₃ ist, insbesondere genau gleich der Stoffmenge des vorliegenden AlCl₃ ist. Nach Ablauf der Reaktion wird vorzugsweise das als weißer Niederschlag ausfallende LiCl abfiltriert.

[0033] Anstelle des Abfiltrierens des LiCl kann auch AlCl₃ zugegeben werden. Dadurch entsteht als Reaktionsprodukt LiAlCl₄, wobei über die Menge des zugegebenen AlCl₃ ein Verhältnis aus gelöstem LiAlSCl₂ und gelöstem LiAlCl₄ einstellbar ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- WO 2015/067795 [0005]
- WO 2005031908 [0005]

Patentansprüche

1. Schwefeldioxidhaltiger Elektrolyt für eine wiederaufladbare nichtwässrige elektrochemische Batteriezelle umfassend zumindest ein erstes Leitsalz mit der stöchiometrischen Formel $K(ASX_2)_p$, wobei K für ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle mit $p = 1$, der Erdalkalimetalle mit $p = 2$ oder der Zinkgruppe mit $p = 2$ steht, wobei A für ein Element aus der dritten Hauptgruppe steht, S für Schwefel steht, X für ein Halogen steht, und wobei das erste Leitsalz in Schwefeldioxid gelöst ist.

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei eine Konzentration des ersten Leitsalzes in dem Schwefeldioxid zumindest 10^{-4} mol/l beträgt.

3. Elektrolyt nach Anspruch 1–2, wobei das erste Leitsalz die stöchiometrische Formel $LiAlSCl_2$ hat.

4. Elektrolyt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dieser ein zweites Leitsalz mit der stöchiometrischen Formel $K(AX_4)_p$ umfasst, und wobei das zweite Leitsalz in dem Schwefeldioxid gelöst ist.

5. Elektrolyt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dieser ein drittes Leitsalz mit der stöchiometrischen Formel $K(AOX_2)_p$ umfasst, und wobei das dritte Leitsalz in dem Schwefeldioxid gelöst ist.

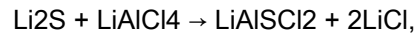
6. Elektrolyt einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dieser frei ist von Substanzen mit der stöchiometrischen Formel KAX_4 .

7. Wiederaufladbare nichtwässrige elektrochemische Batteriezelle, umfassend eine negative und eine positive Elektrode und einen Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1–6.

8. Wiederaufladbare nichtwässrige elektrochemische Batteriezelle, umfassend eine negative und eine positive Elektrode und einen Elektrolyten nach Anspruch 7, und wobei die positive Elektrode eine Porosität kleiner als 25 %, kleiner als 20 %, kleiner als 15 % und alternativ insbesondere kleiner als 12 % aufweist.

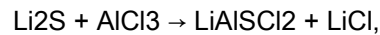
9. Wiederaufladbare nichtwässrige elektrochemische Batteriezelle, umfassend eine negative und eine positive Elektrode und einen Elektrolyten nach einem der Ansprüche 7–8, und wobei die negative Elektrode eine Porosität kleiner als 25 %, kleiner als 20 %, kleiner als 15 % und alternativ insbesondere kleiner als 12 % aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung eines schwefeldioxidhaltigen Elektrolyten für eine wiederaufladbare elektrochemische Batteriezelle, umfassend zumindest die Herstellung von $LiAlSCl_2$ gemäß der Reaktionsgleichung



wobei die Reaktion in flüssigem Schwefeldioxid stattfindet.

11. Verfahren zur Herstellung eines schwefeldioxidhaltigen Elektrolyten zur Verwendung in einer Batteriezelle, umfassend zumindest die Herstellung von $LiAlSCl_2$ gemäß der Reaktionsgleichung



wobei die Reaktion in flüssigem SO_2 stattfindet.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

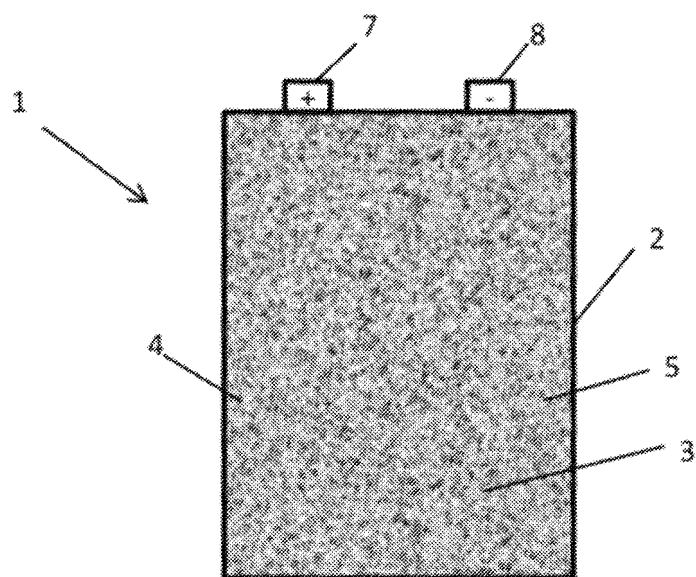


Fig. 1