

NEMVIZES ELEKTROLIT OLDAT ÉS LÍTIUM AKKUMULÁTOR

UBE INDUSTRIES, Ltd., 1978-96, O-Aza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8633

Japán

A bejelentés napja: 2002. 01. 24.

Elsőbbsége: 2001. 01. 24. (2001-015466 és 2001-015467, JP)

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/JP02/00518

A nemzetközi közzététel száma: WO 02/059999 A1

K i v o n a t

A találmány lítium akkumulátorokhoz használható, nemvizes oldószert és elektrolitot tartalmazó nemvizes elektrolit oldatra vonatkozik, ami a felsorolt komponensek mellett

(a) 0,1-10 tömeg % tercier alkil-benzol-vegyületet és 0,1-1,5 tömeg % bifenil-vegyületet, vagy

(b) 0,1-20 tömeg % 5-13 szénatomos tercier alkilcsoportot hordozó tercier alkil-benzol-vegyületet is tartalmaz.

A találmány továbbá a fenti nemvizes elektrolit oldatot tartalmazó lítium akkumulátorokra vonatkozik.

P 0 3 0 3 8 5 0



Képviselő: Dr.Jalovszky Györgyné ügyvéd

Társképviselő: Dr.Miskolczi Mária ügyvéd

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

389/5

NEMVIZES ELEKTROLIT OLDAT ÉS LÍTIUM AKKUMULÁTOR

UBE INDUSTRIES, Ltd., 1978-96, O-Aza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8633

Japán

Feltalálók:

ABE Koji,

MATSUMORI Yasuo,

UEKI Akira,

levelezési címük: c/o Ube Chemical Factory, Ube Industries Ltd., 1978-10,
O-Aza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8633 Japán

A bejelentés napja: 2002. 01. 24.

Elsőbbsége: 2001. 01. 24. (2001-015466 és 2001-015467, JP)

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/JP02/00518

A nemzetközi közzététel száma: WO 02/059999 A1

A találmány lítium akkumulátorra vonatkozik. A találmány tárgyát képezi egy olyan nemvizes elektrolit oldat is, ami előnyösen használható a lítium akkumulátorokban. Közelebbről a találmány a túltöltés körülményeit nagy biztonsággal elviselő, kitűnő telepjellemzőkkel, így kedvező ciklusteljesítménnyel, elektromos kapacitással és tárolásállósággal rendelkező lítium akkumulátorra, valamint a lítium akkumulátor gyártásához előnyösen hasznosítható nemvizes elektrolit oldatra vonatkozik.

Jelenleg széles körben használnak kisméretű elektronikus készülékek működtetéséhez áramforrásként lítium akkumulátorokat. Lítium akkumulátorokat nemcsak hordozható elektronikus és távközlési eszközökben, például kisméretű videokamerákban, mobiltelefonokban és hordozható személyi számítógépekben használnak, hanem használatuk várhatóan gépkocsik áramforrásaként is el fog terjedni. A lítium akkumulátor lényegében egy pozitív elektródából, egy nemvizes elektrolit oldatból, és egy negatív elektródából áll. Előnyösen olyan lítium akkumulátorokat használnak, amelyek pozitív elektródája komplex lítium-oxidból, például LiCoO_2 -ból, negatív elektródája pedig szénelapú anyagból vagy fém lítiumból készült. Az elektrolit oldatban nemvizes oldószerként előnyösen egy karbonátot, például etilén-karbonátot (EC) vagy propilén-karbonátot (PC) használnak.

Ha a lítium akkumulátort túltöltik, azaz szokásos üzemi feszültségénél nagyobb feszültségre töltik fel, fölös mennyiségű lítium szabadul fel a pozitív elektródáról, és ugyanakkor fölös mennyiségű lítium rakódik le a negatív elektródán, és dendrit képződik. Következésképpen mind a pozitív, mind a negatív elektróda instabillá válik. Ha mind a pozitív, mind a negatív elektróda instabil állapotba jut, az instabil elektródákkal érintkező elektrolitban lévő karbonát elbomlik, és hirtelen fellép egy exoterm reakció. A lítium akkumulátorban tehát abnormális mértékű hő fejlődik, ami rontja az akkumulátor biztonságát. Ezek a problémák a lítium akkumulátor által termelt áram energiasűrűségének növekedésével egyre fokozottabban lépnek fel.

A túltöltött akkumulátorok biztonságos használatának elérésére a korábbi megoldások kis mennyiségű aromás vegyület hozzáadását javasolják az elektrolit oldathoz.

A 7-302614 sz. japán közzétételi irat erre a célra olyan 500-at meg nem haladó móltömegű, π -elektronpályával rendelkező szerves vegyületek használatát ismerteti, amelyek az akkumulátor teljesen feltöltött állapotában mérhető pozitív elektródpotenciálnál nemesebb reverzibilis oxidációs-redukciós potenciállal rendelkeznek. Az idézett közlemény példaként egy anizol-vegyület használatát írja le.

A 2000-156243 sz. japán közzétételi irat szerint az elektrolit oldathoz olyan π elektronpályával rendelkező szerves vegyületet (a példaként bemutatott esetekben egy anizol-származékot, bifenilt és 4,4'-dimetil-bifenilt) adnak, ami az akkumulátor teljesen feltöltött állapotában mérhető pozitív elektródpotenciálnál nemesebb reverzibilis oxidációs-redukciós potenciállal rendelkezik. Az ott közöltek szerint ezek a szerves vegyületek - így a fent említett anizol- vagy bifenil-származékok - az akkumulátorban redox zsilipként hatnak, és ezáltal biztosítják az akkumulátor biztonságos használatát.

A 9-106835 sz. japán közzétételi iratban (és az ennek megfelelő 5 879 834 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban) ismertetett megoldás szerint úgy alakítanak ki túltöltés esetén is biztonságosan használható akkumulátort, hogy az akkumulátorban növekvő belső ellenállást fejlesztenek. Ennek érdekében az elektrolit oldathoz körülbelül 1-4 % monomert, például bifenilt, 3-R-tiofént, 3-klór-tiofént vagy furánt adnak, amelyekből az akkumulátor maximális működési feszültségét meghaladó feszültségen polimer alakul ki.

A 9-171840 sz. japán közzétételi irat (és az annak megfelelő 5 776 627 és 6 033 797 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) szerint túltöltésálló akkumulátorok kialakításához belső árammegszakítót működtetnek az akkumulátorban. Erre a célra monomert, például bifenilt, 3-R-tiofént, 3-klór-tiofént vagy furánt használnak mintegy 1-4 % mennyiségben. Ezekből az anyagokból polimerizáció ré-

vén gáz fejlődik, ha az akkumulátor feszültsége túllépi a maximális működési feszültséget.

A 10-321258 sz. japán közzétételi irat szerint túltöltésálló akkumulátorok kialakítása céljából az akkumulátorban elektromosan vezető polimert képeznek. Erre a célra monomert, így bifenilt, 3-R-tiofént, 3-klór-tiofént vagy furánt használnak mintegy 1-4 % mennyiségben. Ezekből az anyagokból elektromosan vezető polimer képződik, ha az akkumulátor feszültsége túllépi a maximális működési feszültséget.

A 10-275632 sz. japán közzétételi irat szerint az akkumulátorban lévő, fő oldószerként lineáris észtert tartalmazó szerves elektrolit oldathoz alkilcsoportot hordozó nemionos aromás vegyületet adnak. Az alkilcsoportot hordozó nemionos aromás vegyületek közül egy trimellitsav-észtert, azaz tri-(2-etil-hexil)-trimellitátot, dimetil-ftalátot, dibutil-ftalátot, n-, terc- vagy izobutil-benzilt, ciklohexil-benzolt és toluolt említik meg.

A 11-162512 sz. japán közzétételi irat (és az annak megfelelő 6 074 777 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) rámutat arra, hogy a fentiekben felsorolt adalékanyagok (például bifenil és hasonló) jelenlétében romlanak az akkumulátor jellemzői (például a ciklusjellemzők), ha a töltési - kisütési ciklusokat 4,1 V-ot meghaladó feszültségen ismétlik, vagy ha az akkumulátort hosszú időn át magas (például 40°C vagy azt meghaladó) hőmérsékleten sütik ki. Ez a probléma annál fokozottabban jelentkezik, minél nagyobb az adalékanyag mennyisége. Az idézett közlemény szerint úgy alakítanak ki túltöltésálló akkumulátort, hogy az elektrolit oldathoz 2,2-difenil-propánt vagy azzal analóg adalékanyagot adnak, ami polimerizáció révén a belső árammegszakítót működésbe hozó gázt fejleszt, vagy amiből belső rövidzárlatot előidéző elektromosan vezető polimer képződik.

Noha a 7-302614 és a 2000-156243 sz. japán közzétételi iratban ismertetett anizol- és bifenil-származékok túltöltés esetén kedvező redox zsilipelő hatást fejtenek ki, ugyanakkor kedvezőtlenül befolyásolják az akkumulátor ciklusjellemzőit és tárolási



stabilitását. Közelebbről, az idézett közleményben ismertetett anizol- és bifenil-származékok fokozatosan lebomlanak a töltési - kisütési ciklusok során, ha a 40°C vagy azt meghaladó) hőmérsékleten használt vagy a szokásos működési feszültségen használt akkumulátorban viszonylag nagy helyi feszültség alakul ki. Minthogy a szokásos töltési - kisütési műveletek során fokozatosan csökken a jelenlévő anizol- vagy bifenil-származék mennyisége, 300-nál több töltési - kisütési ciklus után az akkumulátor biztonságos használata már nem garantálható.

A 9-106835, 9-171840 és 10-321258 sz. japán közzétételi iratban ismertetett bifenil, 3-R-tiofén, 3-klór-tiofén és furán túltöltés esetén szintén kedvező hatást fejtenek ki. A fent idézett 11-162512 sz. japán közzétételi irat azonban arra is rámutat, hogy ezek az adalékanyagok kedvezőtlenül befolyásolják az akkumulátor ciklusjellemzőit és tárolási stabilitását. A bifenil és hasonló adalékok mennyiségének növekedésével fokozódnak a kedvezőtlen jelenségek. Közelebbről, a bifenil és a hasonló adalékok 4,5 V vagy annál kisebb feszültségen oxidálódnak és bomlanak. Ezért a bifenil és a hasonló adalékok mennyisége fokozatosan csökken, ha a 40°C-on vagy azt meghaladó hőmérsékleten használt vagy a szokásos működési feszültségen használt akkumulátorban viszonylag nagy helyi feszültség alakul ki. Ez a bomlás az akkumulátor ciklus-élettartamának csökkenéséhez vezet. Minthogy a szokásos töltési - kisütési műveletek során fokozatosan csökken a jelenlévő bifenil vagy hasonló adalékanyag mennyisége, 300-nál több töltési - kisütési ciklus után az akkumulátor biztonságos használata esetenként már nem garantálható.

A 11-162512 sz. japán közzétételi iratban ismertetett, 2,2-difenil-propánt vagy azzal analóg vegyületet tartalmazó akkumulátorok túltöltésállósága ugyan nem kielégítő, de meghaladja az adalékanyagot egyáltalán nem tartalmazó akkumulátorokét. Ugyanakkor a 2,2-difenil-propánt vagy azzal analóg vegyületet tartalmazó akkumulátorok ciklusjellemzői kedvezőbbek ugyan a bifenilt tartalmazó akkumulátorokéinál, de nem éri el az adalékanyagot egyáltalán nem tartalmazó akkumulátorok ciklusjellem-



zõit. A bifenilt tartalmazó akkumulátorokénál jobb ciklusjellemzőkkel rendelkező akkumulátorok kialakítására tehát a túltöltéskori biztonságot fel kell áldozni.

Célul tűztük ki olyan lítium akkumulátor kialakítását, ami nagy biztonsággal elviseli a túltöltés körülményeit, és egyidejűleg kitűnő telepjellemzőkkel (így kedvező ciklusjellemzőkkel, elektromos kapacitással és tárolásállósággal) rendelkezik. További célunk volt a lítium akkumulátor előállításához előnyösen használható nemvizes elektrolit oldat kialakítása.

A találmány tárgya nemvizes elektrolit oldat lítium akkumulátorokhoz, ami nemvizes oldószert és elektrolitot tartalmaz. A találmány szerinti elektrolit oldat további komponensekként 0,1-10 tömeg % tercier alkil-benzol-vegyületet és 0,1-1,5 tömeg % bifenil-vegyületet is tartalmaz.

A találmány szerinti nemvizes elektrolit oldathoz adandó tercier alkil-benzol-vegyületek előnyös képviselői az $(R^1)(R^2)(R^3)C-\varphi^1$ általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy eltérő 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és φ^1 a gyűrűn adott esetben 1-5 szubsztituenset hordozó benzolgyűrűt képvisel. Ezek közül különösen előnyösek a szubsztituátlan benzolgyűrűt tartalmazó származékok. A tercier alkil-benzol-vegyületek kiemelkedően előnyös képviselője a terc-butil-benzol és a terc-pentil-benzol. Előnyösek azonban azok a vegyületek is, amelyekben a benzolgyűrűhöz szubsztituensként 1-5 szénhidrogéncsoport és/vagy halogénatom kapcsolódik.

A találmány szerinti nemvizes elektrolit oldathoz adandó bifenil-vegyületek előnyös képviselői a $\varphi^2-\varphi^3$ általános képletű származékok, amelyekben φ^2 és φ^3 azonos vagy eltérő, a gyűrűn adott esetben 1-5 szubsztituenset hordozó benzolgyűrűt jelent. A bifenil-vegyületek közül példaként a bifenilt, o-terfenilt, m-terfenilt, p-terfenilt, 4-metil-bifenilt, 4-etil-bifenilt és 4-terc-butil-bifenilt említjük meg. A találmány szerint felhasználható bifenil-vegyületek előnyös képviselői azok, amelyek oxidációs potenciálja 4,5 V vagy annál kisebb.



A találmány tárgya továbbá nemvizes elektrolit oldat lítium akkumulátorokhoz, ami nemvizes oldószert és elektrolitot, továbbá 0,1-20 tömeg % tercier alkil-benzol-vegyületet tartalmaz, amelyben a tercier alkilcsoport 5-13 szénatomos. A tercier alkil-benzol-vegyületek közül példaként a terc-pentil-benzolt említjük meg. Másként kifejezve, az 5-13 szénatomos tercier alkilcsoportot hordozó tercier alkil-benzol-vegyületek használatával a találmány célja bifenil-vegyület használata nélkül is elérhető.

A találmány tárgya továbbá lítium akkumulátor, ami lítium és kobalt, nikkel vagy mangán összetett oxidjából kialakított pozitív elektródát, fém lítiumból, lítium ötvözetből vagy lítium beágyazására és kibocsátására képes anyagból kialakított negatív elektródát és a találmány szerinti, fent ismertetett nemvizes elektrolit oldatot tartalmaz.

Miként a fentiekben már ismertettük, a túltöltés káros következményeinek kiküszöbölésére korábban a következő megoldásokat használták:

- redox zsilip képzése körülbelül 4,5 V vagy annál alacsonyabb feszültségen;
- az akkumulátor belső ellenállásának növelése adalékanyag 4,5 V vagy annál kisebb feszültségen való polimerizálása révén;
- rövidzárlat kialakítása belső árammegszakítóként ható gáz fejlesztésével;
- belső rövidzárlatot kialakító polimer képzése.

Ezzel szemben a találmány értelmében a nemvizes elektrolit oldatban adalékként tercier alkil-benzol-vegyületet használunk. Megítélésünk szerint a tercier alkil-benzol-vegyület a következő mechanizmus szerint biztosítja az akkumulátor biztonságos használhatóságát a túltöltés körülményei között: A tercier alkil-benzol-vegyület a lítiuméhoz viszonyított +4,6 V és +5,0 V közötti potenciálon oxidáció révén elbomlik; a pozitív elektródából gyors ütemben kobalt vagy nikkel oldódik ki, és lerakódik a negatív elektródán, megakadályozva ezzel a negatív elektródán lerakódott fémlítium és a nemvizes elektrolit oldatban lévő karbonát között végbemenő reakciót.



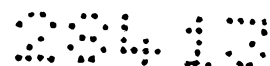
A találmány szerinti esetben továbbá a kobalt vagy nikkel lerakódása révén az akkumulátorban belső rövidzárlat alakulhat ki, ami túltöltésgátló hatású, és biztosítja az akkumulátor biztonságos használatát.

Ezen túlmenően a terc-alkil-benzol-vegyülettel együtt beadagolt csekély mennyiségű (0,1-1,5 tömeg %) bifenil-vegyület fokozza a tercier alkil-benzol-vegyület túltöltésgátló hatását. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a csekély mennyiségben beadagolt bifenil-vegyület az akkumulátor teljesítményjellemzőit is tovább javítja, amire a szakirodalom adatainak ismeretében nem számíthattunk.

További előny, hogy a nemvizes elektrolit oldatban lévő tercier alkil-benzol-vegyület nagy (a lítium oxidációs potenciáljához viszonyított +4,6 V és +5,0 V közötti) oxidációs potenciálja következtében nagy (például 4,2 V-ot meghaladó) helyi feszültségen nem bomlik el akkor sem, ha az akkumulátort magas (például 40°C vagy azt meghaladó) hőmérsékleten használjuk, és a töltési - kisütési műveletet a szokásos feszültségen ismételjük meg.

Csekély mennyiségű (0,1-1,5 tömeg %) bifenil-vegyület önmagában adagolva nem képes meggátolni az akkumulátor túltöltődését. Azt tapasztaltuk azonban, hogy ilyen mennyiségű bifenil-vegyület hatásosan javítja az akkumulátor teljesítményjellemzőit, ha azt tercier alkil-benzol-vegyülettel együtt használjuk. Megítélésünk szerint ez arra vezethető vissza, hogy a bifenil-vegyület csak kis mértékben bomlik. Továbbá, a tercier alkil-benzol-vegyület túltöltésgátló hatása következtében a találmány szerinti akkumulátor még 300 túltöltési ciklus végrehajtása után is biztonságosan használható. A találmány szerint tehát olyan lítium akkumulátor alakítható ki, ami nemcsak a túltöltés körülményeit viseli el nagy biztonsággal, hanem egyúttal kitűnő teljesítményjellemzőkkel (így kedvező ciklusjellemzőkkel, elektromos kapacitással és tárolásállósággal) is rendelkezik.

A nemvizes oldószert és elektrolitot tartalmazó elektrolit oldatban feloldandó tercier alkil-benzol-vegyületek közül példaként a következőket soroljuk fel: terc-butil-



-benzol, 1-fluor-4-terc-butyl-benzol, 1-klór-4-terc-butyl-benzol, 1-bróm-4-terc-butyl-benzol, 1-jód-4-terc-butyl-benzol, 5-terc-butyl-m-xilol, 4-terc-butyl-toluol, 3,5-di-terc-butyl-toluol, 1,3-di-terc-butyl-benzol, 1,4-di-terc-butyl-benzol, 1,3,5-tri-terc-butyl-benzol, terc-pentil-benzol [(1-etil-1-metil-propil)-benzol], (1,1-dietil-propil)-benzol, (1,1-dimetil-butyl)-benzol, (1,1,2-trimetil-propil)-benzol, 1-fluor-4-terc-pentil-benzol, 1-klór-4-terc-pentil-benzol, 1-bróm-4-terc-pentil-benzol, 1-jód-4-terc-pentil-benzol, 5-terc-pentil-m-xilol, 1-metil-4-terc-pentil-benzol, 3,5-di-terc-pentil-toluol, 1,3-di-terc-pentil-benzol, 1,4-di-terc-pentil-benzol és 1,3,5-tri-terc-pentil-benzol.

A tercier alkil-benzol-vegyületeket egyedi vegyületek vagy két vagy több vegyület keveréke formájában egyaránt használhatjuk.

A találmány szerinti nemvizes elektrolit oldathoz adandó tercier alkil-benzol-vegyületek előnyös képviselői azok az $(R^1)(R^2)(R^3)C-\varphi^1$ általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 2-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, R^2 és R^3 azonos vagy eltérő 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és φ^1 a gyűrűn adott esetben 1-5 szubsztituenszt hordozó benzolgyűrűt képvisel. Ilyen vegyületek felhasználásával különösen jól javíthatók a nemvizes elektrolit oldat ciklusjellemzői.

Az $(R^1)(R^2)(R^3)C-\varphi^1$ általános képletben R^1 alkilcsoportként előnyösen etil-, propil- vagy butylcsoportot, míg R^2 és R^3 alkilcsoportként előnyösen egymástól függetlenül metil-, etil-, propil- vagy butylcsoportot jelenthet. Az alkilcsoportok egyenes és elágazó láncú csoportok egyaránt lehetnek.

A φ^1 helyén álló, adott esetben 1-5 szubsztituenszt hordozó benzolgyűrű szubsztituensei előnyösen azonos vagy eltérő egyenesláncú alkilcsoportok (így metil-, etil-, propil- vagy butylcsoport) vagy elágazó láncú alkilcsoportok (így izopropil-, izobutyl-, szek-butyl-, terc-butyl- vagy terc-pentil-csoport) lehetnek. A benzolgyűrűhöz adott esetben kapcsolódó szubsztituensek a következők is lehetnek: 3-6 szénatomos cikloalkilcsoport, így ciklopropil- vagy ciklohexilcsoport; fenilcsoport; benzilcsoport; alkilezett fenil- vagy benzilcsoport, így tozil-, terc-butyl-fenil-, terc-butyl-benzil- vagy terc-pentil-fe-

nil-csoport; továbbá halogénatom, így fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom. A benzolgyűrűhöz adott esetben kapcsolódó szubsztituensek előnyös képviselői az 1-12 szénatomos szénhidrogéncsoportok és a halogénatomok.

A fenti tercier alkil-benzol-vegyületek közül példaként a következőket soroljuk fel: terc-pentil-benzol, (1-etil-1-metil-propil)-benzol, (1,1-dietil-propil)-benzol, (1,1-dimetil-butil)-benzol, (1-etil-1-metil-butil)-benzol, (1-etil-1-etil-butil)-benzol és (1,1,2-trimetil-propil)-benzol. A tercier pentil-benzol-származékok például a következők lehetnek: 1-metil-4-terc-pentil-benzol, 5-terc-pentil-m-xilol, 1,3-di-terc-pentil-benzol, 1,4-di-terc-pentil-benzol, 1,3,5-tri-terc-pentil-benzol, 4-bróm-terc-pentil-benzol, 4-fluor-terc-pentil-benzol, 4-klór-terc-pentil-benzol és 4-jód-terc-pentil-benzol.

A bifenil-vegyületek közül példaként a következőket soroljuk fel: bifenil, o-terfenil, m-terfenil, p-terfenil, 4-metil-bifenil, 4-etil-bifenil és 4-terc-butil-bifenil.

Azt tapasztaltuk, hogy ha a terc-butil-benzol vagy egy hasonló nagy (4,8 V és 5,0 V közötti) oxidációs potenciálú tercier alkil-benzol-vegyület egy részét kis (4,5 V) oxidációs potenciálú bifenil-vegyülettel (például o-terfenillel) helyettesítjük, nő az akkumulátor felhasználhatóságának biztonsága a túltöltés körülményei között.

Ha a tercier alkil-benzol-vegyület egy részét bifenil-vegyületre cseréljük, a tercier alkil-benzol-vegyület mennyisége a bifenil-vegyület mennyiségének előnyösen legföljebb tízszerese, célszerűen 0,3-5-szöröse, különösen előnyösen 0,5-3-szorosa lehet.

Miként már közöltük, tercier alkil-benzol-vegyület és attól eltérő oxidációs potenciálú bifenil-vegyület kombinált használatával az akkumulátor túltöltési körülmények között mutatott felhasználási biztonsága és az akkumulátor teljesítményjellemzői igen előnyösen javíthatók.

Ha a tercier alkil-benzol-vegyület mennyisége túl nagy, megváltozhat az elektrolit oldat elektromos vezetőképessége, ami az akkumulátor teljesítményjellemzőinek romlását eredményezheti. Ha a tercier alkil-benzol-vegyület mennyisége túl kevés, a

kívánt túltöltésállóság nem érhető el. Ennek megfelelően a tercier alkil-benzol-vegyület mennyisége előnyösen 0,1-10 tömeg %, célszerűen 1-5 tömeg % lehet az elektrolit oldat tömegére vonatkoztatva.

Ha a bifenil-vegyület mennyisége túl nagy, a bifenil-vegyület már a normális működési körülmények között is elbomolhat az akkumulátorban, ami ronthatja az akkumulátor teljesítményjellemzőit. Ha a bifenil-vegyület mennyisége túl kevés, a kívánt túltöltésállóság és a teljesítményjellemzők kívánt javulása esetenként már nem érhető el. Ennek megfelelően a bifenil-vegyület mennyisége előnyösen 0,1-1,5 tömeg %, célszerűen 0,3-0,9 tömeg % lehet az elektrolit oldat tömegére vonatkoztatva.

A találmány szerinti nemvizes elektrolit oldat előállításához felhasználható nemvizes oldószerek például a következők lehetnek: gyűrűs karbonátok, így etilén-karbonát (EC), propilén-karbonát (PC), butilén-karbonát (BC) és vinilén-karbonát (VC); laktonok, így γ -butirolakton; lineáris karbonátok, így dimetil-karbonát (DMC), metil-etil-karbonát (MEC) és dietil-karbonát (DEC); éterek, így tetrahidrofurán, 2-metil-tetrahidrofurán, 1,4-dioxán, 1,2-dimetoxi-etán, 1,2-dietoxi-etán és 1,2-dibutoxi-etán; nitrilek, így acetonitril; észterek, így metil-propionát, metil-pivalát és oktil-pivalát; és amidok, így dimetil-formamid.

A nemvizes oldószerek egyedi vegyületek vagy két vagy több vegyület keverékei egyaránt lehetnek. A lehetséges oldószerkombinációkkal kapcsolatban semmiféle korlátozás nem áll fenn. A lehetséges oldószerkombinációk közül példaként a gyűrűs karbonát és lineáris karbonát kombinációját, a gyűrűs karbonát és lakton kombinációját, továbbá a három gyűrűs karbonát és egy lineáris karbonát kombinációját említjük meg.

A nemvizes elektrolit oldat kialakítása céljából a nemvizes oldószerben feloldandó elektrolitok közül példaként a következőket említjük meg: LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{izo-C}_3\text{F}_7)_3$ és $\text{LiPF}_5(\text{izo-C}_3\text{F}_7)$. Az elektrolitokat egyedi vegyületek vagy két vagy

több vegyület kombinációja formájában egyaránt használhatjuk. Az elektrolitot rendszerint 0,1-3 mólos, előnyösen 0,5-1,5 mólos elektrolit oldat kialakításához szükséges mennyiségben adjuk a nemvizes oldószerhez.

Az elektrolit oldatot például úgy állíthatjuk elő, hogy összekeverjük a nemvizes oldószereket, a keverékben feloldjuk az elektrolitot, és az oldatban legalább egy tercier alkil-benzol-vegyületet és adott esetben legalább egy bifenil-vegyületet oldunk.

A találmány szerinti elektrolit oldat előnyösen használható akkumulátorok, elsősorban lítium akkumulátorok gyártásához. Az akkumulátorok gyártásához felhasználandó, az elektrolit oldattól eltérő komponensek köre nem korlátozott; erre a célra számos ismert anyag és komponens használható.

A pozitív elektróda aktív anyaga előnyösen lítiumot és kobaltot vagy nikkelt tartalmazó összetett fénoxid lehet. Az összetett fénoxidok közül példaként a következőket említjük meg: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 < x < 1$) és LiMn_2O_4 . Erre a célra keverékeket, például LiCoO_2 és LiNiO_2 keverékét, LiCoO_2 és LiMn_2O_4 keverékét, és LiMn_2O_4 és LiNiO_2 keverékét is használhatjuk.

A pozitív elektródát például úgy állíthatjuk elő, hogy a fenti aktív anyag, egy elektromosan vezető anyag (például acetilénkorom vagy szénkorom) és egy kötőanyag [például poli(tetrafluor-etilén) (PTFE), poli(vinilidén-fluorid) (PVDF), sztírol-butadién kopolimer (SBR), akrilnitril-butadién kopolimer (NBR) vagy karboxi-metil-cellulóz (CMC)] keverékét összegyúrjuk, az így kapott pozitív elektróda-masszával kollektort, például alumínium fóliát, rozsdamentes acélfóliát vagy símitólemezt vonunk be, és a bevont készítményt csökkentett nyomáson körülbelül 2 órán át körülbelül 50-250°C hőmérsékleten tartjuk.

A negatív elektróda aktív anyagaként például fém lítiumot, lítium ötvözeteket, lítium beágyazására és kibocsátására képes szénalapú anyagokat [így hőbontásnak alávetett szénanyagokat, kokszféleségeket, grafitféleségeket (természetes és mesterséges grafitfajtákat), hőkezelt szerves polimereket, szénalapú rostokat] és össze-

tett ón-oxidokat használhatunk. Előnyösen olyan szénelapú anyagokat használunk, amelyek grafit kristályszerkezetűek, és a 002 rácsfelület rácstávolsága (azaz a d_{002} rácstávolság) 0,335 nm és 0,340 nm közötti érték. Ha a negatív elektróda aktív anyaga poralakú anyagként áll rendelkezésre (ilyenek például a különféle szénporok), ezeket előnyösen kötőanyaggal egyesítve használjuk fel. Kötőanyagként például etilén-propilén-dién terpolimert (EPDM), poli(tetrafluor-etilén)-t (PTFE), poli(vinilidén-fluorid)-ot (PVDF), sztírol-butadién kopolimert (SBR), akrilnitril-butadién kopolimert (NBR) vagy karboxi-metil-cellulózt (CMC) használhatunk.

A találmány szerinti nemvizes akkumulátor szerkezetére vonatkozóan nincsenek különösebb korlátozások. A nemvizes akkumulátor például pozitív elektródát, negatív elektródát és szeparátort egy vagy több rétegben tartalmazó gombakkumulátor, vagy pozitív elektródát, negatív elektródát és szeparátor tekercset tartalmazó hengeres vagy prizmás akkumulátor lehet. Szeparátorokként például mikroporózus filmeket, továbbá szövött és nemszövött textiliákat használhatunk.

A találmány szerinti lítium akkumulátorok kitűnő ciklusjellemzőkkel rendelkeznek, amit még nagy munkafeszültségen (például 4,2 V-ot meghaladó, sőt akár 4,3 V maximális munkafeszültségen) is hosszú időn át megtartanak. A letörési feszültség 2,0 V vagy annál nagyobb, sőt akár 2,5 V vagy annál is nagyobb érték lehet. Az árammal kapcsolatban nincsenek kikötések. Az akkumulátor rendszerint 0,1 C és 3 C közötti állandó árammal működik. A találmány szerinti lítium akkumulátor széles (például -40°C és 100°C közötti, előnyösen 0°C és 80°C közötti) hőmérséklet-tartományon belül tölthető és kisüthető.

A találmány további részleteit a következő példákkal és összehasonlító példákkal szemléltetjük.

1. példa

Az elektrolit oldat előállítása:

A komponensek összekeverésével EC-t, PC-t és DEC-t 30:5:65 térfogatarányban tartalmazó nemvizes elegyet állítottunk elő, amiben LiPF_6 -ot oldva 1 mólos elektrolit oldatot készítettünk. Az elektrolit oldathoz 2,5 tömeg % terc-butil-benzolt és 0,9 tömeg % bifenilt adtunk.

A lítium akkumulátor előállítása és telepjellemzőinek mérése:

90 tömeg % LiCoO_2 -ot (a pozitív elektróda aktív anyaga) 5 tömeg % acetilénkorommal (elektromosan vezető anyag) és 5 tömeg % poli(vinilidén-fluorid)-dal (kötőanyag) kevertünk össze. A keverékhez 1-metil-2-pirrolidont adtunk. A kapott szuszpenziót alumínium fóliára vittük fel, a bevont fóliát megszáritottuk, majd préseltük. Így kaptuk a pozitív elektródát.

95 tömeg % mesterséges grafitot (a negatív elektróda aktív anyaga) 5 tömeg % poli(vinilidén-fluorid)-dal (kötőanyag) kevertünk össze. A keverékhez 1-metil-2-pirrolidont adtunk. A kapott szuszpenziót rézfóliára vittük fel, a bevont fóliát megszáritottuk, majd préseltük. Így kaptuk a negatív elektródát.

A pozitív és a negatív elektróda, egy mikroporózus polipropilén film szeparátor és az elektrolit oldat felhasználásával 18650-es méretű (átmérő: 18 mm; vastagság: 65 mm) hengeres akkumulátort készítettünk. Az akkumulátort nyomáscsökkentő nyílással és belső árammegszakítóval szereltük fel.

Az akkumulátort magas hőmérsékleten (45°C -on) állandó feszültségen állandó elektromos árammal (1,45 A, 1 C) 4,2 V eléréséig töltöttük fel. A teljes feltöltési időtartam 3 óra volt. Ezután az akkumulátort 1,45 A (1 C) állandó erősségű áramot leadva 2,5 V végfeszültség eléréséig kisütöttük. Ezt a töltési - kisütési ciklust megismételtük.

Az akkumulátor kezdeti kisütési kapacitása lényegében megegyezett az 1. összehasonlító példa szerinti akkumulátoréval, ami elektrolit oldatként EC, PC és DEC 30:5:65 térfogatarányú elegyével készített 1 mólos LiPF_6 oldatot tartalmazott.

A töltési - kisütési ciklust 300-szor ismételtük meg. A 300. ismétlés után az akkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték (100 %) 84,4 %-a volt. Az akkumulátor alacsony hőmérsékleten való tárolási stabilitása is jó volt.

A 300 töltési - kisütési ciklusnak alávetett akkumulátort ezután túltöltésnek vettük alá úgy, hogy a teljesen feltöltött akkumulátort szobahőmérsékleten (20°C-on) állandó erősségű árammal (2,9 A, 2C) tovább töltöttük. Megállapítottuk, hogy az áram 212 perc elteltével megszakadt. Az akkumulátor legmagasabb felületi hőmérséklete az áram megszakadása után 67°C volt.

Az akkumulátor anyagait és az vizsgálatok eredményeit az 1. táblázatban közöljük.

2. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldatban a bifenil mennyiségét 0,5 tömeg %-ra módosítottuk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

3. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldatban a bifenil mennyiségét 1,3 tömeg %-ra módosítottuk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

4. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldatban bifenil helyett 0,9 tömeg % o-terfenilt használtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

5. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldatban terc-butil-benzol helyett 2,5 tömeg % terc-pentil-benzolt, bifenil helyett pedig 0,9 tömeg % 4-etil-bifenilt használtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

6. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldatban terc-alkil-benzol-vegyületként 2 tömeg % terc-butil-benzolt és 2 tömeg % terc-pentil-benzolt, bifenil-vegyületként pedig 0,5 tömeg % 4-metil-bifenilt használtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

1. összehasonlító példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz sem terc-alkil-benzol-vegyületet, sem bifenil-vegyületet nem adtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadá-

sáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

2. összehasonlító példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz 1,3 tömeg % bifenil-vegyületet adtunk, de terc-alkil-benzol-vegyületet nem adtunk be.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

3. összehasonlító példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz 4 tömeg % bifenil-vegyületet adtunk, de terc-alkil-benzol-vegyületet nem adtunk be.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

7. példa

Az 5. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az akkumulátor előállításakor a pozitív elektróda aktív anyagaként $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ -t használtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

4. összehasonlító példa

A 7. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz sem terc-alkil-benzol-vegyületet, sem bifenil-vegyületet nem adtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat és a mért telepjellemzőket az 1. táblázatban közöljük.

8. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldatban terc-butil-benzol helyett 3,0 tömeg % 4-fluor-terc-pentil-benzolt használtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

5. összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz 3,0 tömeg % toluolt és 0,5 tömeg % bifenilt adtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

6. összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz 3,0 tömeg % n-butil-benzolt és 0,5 tömeg % bifenilt adtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

7. összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz 3,0 tömeg % di-n-butil-ftalátot és 0,5 tömeg % bifenilt adtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

8. összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az elektrolit oldathoz 3,0 tömeg % 4-fluor-toluolt és 0,5 tömeg % bifenilt adtunk.

Az akkumulátor készítéséhez felhasznált anyagokat, a 300. töltési - kisütési ciklus után észlelt kisütési kapacitást (a kezdeti érték %-ában), az áram megszakadásáig eltelt időt és az áram megszakadása után észlelt legnagyobb felületi hőmérsékletet az 1. táblázatban közöljük.

1. táblázat

A példaszám	Az elektródák anyaga pozitív/negatív	Terc-alkil-benzol- és bifenil-vegyület (és mennyisége töm. %)	Elektrolit oldat és az oldószer összetétele, térf. %	Mért jellemzők Árammegszakadás időpontja, T_{max} , megtartott kapacitás
1.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	terc-butyl-benzol (2,5) bifenil (0,9)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	22 perc; 67°C; 84,4 %
2.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	terc-butyl-benzol (2,5) bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	24 perc; 69°C; 84,0 %
3.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	terc-butyl-benzol (2,5) bifenil (1,3)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	20 perc; 66°C; 82,7 %
4.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	terc-butyl-benzol (2,5) o-terfenil (0,9)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	22 perc; 67°C; 84,3 %

A példaszám	Az elektródák anyaga pozitív/negatív	Terc-alkil-benzol- és bifenil-vegyület (és mennyisége töm. %)	Elektrolit oldat és az oldószer összetétele, térf. %	Mért jellemzők Árammegszakadás időpontja, T_{max} , megtartott kapacitás
5.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	terc-pentil-benzol (2,5) 4-etil-bifenil (0,9)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	21 perc; 66°C; 82,3 %
6.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	terc-pentil-benzol (2) terc-butil-benzol (2) 4-metil-bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	21 perc; 66°C; 85,1 %
1.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	nincs	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	31 perc; hm. 82,8 %
2.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	bifenil (1,3)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	31 perc; hm. 78,3 %
3.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	bifenil (4)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	18 perc; 83°C 72,1 %
7.	komplex/mes terséges grafit	terc-pentil-benzol (2,5) 4-etil-bifenil (0,9)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	21 perc; 67°C; 82,5 %
4.öh.	komplex/mes terséges grafit	nincs	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	31 perc; hm. 80,4 %
8.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	4-fluor-terc-pentil-benzol (3) bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	23 perc; 68°C; 84,3 %
5.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	toluol (3) bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	31 perc; hm. 81,2 %
6.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	n-butil-benzol (3) bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	31 perc; hm. 80,1 %
7.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	di-n-butyl-ftalát (3) bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	31 perc; hm. 78,4 %
8.öh.	LiCoO ₂ /mes terséges grafit	4-fluor-toluol (3) bifenil (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	25 perc; hm. 79,8 %

Megjegyzések az 1. táblázathoz:

"komplex" = $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ összetételű oxid

$T_{\max}$ = legnagyobb hőmérséklet az áram megszakadása után

öh = összehasonlító példa

hm = hőmérséklet-megfutás

"megtartott kapacitás" = a 300 töltési - kisütési ciklus után mért kisütési kapacitás a kezdeti kisütési kapacitás %-ában.

Az 1-8. példában a túltöltés körülményei között kellő mennyiségű kobalt vagy nikkelt rakódott le a negatív elektródán, Ebből és az 1. táblázat adataiból is megállapítható, hogy a találmány szerinti akkumulátorok ciklusjellemzőik és túltöltésállóságuk szempontjából egyaránt felülmúlják az összehasonlító példák szerinti (a technika állását szemléltető) akkumulátorokat.

11. példa

Az elektrolit oldat előállítása:

A komponensek összekeverésével EC-t, PC-t és DEC-t 30:5:65 térfogatarányban tartalmazó nemvizes elegyet állítottunk elő, amiben LiPF_6 -ot oldva 1 mólos elektrolit oldatot készítettünk. Az elektrolit oldathoz 2,0 tömeg % terc-pentil-benzolt adtunk.

A lítium akkumulátor előállítása és telepjellemzőinek mérése:

80 tömeg % LiCoO_2 -ot (a pozitív elektróda aktív anyaga) 10 tömeg % acetilénkorommal (elektromosan vezető anyag) és 10 tömeg % poli(vinilidén-fluorid)-dal (köötőanyag) kevertünk össze. A keverékhez 1-metil-2-pirrolidont adtunk. A kapott szuszpenziót alumínium fóliára vittük fel, a bevont fóliát megszáritottuk, majd préseltük. Így kaptuk a pozitív elektródát.

90 tömeg % mesterséges grafitot (a negatív elektróda aktív anyaga) 10 tömeg % poli(vinilidén-fluorid)-dal (köötőanyag) kevertünk össze. A keverékhez 1-metil-2-pirrolidont adtunk. A kapott szuszpenziót rézfóliára vittük fel, a bevont fóliát megszáritottuk, majd préseltük. Így kaptuk a negatív elektródát.



A felsorolt anyagokat és egy mikroporózus polipropilén film szeparátort gombakkumulátor-házba helyezve 20 mm átmérőjű, 3,2 mm vastag gombakkumulátort készítettünk.

Az akkumulátort szobahőmérsékleten (20°C-on) állandó feszültségen állandó elektromos árammal (0,8 mA) 4,2 V eléréséig töltöttük fel. A teljes feltöltési időtartam 5 óra volt. Ezután az akkumulátort 0,8 mA állandó erősségű áramot leadva 2,7 V végfeszültség eléréséig kisütöttük. Ezt a töltési - kisütési ciklust megismételtük.

Az akkumulátor kezdeti kisütési kapacitása lényegében megegyezett a 11. összehasonlító példa szerinti akkumulátoréval, ami elektrolit oldatként EC, PC és DEC 30:5:65 térfogatarányú elegyével készített 1 mólos LiPF_6 oldatot tartalmazott.

A töltési - kisütési ciklust 50-szer ismételtük meg. Az 50. ismétlés után az akkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték (100 %) 92,8 %-a volt. Az akkumulátor alacsony hőmérsékleten való tárolási stabilitása is jó volt..

Az akkumulátor anyagait és a vizsgálatok eredményeit a 2. táblázatban közöljük.

12. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldatban a terc-pentil-benzol mennyiségét 5,0 tömeg %-ra módosítottuk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 91,5 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

13. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldatban a terc-pentil-benzol mennyiségét 0,5 tömeg %-ra módosítottuk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 90,3 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

11. összehasonlító példa

A komponensek összekeverésével EC-t, PC-t és DEC-t 30:5:65 térfogatarányban tartalmazó nemvizes elegyet állítottunk elő, amiben LiPF_6 -ot oldva 1 mólos elektrolit oldatot készítettünk. Az elektrolit oldathoz nem adtunk tercier alkil-benzol-vegyületet.

A 11. példában leírtak szerint gombakkumulátort készítettünk, azzal a különbséggel, hogy a fenti összetételű nemvizes elektrolit oldatot használtuk. Ezt az akkumulátort vetettük alá a korábban ismertetett vizsgálatnak.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 82,6 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

14. példa

A komponensek összekeverésével EC-t, PC-t és DEC-t 30:5:65 térfogatarányban tartalmazó nemvizes elegyet állítottunk elő, amiben LiPF_6 -ot oldva 1 mólos elektrolit oldatot készítettünk. Az így kapott nemvizes elektrolit oldathoz 2,0 tömeg % terc-pentil-toluolt adtunk.

A 11. példában leírtak szerint gombakkumulátort készítettünk, azzal a különbséggel, hogy a fenti összetételű nemvizes elektrolit oldatot használtuk. Ezt az akkumulátort vetettük alá a korábban ismertetett vizsgálatnak.

A gombakkumulátor kezdeti kisütési kapacitása lényegében megegyezett a 11. összehasonlító példa szerinti akkumulátoréval, amelyben az elektrolit-oldat nem tartalmazott tercier alkil-benzol-vegyületet.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték (100 %) 92,1 %-a volt. Az akkumulátor alacsony hőmérsékleten jó tárolásállósággal rendelkezett.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

15. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldathoz 2,0 tömeg % (1,1-dietil-propil)-benzoltadtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 91,9 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

16. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldat oldószereként EC, PC, DEC és DMC 30/5/30/5 térfogatarányú elegyét használtuk, a negatív elektróda előállítására pedig mesterséges grafit helyett természetes grafitot használtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 92,8 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

17. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldat oldószereként EC, PC, MEC és DMC 30/5/50/15 térfogatarányú elegyét használtuk, és a pozitív elektróda aktív anyagaként LiCoO_2 helyett $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ -t használtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 91,1 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

18. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldat oldószereként EC, PC, DEC és DMC 30/5/30/35 térfogatarányú elegyét használtuk, és a pozitív elektróda aktív anyagaként LiCoO_2 helyett LiMn_2O_4 -t használtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 92,6 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

19. példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldathoz adalékanyagként 3,0 tömeg % 4-fluor-terc-pentil-benzolt adtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 92,7 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

12. összehasonlító példa

A 11. példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvízes elektrolit oldathoz adalékanyagként 3,0 tömeg % toluolt adtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 92,7 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

13. összehasonlító példa

A 11. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvizes elektrolit oldathoz adalékanyagként 3,0 tömeg % n-butil-benzolt adtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 79,7 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

14. összehasonlító példa

A 11. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvizes elektrolit oldathoz adalékanyagként 3,0 tömeg % di-n-butil-ftalátot adtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 78,1 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

15. összehasonlító példa

A 11. összehasonlító példában leírtak szerint jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a nemvizes elektrolit oldathoz adalékanyagként 3,0 tömeg % 4-fluor toluolt adtunk.

Az 50. töltési - kisütési ciklus után a gombakkumulátor kisütési kapacitása a kezdeti érték 80,6 %-a volt.

Az akkumulátor anyagait és az akkumulátor teljesítményjellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

A példaszám	Az elektródák anyaga pozitív/negatív	Adalékanyag és mennyisége, tömeg %)	Elektrolit oldat és az oldószer összetétele, térf. %	Kezdeti kisütési kapacitás (rel.ért.) és megtartott kapacitás, %
11.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	terc-pentil-benzol (2,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,03; 92,8 %
12.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	terc-pentil-benzol (5,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,02; 91,5 %
13.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	terc-pentil-benzol (0,5)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,01; 90,3 %
11. öh.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	nincs	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,00; 82,6 %
14.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	1-metil-4-terc-pen- til-benzol (2,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,02; 92,1 %
15.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	(1,1-dietil-propil)- benzol (2,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,02; 91,9 %
16.	LiCoO ₂ /ter- mészetes grafit	terc-pentil-benzol (2,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC/DMC 30/5/30/35	1,02; 92,8 %
17.	komplex/mes- terséges grafit	terc-pentil-benzol (2,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/MEC/DMC 30/5/50/15	1,15; 91,1 %
18.	LiMn ₂ O ₄ /mes- terséges grafit	terc-pentil-benzol (2,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC/DMC 30/5/30/35	0,99; 92,6 %
19.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	4-fluor-terc-pentil- benzol (3,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	1,02; 92,7 %
12. öh.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	toluol (3,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	0,98; 81,3 %
13. öh.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	n-butyl-benzol (3,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	0,97; 79,7 %

A péld száma	Az elektródák anyaga pozitív/negatív	Adalékanyag és mennyisége, tö- meg (%)	Elektrolit oldat és az oldószer ösz- szetésele, térf. %	Kezdeti kisütési kapa- citás (rel.ért.) és meg- tartott kapacitás, %
14. öh.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	di-n-butyl-ftalát (3,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	0,97; 78,1 %
15. öh.	LiCoO ₂ /mes- terséges grafit	4-fluor-toluol (3,0)	1 M LiPF ₆ EC/PC/DEC 30/5/65	0,98; 80,6 %

Megjegyzések a 2. táblázathoz:

öh = összehasonlító példa

rel.ért. = a 11. összehasonlító példához viszonyított adat

komplex = LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂

Miként az adatokból megállapítható, a találmány szerint túltöltési körülmények között is nagy biztonsággal használható, kitűnő telepjellemzőkkel (ezen belül igen jó ciklusjellemzőkkel, elektromos kapacitással és tárolásállósággal) rendelkező lítium akkumulátorok alakíthatók ki.

Szabadalmi igénypontok

1. Nemvizes elektrolit oldat lítium akkumulátorokhoz, ami nemvizes oldószert és elektrolitot tartalmaz, azzal *jellemezve*, hogy 0,1-10 tömeg % tercier alkil-benzol-vegyületet és 0,1-1,5 tömeg % bifenil-vegyületet is tartalmaz.
2. Az 1. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy tercier alkil-benzol-vegyületként $(R^1)(R^2)(R^3)C-\varphi^1$ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R^1 , R^2 és R^3 azonos vagy eltérő 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és φ^1 a gyűrűn adott esetben 1-5 szubsztituenst hordozó benzolgyűrűt képvisel.
3. A 2. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy a benzolgyűrűn további szubsztituenst nem hordozó tercier alkil-benzol-vegyületet tartalmaz.
4. A 2. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy tercier alkil-benzol-vegyületként terc-butil-benzolt tartalmaz.
5. A 2. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy tercier alkil-benzol-vegyületként terc-pentil-benzolt tartalmaz.
6. A 2. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy a benzolgyűrűn 1-5 szénhidrogén-csoporttal és/vagy halogénatommal szubsztituált tercier alkil-benzol-vegyületet tartalmaz.
7. Az 1. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy bifenil-vegyületként $\varphi^2-\varphi^3$ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben φ^2 és φ^3 azonos vagy eltérő, a gyűrűn adott esetben 1-5 szubsztituenst hordozó benzolgyűrűt képvisel.
8. A 7. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy bifenil-vegyületként bifenilt, o-terfenilt, m-terfenilt, p-terfenilt, 4-metil-bifenilt, 4-etil-bifenilt vagy 4-terc-butil-bifenilt tartalmaz.
9. Az 1. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy olyan bifenil-vegyületet tartalmaz, amelynek oxidációs potenciálja 4,5 V vagy annál kisebb.
10. Az 1. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy nemvizes oldószerként etilén-karbonátot, propilén-karbonátot, butilén-karbonátot, vinilén-karbo-

nátot, γ -butirolaktont, dimetil-karbonátot, metil-etil-karbonátot, dietil-karbonátot, tetrahidrofuránt, 2-metil-tetrahidrofuránt, 1,4-dioxánt, 1,2-dimetoxi-etánt, 1,2-dietoxi-etánt, 1,2-dibutoxi-etánt, acetonitrilt, metil-propionátot, metil-pivalátot, oktil-pivalátot vagy dimetil-formamidot vagy ezek tetszőleges összetételű elegyét tartalmazza.

11. Nemvizes elektrolit oldat lítium akkumulátorokhoz, ami nemvizes oldószert és elektrolitot tartalmaz, azzal *jellemezve*, hogy 5-13 szénatomos tercier alkilcsoportot tartalmazó tercier alkil-benzol-vegyületet is tartalmaz 0,1-20 tömeg % mennyiségben.

12. A 11. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy tercier alkil-benzol-vegyületként terc-pentil-benzolt tartalmaz.

13. A 11. igénypont szerinti elektrolit oldat, azzal *jellemezve*, hogy nemvizes oldószerként etilén-karbonátot, propilén-karbonátot, butilén-karbonátot, vinilén-karbonátot, γ -butirolaktont, dimetil-karbonátot, metil-etil-karbonátot, dietil-karbonátot, tetrahidrofuránt, 2-metil-tetrahidrofuránt, 1,4-dioxánt, 1,2-dimetoxi-etánt, 1,2-dietoxi-etánt, 1,2-dibutoxi-etánt, acetonitrilt, metil-propionátot, metil-pivalátot, oktil-pivalátot vagy dimetil-formamidot vagy ezek tetszőleges összetételű elegyét tartalmazza.

14. Lítium akkumulátor, ami lítium és kobalt, nikkel vagy mangán összetett oxidjából kialakított pozitív elektródát, fém lítiumból, lítium ötvözetből vagy lítium beágyazására és kibocsátására képes anyagból kialakított negatív elektródát, és az 1. igénypont szerinti nemvizes elektrolit oldatot tartalmaz.

15. Lítium akkumulátor, ami lítium és kobalt, nikkel vagy mangán összetett oxidjából kialakított pozitív elektródát, fém lítiumból, lítium ötvözetből vagy lítium beágyazására és kibocsátására képes anyagból kialakított negatív elektródát, és a 11. igénypont szerinti nemvizes elektrolit oldatot tartalmaz.

A bejelentő helyett

a meghatalmazott:

Dr. Jánosné Gy. J. J. J.
ügyvéd
1098 Budapest, Rónay utca 24.
Tel.: 215-4146 Fax: 215-4146

Dr. Jánosné Gy. J. J.
J. J. J.