



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116802853 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202280012071.6

(22) 申请日 2022.01.26

(30) 优先权数据

21154259.2 2021.01.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/051762 2022.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/162008 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 M·博克 J·蒂梅尔

(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 4/62 (2006.01)

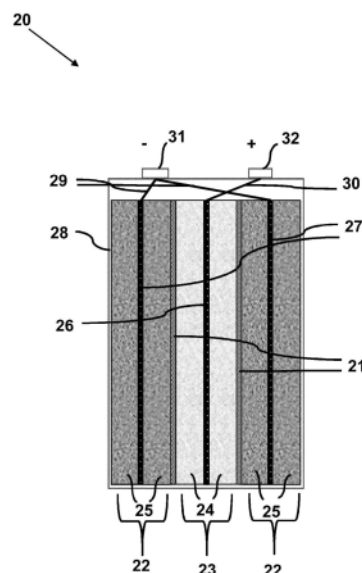
权利要求书4页 说明书24页 附图11页

(54) 发明名称

可再充电电池电芯

(57) 摘要

本发明涉及可再充电电池电芯(20、40、101),其包含活性金属、至少一个具有平面集流元件(26)的正电极(23、44)、至少一个具有平面集流元件(27)的负电极(22、45)、外壳(28)和基于SO₂的电解质,该电解质包含第一导电盐,其中该正电极(23、44)和/或负电极(22、45)包含至少一种由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成的第一粘合剂以及至少一种选自羧甲基纤维素的第二粘合剂。



1. 可再充电电池电芯 (20、40、101), 其包含活性金属、至少一个具有平面集流元件 (26) 的正电极 (23、44)、至少一个具有平面集流元件 (27) 的负电极 (22、45)、外壳 (28) 和基于 SO_2 的电解质, 该电解质包含第一导电盐,

其中该正电极 (23、44) 和/或负电极 (22、45) 包含至少一种由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成的第一粘合剂以及至少一种选自羧甲基纤维素的第二粘合剂。

2. 根据权利要求1所述的可再充电电池电芯 (20、40、101),

其中正电极 (23、44) 和/或负电极 (22、45) 包含至少一种不同于第一粘合剂和第二粘合剂的其它粘合剂, 其中该其它粘合剂优选是

- 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, 或

- 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。

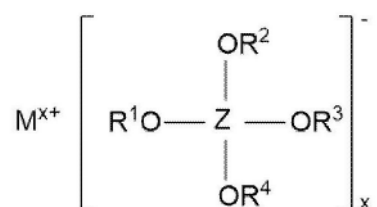
3. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯 (20、40、101),

其中正电极 (23、44) 或负电极 (22、45) 中的所有粘合剂的浓度优选为最多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%, 更优选最多2重量%, 更优选最多1重量%, 特别优选最多0.5重量%, 基于正电极 (23、44) 或负电极 (22、45) 的总重量计。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯 (20、40、101), 其中所述第一导电盐选自

- 碱金属化合物, 特别是锂化合物, 其选自铝酸盐, 特别是四卤代铝酸锂, 卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐; 和

- 具有式(I)的导电盐



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 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 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。

5. 根据权利要求4所述的可再充电电池电芯 (20、40、101),

其中第一导电盐的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自

- C_1 - 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;

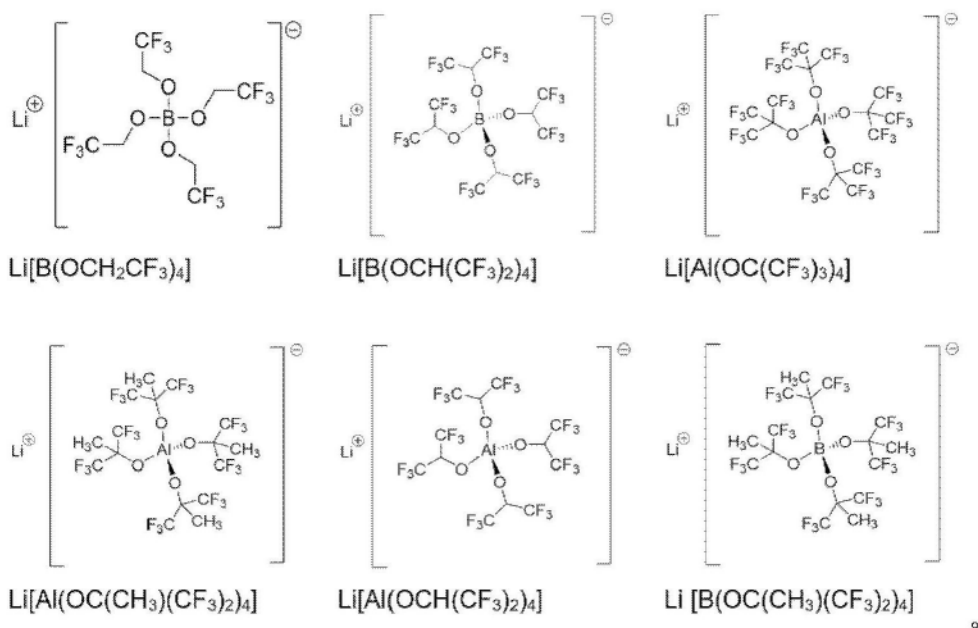
- C_2 - C_6 烯基; 优选 C_2 - C_4 烯基; 特别优选的烯基选自乙烯基和丙烯基;

- C₂-C₆炔基;优选C₂-C₄炔基;
- C₃-C₆环烷基;
- 苯基;和
- C₅-C₇杂芳基。

6. 根据权利要求4和5所述的可再充电电池电芯(20、40、101), 其中第一导电盐的取代基R¹、R²、R³和R⁴的至少一个被至少一个氟原子和/或至少一个化学基团取代, 其中该化学基团选自C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基、C₂-C₄-炔基、苯基和苄基。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101), 其中第一导电盐的取代基R¹、R²、R³和R⁴的至少一个为CF₃-基团或OSO₂CF₃-基团。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101), 其中所述第一导电盐选自:



9. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101), 其中所述电解质含有至少一种不同于第一导电盐的第二导电盐。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101), 其中电解质含有至少一种添加剂。

11. 根据权利要求10所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中电解质的添加剂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°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. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中电解质具有以下组成

- (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. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中第一导电盐的摩尔浓度为0.01mol/l至10mol/l,优选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. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40),

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. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中可再充电电池电芯(20、40、101)具有至少4.0伏,更优选至少4.4伏,更优选至少4.8伏,更优选至少5.2伏,更优选至少5.6伏,特别优选至少6.0伏的电芯电压。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

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. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中正电极(23、44)包含至少一种化合物作为活性材料(24),该化合物优选具有组成 $A_xM'_yM''_zO_a$,其中

- A为至少一种选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属或铝的金属;
- 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彼此独立地为大于0的数;
- z为大于或等于0的数;和
- a为大于0的数。

18. 根据权利要求17所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中该化合物的组成为Li_xNi_{y1}Mn_{y2}Co_zO_a,其中x、y1和y2彼此独立地为大于0的数,z为大于或等于0的数且a为大于0的数。

19. 根据权利要求17所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中化合物的组成为 $A_xM'_yM''^1_{z1}M''^2_{z2}O_4$,其中M''¹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;M''²为磷;z为大于或等于0的数;和z2的值为1。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中正电极(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。

21.根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40),

其中正电极(23、44)含有至少一种具有尖晶石、层状氧化物、转换化合物或聚阴离子化合物的化学结构的金属化合物。

22.根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其中负电极(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。

23.根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(20、40、101),

其包括至少一个负电极(22、45)和至少一个正电极(23、44),它们以交替堆叠或卷绕的方式布置在外壳(28)中,其中正电极(23、44)和负电极(22、45)优选分别通过至少一个隔膜(21、13)彼此电隔离。

可再充电电池电芯

[0001] 本发明涉及具有基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯。

[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,活性材料的离子在锂离子电芯运行期间可以嵌入到其中和从中脱嵌。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。在锂离子电芯充电时,活性金属的离子从正电极中脱嵌,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,而是仅含有该导电盐。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(LiPF_6)。例如,溶剂混合物可以包含碳酸亚乙酯。组成为EC:EMC3:7中的1M LiPF_6 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。

[0007] 除了现有技术中经常用作导电盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)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 4 306858 B2(以下称为[V1])描述了四烷氧基或四芳氧基硼酸盐形式的导电盐,其可以被氟化或部分氟化。JP 2001 143750 A(以下简称[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。

[0008] 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。

[0009] 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。为了避免此类安全风险,必须采取额外措施。这些措施尤其包括对有机锂离子电芯充电和放电过程的非常精确的控制以及优化的电池构造。此外,有机锂离子电芯包含在不希望的温度升高时熔化并在此使有机锂离子电芯可以充满熔化塑料的组件。因此避免温度进一步不受控升高。然而,这些措施导致制造有机锂离子电芯的生产成本增加以及导致体积和重量增加。此外,这些措施降低了有机锂离子电芯的能量密度。

[0010] 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”在本发明中应理解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。

[0011] 对于包含有机电解质溶液的锂离子电芯和包含基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯两者而言,用于正电极和负电极的粘合剂的选择很重要。粘合剂应改进这些电极的机械和化学稳定性。负电极上覆盖层的形成以及因此在第一次循环中的覆盖层容量应尽可能低,并且电池电芯的使用寿命应增加。这种粘合剂必须相对于所用的电解质而言稳定,经长的时间段保持其稳定性,即使在充电和放电循环期间在活性金属可能发生故障时,在锂电芯的情况下即锂以金属形式沉积并与粘合剂接触时也是如此。如果粘合剂与金属发生反应,这导致电极的机械结构不稳定。电极中的粘合剂会影响电极表面的可润湿性。如果可润湿性受损,则导致可再充电电池电芯内出现高电阻。这导致可再充电电池电芯的运行出现问题。选择粘合剂时的一个重要方面是集流元件的形状。集流元件可以被设计为平面的,例如薄金属板或薄金属膜的形式,或三维的多孔金属结构的形式,例如金属泡沫的形式。三维多孔金属结构是如此多孔的,以使得电极的活性材料可以并入到金属结构的孔隙中。在平面集流元件的情况下,将活性材料施加到平面集流元件的正面和/或背面的表面上。根据集流元件的形状,对粘合剂有不同的要求,例如与集流元件的粘附必须足够。在选择粘合剂及其在电极内的质量比例时,通常必须在一方面机械稳定和另一方面改进电极的电化学性能之间找到折衷。

[0012] 例如,文章(以下称为[V3])的作者报道:

[0013] “Effects of Styrene-Butadiene Rubber/Carboxymethylcellulose (SBR/CMC) and Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Binders on Low Temperature Lithium Ion Batteries”

[0014] Jui-Pin Yen, Chia-Chin Chang, Yu-Run Lin, Sen-Thann Shen and Jin-Long Honga

[0015] Journal of The Electrochemical Society, 160(10)A1811-A1818(2013)

[0016] 研究在碳酸亚乙酯 (EC) /碳酸二乙酯 (DEC) ($v/v=1:1$) 中包含 LiPF_6 作为导电盐 (1M) 的有机电解质溶液中具有粘合剂 SBR/CMC 或 PVDF 的石墨基阳极。他们得出的结论是, 与包含 SBR/CMC 粘合剂混合物的电极相比, 包含 PVDF 粘合剂的电极具有更低的电阻、更好的放电速率和更好的循环稳定性。

[0017] US 2015/0093632 A1 (以下称为[V4]) 公开了组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ 的基于 SO_2 的电解质。该电解质优选包含四卤代铝酸锂, 特别优选四氯铝酸锂 (LiAlCl_4) 作为导电盐。正电极和负电极异常厚, 并包括具有三维多孔金属结构的集流元件。为了提高起始容量和改进负电极和正电极的机械和化学稳定性, 建议使用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A, 例如聚丙烯酸锂 (LiPAA), 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B、或粘合剂A和B的混合物。

[0018] WO 2020/221564 (以下称为[V5]) 也公开了尤其包含 LiAlCl_4 作为导电盐的基于 SO_2 的电解质以及正电极的硫掺杂活性材料的组合。氟化粘合剂, 例如偏二氟乙烯 (THV) 或聚偏二氟乙烯 (PVDF), 或聚丙烯酸盐, 例如聚丙烯酸锂 (LiPAA) 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被建议用作负电极和正电极的粘合剂, 所述负电极和正电极优选包括具有三维多孔金属结构的集流元件。由共轭羧酸的碱金属盐制成的聚合物已被证明对负电极特别有利。THV 和 PVDF 已被证明对正电极特别有利。

[0019] 尤其在这些基于 SO_2 的电解质的情况下出现的缺点是, 在存在残留量水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, 在制造包含基于 SO_2 的电解质的此类可再充电电池电芯时, 必须注意使电解质和电芯组件中包含的残留水含量最少化。

[0020] 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池的导电盐不溶于 SO_2 。

[0021] 表1: 各种导电盐在 SO_2 中的溶解度

[0022]

导电盐	SO_2 中的溶解度/mol/L	导电盐	SO_2 中的溶解度/mol/L
LiF	$2.1 \cdot 10^{-3}$	LiPF_6	$1.5 \cdot 10^{-2}$
LiBr	$4.9 \cdot 10^{-3}$	LiSbF_6	$2.8 \cdot 10^{-4}$
Li_2SO_4	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Li_3PO_4	-	LiBO_2	$2.6 \cdot 10^{-4}$
Li_3AlF_6	$2.3 \cdot 10^{-3}$	LiAlO_2	$4.3 \cdot 10^{-4}$
$\text{U}(\text{BF}_4)_3$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	LiCF_3SO_3	$6.3 \cdot 10^{-4}$
LiAsF_6	$1.4 \cdot 10^{-3}$		

[0023] 测量表明,SO₂是许多导电盐,如氟化锂(LiF)、溴化锂(LiBr)、硫酸锂(Li₂SO₄)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟铝酸三锂(Li₃AlF₆)、六氟锑酸锂(LiSbF₆)、二氟(草酸)硼酸锂(LiBF₂C₂O₄)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、偏硼酸锂(LiBO₂)、铝酸锂(LiAlO₂)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)和氯磺酸锂(LiSO₃Cl)的不良溶剂。这些导电盐在SO₂中的溶解度为约10⁻²-10⁻⁴mol/L(见表1)。在这些低的盐浓度的情况下,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。

[0024] 为了进一步改进包含基于SO₂的电解质的可再充电电池电芯的可能用途和性能,本发明的目的在于提供具有基于SO₂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

[0025] -具有包含惰性粘合剂的电极,该粘合剂不会与基于SO₂的电解质发生反应,即使在较高的充电电位下也稳定,不加速电解质氧化分解并且不损害形成覆盖层的反应;

[0026] -具有粘合剂,其可以用于制造具有良好机械稳定性的电极;

[0027] -具有粘合剂,其可以与电极的活性材料一起均匀地分布或施加到各自电极的集流元件上并使活性材料能够良好地电连接到各自电极的集流元件上;

[0028] -具有电极被电解质的良好可润湿性;

[0029] -具有尽可能低的价格和高的可用性,特别是对于大型电池或具有广泛分布的电池的情况下;

[0030] -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;

[0031] -负电极上具有稳定的覆盖层,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;

[0032] -包含基于SO₂的电解质,其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;

[0033] -包含基于SO₂的电解质,其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;

[0034] -对诸如电、机械或热之类的不同滥用具有稳健性;

[0035] -具有改进的电性能数据,尤其是高能量密度;

[0036] -具有改进的过充能力和深度放电能力和较低的自放电;和

[0037] -表现出延长的使用寿命,特别是大量可用的充电和放电循环。

[0038] 这种可再充电电池电芯尤其应该还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。

[0039] 所述目的通过具有权利要求1的特征的可再充电电池电芯实现。权利要求2至23描述了根据本发明的可再充电电池电芯的有利扩展方案。

[0040] 根据本发明的可再充电电池电芯包含活性金属、至少一个具有平面集流元件的正电极、至少一个具有平面集流元件的负电极、外壳和包含第一导电盐的基于SO₂的电解质。正电极和/或负电极包含至少一种第一粘合剂和至少一种第二粘合剂。第一粘合剂由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成。第二粘合剂选自羧甲基纤维素。

[0041] 在开发根据本发明的电池电芯中,申请人面临着许多与使用基于SO₂的电解质和

使用平面集流元件相关的困难问题。为了将活性材料与各自的粘合剂或粘合剂组合一起尽可能均匀地分布在平面集流元件上,必须可以与溶剂一起产生各组分的均匀混合物。这种均匀的混合物必须易于施加到平面集流元件上。如果不满足这些条件,则在制造机械稳定的电极时出现相当大的问题。在根据本发明的可再充电电池电芯的情况下,这些问题得到解决,因为可以由第一粘合剂和第二粘合剂与活性材料一起产生均匀混合物,并且可以容易地将这种均匀混合物施加到各自电极的平面集流元件上。特别地,苯乙烯-丁二烯橡胶(英文:styrene-butadiene rubber;缩写:SBR)可以用作第一粘合剂。在第二粘合剂的情况下,特别使用羧甲基纤维素(缩写:CMC)。

[0042] 在本发明的上下文中,术语“集流元件”是指电子传导性元件,其用于实现各自电极的活性材料与外部电路的所需电子传导连接。为此,集流元件与参与电极的电极反应的活性材料电子接触。该集流元件以平面形式,即以几乎二维的实施方案的形式存在。

[0043] 在根据本发明的可再充电电池电芯中使用的基于 SO_2 的电解质不仅含有低浓度的 SO_2 作为添加剂,而且以至少部分、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 SO_2 形成液态溶剂合物络合物, SO_2 被结合在其中。在这种情况下,与纯 SO_2 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导电盐。

[0044] 包含这种电解质的可再充电电池电芯的优点在于,其中包含的第一导电盐具有高氧化稳定性,因此在较高的电芯电压下基本不显示出分解。该电解质对氧化稳定,优选至少高达4.0伏的上限电位,更优选至少高达4.2伏的上限电位,更优选至少高达4.4伏的上限电位,更优选至少高达4.6伏的上限电位,更优选至少高达4.8伏的上限电位,最优选至少高达5.0伏的上限电位。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,即充电终止电压和放电终止电压之间的范围内,仅出现少的电解质分解或甚至完全没有电解质分解。由此,根据本发明的可再充电电池电芯可以具有至少4.0伏,更优选至少4.4伏,更优选至少4.8伏,更优选至少5.2伏,更优选至少5.6伏,特别优选至少6.0伏的充电终止电压。包含这种电解质的可再充电电池电芯的使用寿命明显长于包含现有技术中已知的电解质的可再充电电池电芯。

[0045] 此外,具有这种电解质的可再充电电池电芯还耐低温。在例如 -40°C 的温度下,充电容量的61%仍可放电。电解质在低温下的导电性足以运行电池电芯。

[0046] 正电极

[0047] 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:

[0048] 根据本发明的可再充电电池电芯的第一有利扩展方案规定,正电极可充电至少至4.0伏的上限电位,优选至4.4伏的电位,更优选至少4.8伏的电位,更优选至少至5.2伏的电位,更优选至少至5.6伏的电位,特别优选至少至6.0伏的电位。

[0049] 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,正电极包含至少一种活性材料。其可以存储活性金属的离子并在电池电芯的运行期间释放和再次接收活性金属

的离子。在此重要的是,活性材料与平面集流元件的良好电连接不受正电极的粘合剂的损害。通过使用第一和第二粘合剂,实现活性材料与正电极的平面集流元件的良好电连接,这也在运行期间在电池内得以保持。

[0050] 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,正电极包含至少一种嵌入化合物。在本发明的上下文中,术语“嵌入化合物”应理解为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。

[0051] 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,正电极包含至少一种转换化合物作为活性材料。在本发明的上下文中,术语“转换化合物”应理解为是指在电化学活性期间形成其它材料;即在电池电芯的充电和放电期间化学键断裂并重新连接的材料。在接收或释放活性金属的离子期间,转换化合物的基质中会发生结构变化。

[0052] 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,活性材料具有组成 $A_x M'_y M''_z O_a$ 。在这个组成 $A_x M'_y M''_z O_a$ 中,

[0053] -A是至少一种选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属或铝的金属,

[0054] -M'是至少一种选自元素Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn的金属;

[0055] -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;

[0056] -x和y彼此独立地是大于0的数;

[0057] -z是大于或等于0的数;和

[0058] -a是大于0的数。

[0059] A优选是金属锂,即该化合物可以具有组成 $Li_x M'_y M''_z O_a$ 。

[0060] 这一组成 $A_x M'_y M''_z O_a$ 中的指数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。其中M'包括两种金属的化合物的实例是组成为 $Li_x Ni_{y_1} Mn_{y_2} Co_z O_2$ 的锂镍锰钴氧化物,其中M'¹=Ni, M'²=Mn且M''=Co。其中z=0,即不具有其它金属或元素M''的化合物的实例是氧化钴锂 $Li_x Co_y O_a$ 。例如,如果M''包括两种元素,一方面是金属M''¹且另一方面是磷作为M''²,则以下适用于指数z: $z = z_1 + z_2$, 其中z₁和z₂代表金属M''¹和磷(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。其中A包含锂,M'包含金属M'¹和磷作为M''²的化合物的实例是锂铁锰磷酸盐 $Li_x Fe_y Mn_{z_1} P_{z_2} O_4$, 其中A=Li, M'=Fe, M''¹=Mn且M''²=P且z₂=1。在另一种组成中,M''可以包括两种非金属,例如氟作为M''¹和硫作为M''²。这种化合物的实例是锂铁氟硫酸盐 $Li_x Fe_y F_{z_1} S_{z_2} O_4$, 其中A=Li, M'=Fe, M''¹=F和M''²=P。

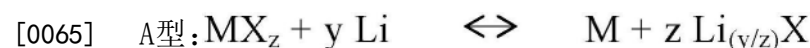
[0061] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,M'由金属镍和锰组成并且M''是钴。其在此可以是式 $Li_x Ni_{y_1} Mn_{y_2} Co_z O_2$ (NMC) 的组成,即具有层状氧化物结构的锂镍锰钴氧化物。这些锂镍锰钴氧化物活性材料的实例是 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC111)、 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (NMC622) 和 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811)。锂镍锰钴氧化物的其它化合物可具有组成 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}P_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.25}Co_{0.25}O_2$ 、 $LiNi_{0.52}Mn_{0.32}Co_{0.16}O_2$ 、 $LiNi_{0.55}Mn_{0.30}Co_{0.15}O_2$ 、 $LiNi_{0.58}Mn_{0.14}Co_{0.28}O_2$ 、 $LiNi_{0.64}Mn_{0.18}Co_{0.18}O_2$ 、 $LiNi_{0.65}Mn_{0.27}Co_{0.08}O_2$ 、

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.72}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_2$ 或其组合。使用这些化合物,可以制造电芯电压超过4.6伏的可再充电电池的正电极。

[0062] 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,活性材料是富含锂和锰的金属氧化物(英语:Lithium-and Manganese-Rich Oxide Material)。该金属氧化物可具有组成 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 。因此, M' 在上述式 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 中表示金属锰(Mn)。指数x在此大于或等于1,指数y大于指数z或大于指数 $z_1+z_2+z_3$ 等之和。例如,如果 M'' 包括指数 z_1 和 z_2 的两种金属 M''^1 和 M''^2 (例如 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$,其中 $\text{M}''^1=\text{Ni}$, $z_1=0.175$ 且 $\text{M}''^2=\text{Co}$, $z_2=0.1$),则以下适用于指数y: $y>z_1+z_2$,指数z大于或等于0且指数a大于0。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。富含锂和锰的金属氧化物也可用式 $m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{LiM}'\text{O}_2$ 描述,其中 $0<m<1$ 。这种化合物的实例是 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

[0063] 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,该组成具有式 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ 。这些化合物是尖晶石结构。例如,A可以是锂, M' 是钴并且 M'' 是锰。在这种情况下,活性材料是锂钴锰氧化物(LiCoMnO_4)。 LiCoMnO_4 可用于制造电芯电压超过4.6伏的可再充电电池电芯的正电极。该 LiCoMnO_4 优选不含 Mn^{3+} 。在另一个实例中, M' 可以是镍并且 M'' 是锰。在这种情况下,活性材料是锂镍锰氧化物(LiNiMnO_4)。两种金属 M' 和 M'' 的摩尔比例可以变化。例如,锂镍锰氧化物可以具有组成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0064] 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,正电极包含至少一种活性材料作为活性材料,其是转换化合物。转换化合物在接收活性金属,例如锂或钠期间发生固体氧化还原反应,其中材料的晶体结构发生变化。这随着化学键的断裂和重组而发生。转换化合物的完全可逆反应可以例如如下:



[0067] 转换化合物的实例是 FeF_2 、 FeF_3 、 CoF_2 、 CuF_2 、 NiF_2 、 BiF_3 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 AgCl 、 LiCl 、 S 、 Li_2S 、 Se 、 Li_2Se 、 Te 、 I 和 LiI 。

[0068] 在另一个有利扩展方案中,该化合物具有组成 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_{z_1}\text{M}''_{z_2}\text{O}_4$,其中 M'' 是磷且 z_2 的值是1。组成为 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_{z_1}\text{M}''_{z_2}\text{O}_4$ 的化合物是所谓的锂金属磷酸盐。特别地,该化合物的组成为 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{z_1}\text{P}_{z_2}\text{O}_4$ 。锂金属磷酸盐的实例是磷酸铁锂(LiFePO_4)或锂铁锰磷酸盐($\text{Li}(\text{Fe}_y\text{Mn}_{z_1})\text{PO}_4$)。锂铁锰磷酸盐的实例是组成为 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{PO}_4$ 的磷酸盐。锂铁锰磷酸盐的实例是组成为 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{PO}_4$ 的磷酸盐。其它组成的锂金属磷酸盐也可用于根据本发明的电池电芯。

[0069] 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。

[0070] 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,正电极包含至少一种金属化合物,其具有尖晶石、层状氧化物、转换化合物或聚阴离子化合物的化学结构。

[0071] 在本发明的范围内的是,正电极包含至少一种所述化合物或这些化合物的组合作为活性材料。这些化合物的组合应理解为是指包含至少两种所述材料的正电极。

[0072] 根据本发明的电池电芯包括具有平面集流元件的正电极。这意味着除了活性材料之外,正电极还包括集流元件。该集流元件用于实现正电极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电极反应的活性材料接触。该平面集流元件优选为薄金属板或薄金属膜。薄金属膜可以具有穿孔或网状结构。平面集流元件也可以由被金属涂覆的塑料膜组成。这些金属涂层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。正电极活性物质优选施加在薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜的表面上。活性材料可以施加到平面集流元件的正面和/或背面上。这种平面集流元件的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。所述平面集流元件的厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当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。最大厚度优选为最多 $200\mu\text{m}$,优选最多 $150\mu\text{m}$,特别优选最多 $100\mu\text{m}$ 。当使用平面集流元件时,基于一侧上的涂层计,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: $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。如果集流元件被设计为平面的薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜的形式,正电极的活性材料的量,即电极的负载量基于一侧上的涂层计优选为至少 $1\text{mg}/\text{cm}^2$,优选至少 $3\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $5\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $8\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $10\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选至少 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。基于一侧上的涂层计,电极的最大负载量优选为最多 $150\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选最多 $100\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选最多 $80\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0073] 在根据本发明的电池电芯的另一个有利扩展方案中,正电极具有至少一种不同于第一和第二粘合剂的其它粘合剂。该其它粘合剂优选是

[0074] -氟化粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯(缩写:PVDF)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

[0075] -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。

[0076] 聚合物形式的其它粘合剂可以是聚丙烯酸锂(LiPAA)。正电极还可以包含不同于第一和第二粘合剂的两种其它粘合剂。在这种情况下,正电极优选包含氟化粘合剂形式的第三粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯(缩写:PVDF)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,以及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形式的第四粘合剂。当使用氟化粘合剂时,存在的问题是它们通常仅溶解在易燃、对环境有害的有机溶剂中。在制造包含氟化粘合剂的正电极时,必须使用承受住使用这些溶剂的复杂设备。防爆、环境保护和暴露员工的保护在这里尤其成问题。在开发根据本发明的电池电芯的这种有利扩展方案时,申请人必须考虑这些问题。

[0077] 在本专利申请的可再充电电池电芯的开发中,申请人发现,基于正电极总重量计,第一、第二、第三和/或第四粘合剂的最佳浓度很难确定:正电极中的浓度太低导致制成的正电极的操作不良,因为例如无粘合剂的电极不具有与集流元件的粘附,这可能导致活性材料的颗粒被释放和因此制成的可再充电电池电芯无法使用。太高的粘合剂浓度又对可再充电电池电芯的能量密度产生负面影响。这是因为,由于粘合剂的重量而降低能量密度。此外,太高的粘合剂浓度会导致正电极被基于 SO_2 的电解质润湿不良。因此,正电极中的所有粘合剂的浓度优选为最多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%,更优选最多2重量%,更优选最多1重量%,特别优选最多0.5重量%,基于正电极的总重量计。正电极中的所有粘合剂的浓度优选为0.05重量%至20

重量%，更优选0.5重量%至10重量%，特别优选0.5重量%至5重量%。上述浓度使得能够用基于SO₂的电解质良好润湿正电极、良好地处理正电极以及实现具有这种正电极的可再充电电池电芯的良好能量密度。

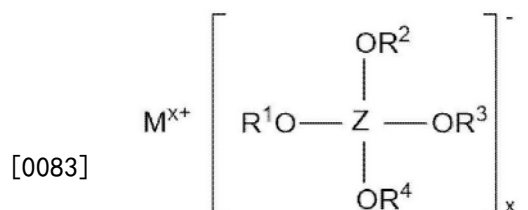
[0078] 电解质

[0079] 下面描述可再充电电池电芯关于基于SO₂的电解质的有利扩展方案。

[0080] 根据本发明的可再充电电池电芯的一个有利扩展方案规定，第一导电盐选自

[0081] -碱金属化合物，尤其是锂化合物，其选自铝酸盐，特别是四卤代铝酸锂，卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐；和

[0082] -具有式(I)的第一导电盐



式(I)

[0084] 其中

[0085] -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；

[0086] -x是1至3的整数；

[0087] -取代基R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地选自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

[0088] -其中Z是铝或硼。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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)。

[0094] 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,其中至少一个烃原子被氮、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。所有上述烃基各自通过氧原子与根据式(I)的中心原子键合。

[0095] 四卤代铝酸锂可以是四氯铝酸锂(LiAlCl_4)。

[0096] 在可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,具有式(I)的第一导电盐的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自

[0097] $-\text{C}_1-\text{C}_6$ 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;

[0098] $-\text{C}_2-\text{C}_6$ 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;

[0099] $-\text{C}_2-\text{C}_6$ 炔基;优选 C_2-C_4 炔基;

[0100] $-\text{C}_3-\text{C}_6$ 环烷基;

[0101] -苯基;和

[0102] $-\text{C}_5-\text{C}_7$ 杂芳基。

[0103] 在基于 SO_2 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。

[0104] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_2-C_6 烯基”包括具有两个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。

[0105] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_2-C_6 炔基”包括具有两个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。

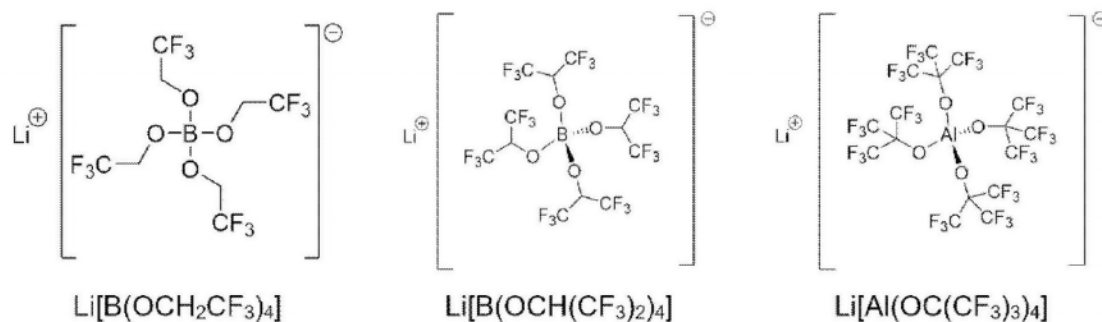
[0106] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_3-C_6 环烷基”包括具有三至六个碳原子的环状饱和烃基。这些尤其包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

[0107] 在基于 SO_2 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。

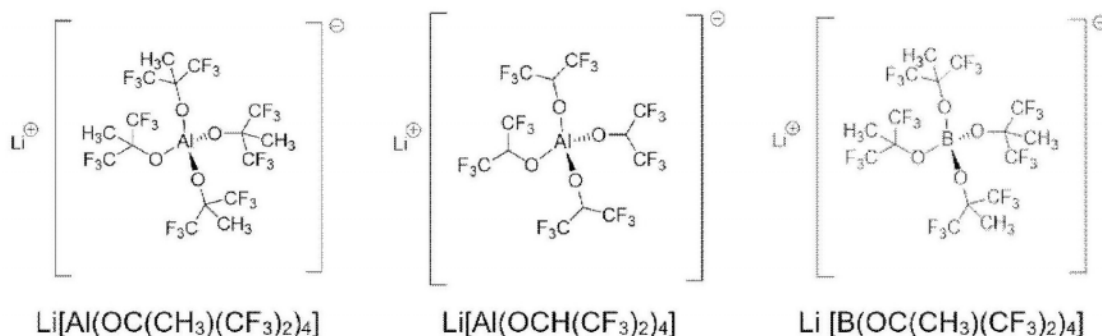
[0108] 为了改进第一导电盐在基于 SO_2 的电解质中的溶解度,在可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 被至少一个氟原子和/或被至少一个化学基团取代,其中该化学基团选自 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_2-C_4 -炔基、苯基和苄基。化学基团 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_2-C_4 -炔基、苯基和苄基具有与上述烃基相同的性质或化学结构。在这一上下文中,取代是指取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的各原子或原子团被氟原子和/或被化学基团取代。

[0109] 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^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是 CF_3 -基团或 OSO_2CF_3 -基团。

[0110] 在可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,根据式(I)的第一导电盐选自:



[0111]



[0112] 为了使电解质的电导率和/或其它性质适应所需值,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,电解质具有至少一种不同于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。

[0113] 此外,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,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℃,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。

[0114] 基于电解质组合物的总重量计,在可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,电解质具有以下组成:

[0115] (i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

[0116] (ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

[0117] (iii) 0至25重量%的第二导电盐和

[0118] (iv) 0至10重量%的添加剂。

[0119] 如上所述,电解质不仅可以包含一种第一导电盐和一种第二导电盐,而且还可以分别包含多种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0.01mol/l至10mol/l,优选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。

[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,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。 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%。

[0121] 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。

[0122] 在本发明的范围内,电解质优选仅具有小百分比或甚至没有百分比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。

[0123] 基于电解质组合物的总重量计,在可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,电解质具有以下组成:

[0124] (i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

[0125] (ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

[0126] (iii) 0至25重量%的第二导电盐,

[0127] (iv) 0至10重量%的添加剂,和

[0128] (v) 0至50重量%的有机溶剂。

[0129] 活性金属

[0130] 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:

[0131] 在可再充电电池电芯的第一个有利扩展方案中,活性金属是

[0132] -碱金属,特别是锂或钠;

[0133] -碱土金属,特别是钙;

[0134] -元素周期表第12族金属,特别是锌;或

[0135] -铝。

[0136] 负电极

[0137] 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：

[0138] 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（MCMC）、碳包覆石墨或无定形碳的形式存在。

[0139] 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）。

[0140] 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）。

[0141] 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。这里重要的是，前述活性材料之一与平面集流元件的良好电连接不受负电极的粘合剂的损害。通过第一粘合剂和第二粘合剂的使用，实现前述活性材料与负电极的平面集流元件的良好电连接，这也在运行期间在电池内得以保持。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 根据本发明的电池电芯规定，负电极具有平面集流元件。这意味着，负电极除了活性材料或插入材料之外还包括平面集流元件。该平面集流元件优选为薄金属板或薄金属膜。薄金属膜优选具有穿孔或网状结构。平面集流元件也可以为被金属涂覆的塑料膜。该金属涂层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。负电极的活性材料优选施加在薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜的表面上。活性材料可以施加到平面集流元件的正面和/或背面上。这种平面集流元件具有 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的厚度。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，基于一侧上的涂层计，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： $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。如果集流元件被设计为平面的

薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜的形式,则负电极的活性材料的量,即电极的负载量,基于一侧上的涂层计,优选为至少 $1\text{mg}/\text{cm}^2$,优选至少 $3\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $5\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $8\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $10\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选至少 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。基于一侧上的涂层计,电极的最大负载量优选为最多 $150\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选为最多 $100\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选为最多 $80\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0145] 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不同于第一和第二粘合剂的其它粘合剂。该其它粘合剂优选是

[0146] -氟化粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯(缩写:PVDF)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。

[0147] 聚合物形式的其它粘合剂可以是聚丙烯酸锂(LiPAA)。负电极还可以包含不同于第一和第二粘合剂的两种其它粘合剂。在这种情况下,负电极优选包含氟化粘合剂形式的第三粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯(缩写:PVDF)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,以及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形式的第四粘合剂。

[0148] 当使用氟化粘合剂时,存在的问题是它们通常仅溶解在易燃、对环境有害的有机溶剂中。在制造包含氟化粘合剂的负电极时,必须使用承受住使用这些溶剂的复杂设备。防爆、环境保护和暴露员工的保护在这里尤其成问题。在开发根据本发明的电池电芯的这种有利扩展方案时,申请人必须考虑这些问题。在本专利申请的可再充电电池电芯的开发中,申请人发现,基于负电极总重量计,粘合剂的最佳浓度很难确定:负电极中的浓度太低导致制成的负电极的操作不良,因为例如无粘合剂的电极不具有与集流元件的粘附,这可能导致活性材料的颗粒被释放和因此制成的可再充电电池电芯无法使用。太高的粘合剂的浓度又对可再充电电池电芯的能量密度产生负面影响。这是因为,由于粘合剂的重量而降低能量密度。此外,太高的粘合剂浓度会导致负电极被基于 SO_2 的电解质润湿不良。因此,负电极中的所有粘合剂的浓度优选为最多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%,更优选最多2重量%,更优选最多1重量%,特别优选最多0.5重量%,基于负电极的总重量计。负电极中的所有粘合剂的浓度优选为0.05重量%至20重量%,更优选0.5重量%至10重量%,特别优选0.5重量%至5重量%。上述浓度使得能够用基于 SO_2 的电解质良好润湿负电极、良好地处理负电极以及实现具有这种负电极的可再充电电池电芯的良好能量密度。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导电添加剂。导电添加剂应优选具有低重量、高耐化学性和高比表面积,导电添加剂的实例是颗粒碳(炭黑、Super P、乙炔黑)、纤维状碳(碳纳米管CNT、碳(纳米)纤维)、细分散石墨和石墨烯(纳米片)。

[0149] 可再充电电池电芯的结构

[0150] 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:

[0151] 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高压电极。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。

[0152] 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活性表面,其实现相应的高电流输出。

[0153] 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。

[0154] 也在本发明的范围内的是,隔膜也可被设计为封套形式,其中各个高压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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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;

[0161] 图2:显示了图1的第一实施例的细节;

[0162] 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分解图;

[0163] 图4: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;

[0164] 图5:显示了包括具有不同的粘合剂组合和三维集流元件的电极并填充有来自实施例1的四氯铝酸锂电解质的三个测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.在形成覆盖层过程中的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0165] 图6:显示了包括具有不同的粘合剂组合和三维集流元件的电极并填充有来自实施例1的四氯铝酸锂电解质的三个测试全电芯的放电容量vs.循环数;

[0166] 图7:显示了包括具有不同的粘合剂组合和平面集流元件的电极并填充有来自实施例1的电解质1的三个半电芯的以[V]为单位的电位vs.容量;

[0167] 图8:显示了包括具有不同的粘合剂组合和平面集流元件的电极并填充有来自实

实施例1的电解质1的两个半电芯的放电容量vs.循环数;

[0168] 图9:显示了包括具有不同的粘合剂组合和平面集流元件的电极并填充有来自实施例1的电解质1的三个卷绕式电芯的以[V]为单位的电位vs.在充电时在负电极上形成覆盖层过程中的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0169] 图10:显示了包括具有不同的粘合剂组合和平面集流元件的电极并填充有来自实施例1的电解质1的两个卷绕式电芯的放电容量vs.循环数;

[0170] 图11:显示了填充有来自实施例1的电解质1和3和四氯铝酸锂电解质的三个测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.在充电时在负电极上形成覆盖层过程中的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0171] 图12:显示了填充有来自实施例1的电解质1、3、4和5且包含锂镍锰钴氧化物(NMC)作为活性电极材料的三个测试全电芯在放电过程中以伏[V]为单位的电位曲线vs.电荷百分比;

[0172] 图13:显示了来自实施例1的电解质1和4以[mS/cm]为单位的电导率vs.化合物1和4的浓度;和

[0173] 图14:显示了来自实施例1的电解质3和5以[mS/cm]为单位的电导率vs.化合物3和5的浓度。

[0174] 图1显示了根据本发明的可再充电电池电芯20的第一实施例的截面图。该第一实施例显示了一个正电极23和两个负电极22的电极装置。电极22、23各自通过隔膜21彼此分开并且被外壳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、第一粘合剂SBR和第二粘合剂CMC的均匀混合物施加到其两面上。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、第一粘合剂SBR和第二粘合剂CMC的均匀混合物施加到其两面上。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连接到可再充电电池电芯20的相应连接触点31、32。

[0175] 图2显示了平面金属膜,其在图1的第二实施例中分别用作正电极23和负电极22的集流元件26、27。这种金属膜具有穿孔或网状结构,且厚度为20 μm 。

[0176] 图3显示了根据本发明的可再充电电池电芯40的第二实施例的分解图。该第二实施例与上述第一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,其边界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彼此接合。这两个负电极45未被包封。电极44和45可以通过电极接头46和47接触。

[0177] 图4显示了根据本发明的可再充电电池电芯101的第三实施例的分解图。显示了具有卷绕电极装置的电池电芯101的基本结构元件。在具有覆盖部件103的圆柱形外壳102中存在由带状起始材料卷绕的电极装置105。该带由多个层组成,这些包括正电极、负电极和在电极之间延伸的隔膜,该隔膜将电极彼此电气和机械隔开,但具有足够的多孔性或离子导电性,以实现所需的离子交换。正电极具有平面金属膜形式的集流元件,正电极23的活性材料24、第一粘合剂SBR和第二粘合剂CMC的均匀混合物施加到其两面上。负电极也包括平面金属膜形式的集流元件,负电极22的活性材料25、第一粘合剂SBR和第二粘合剂CMC的均匀混合物施加到其两面上。

[0178] 外壳102的空腔在其未被电极装置105占据时填充有未示出的电解质。电极装置105的正电极和负电极通过相应的正电极接线片106和负电极接线片107连接到正电极接触点108和负电极接触点109,这实现可再充电电池电芯101的电连接。作为图4中所示的借助接线片107和接触点109的负电极电连接的替代方案,负电极电连接也可以通过外壳102实现。

[0179] 实施例1:制造用于电池电芯的基于 SO_2 的电解质的实施例

[0180] 用于下述实验的电解质 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2$ 根据专利文献EP 2 954 588 B1(以下称为[V6])中描述的方法制造。首先,将氯化锂(LiCl)在 120°C 下真空干燥三天。铝颗粒(Al)在 450°C 下真空干燥两天。 LiCl 、氯化铝(AlCl_3)和 Al 以1:1.06:0.35的 AlCl_3 : LiCl : Al 摩尔比在具有实现气体逸出的开口的玻璃瓶中相互混合。此后,将该混合物分阶段进行热处理以制备盐熔体。冷却后,过滤形成的盐熔体,然后冷却至室温,最后加入 SO_2 ,直至形成所需的 SO_2 与 LiAlCl_4 的摩尔比。以这种方式形成的电解质的组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2$,其中 x 取决于所供入的 SO_2 的量。在实验中,这种电解质是指四氯铝酸锂电解质。

[0181] 对于下述实验,还制造具有式(I)的导电盐的基于 SO_2 的电解质的五个实施例1、2、3、4和5(以下称为电解质1、2、3、4和5)。为此,首先根据以下文献[V7]、[V8]和[V9]中描述的制造方法制造五种不同的根据式(I)的第一导电盐:

[0182] [V7],,I.Krossing,Chem.Eur.J.2001,7,490;

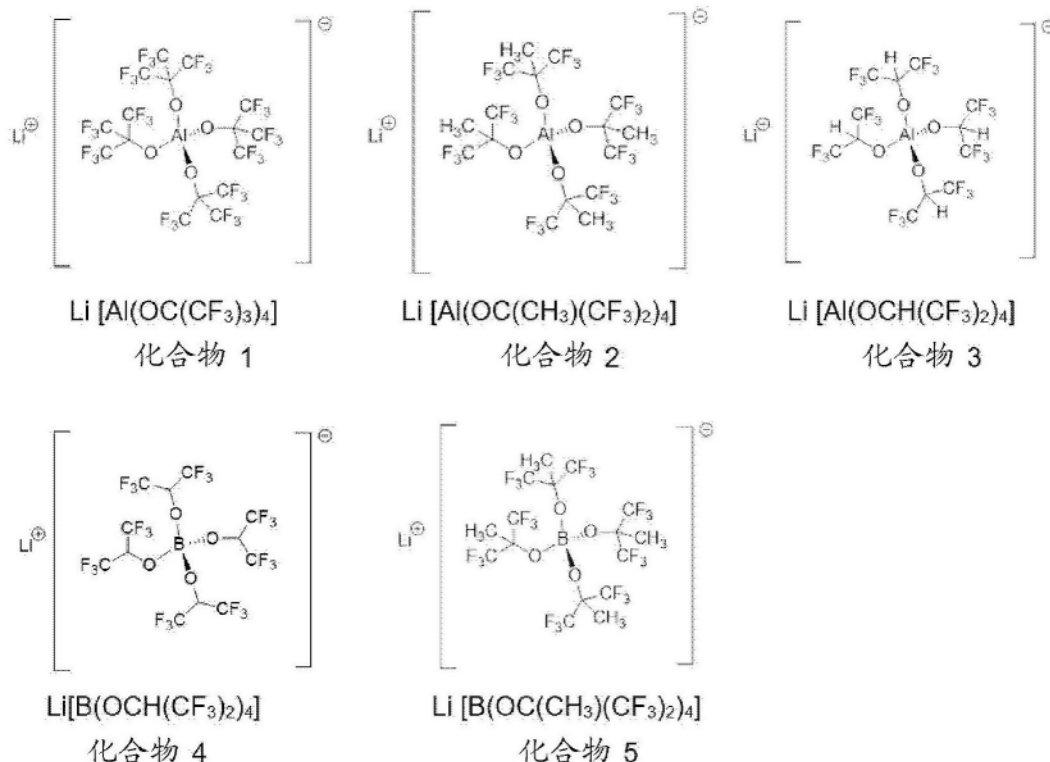
[0183] [V8]S.M.Ivanova等人,Chem.Eur.J.2001,7,503;

[0184] [V9]Tsujioka等人,J.Electrochem.Soc.,2004,151,A1418“。

[0185] 这五种不同的根据式(I)的第一导电盐在下文中称为化合物1、2、3、4和5。它们来自多氟烷氧基铝酸盐家族,并根据以下反应式从 LiAlH_4 和相应的醇 R-OH 开始在己烷中制造,其中 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ 。



[0187] 由此形成具有以下总式或结构式的如下所示的化合物1、2、3、4和5:



[0189] 为了纯化, 首先将化合物1、2、3、4和5重结晶。由此, 从第一导电盐中去除反应物 LiAlH_4 的残余物, 因为该反应物可能与 SO_2 中可能存在的痕量水一起导致形成火花。

[0190] 然后将化合物1、2、3、4和5溶解在 SO_2 中。这里发现化合物1、2、3、4和5在 SO_2 中溶解良好。

[0191] 在低温或压力下根据下列方法步骤1-4进行电解质1、2、3、4和5的制造:

[0192] 1) 在带有立管的各自的压力烧瓶中预先放置各自的化合物1、2、3、4和5,

[0193] 2) 将压力烧瓶抽真空,

[0194] 3) 使液体 SO_2 流入和

[0195] 4) 重复步骤2+3, 直至添加了目标量的 SO_2 。

[0196] 在电解质1、2、3、4和5中的化合物1、2、3、4和5的各自浓度分别为 0.6mol/l (基于1升电解质计的摩尔浓度), 除非实验另有说明。

[0197] 使用四氯铝酸锂电解质和电解质1、2、3、4、5, 进行下述实验。

[0198] 实施例2: 制造测试全电芯

[0199] 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, 它们分别被隔膜隔开。正电极包含活性材料、导电促进剂和两种粘合剂。负电极包含作为活性材料的石墨以及两种粘合剂。如实验中所述, 负电极还可以包含导电添加剂。正电极的活性材料在各自实验中被提名。研究的目的是确认不同粘合剂或粘合剂组合用于包含基于 SO_2 的电解质的根据本发明的电池电芯中的包括平面集流元件的电极的用途。表2a显示了研究何种粘合剂。表2b显示了实验中使用的粘合剂组合。

[0200] 测试全电芯各自填充有实验所需的电解质, 即填充有四氯铝酸锂电解质或电解质1、2、3、4或5。对于各个实验, 通常制造多个, 即二至四个相同的测试全电芯。实验中介绍的结果此时在每种情况下是对于相同测试全电芯获得的测量值的平均值。

[0201] 表2a:研究的粘合剂

[0202]	粘合剂	缩写
	苯乙烯-丁二烯橡胶(作为第一粘合剂的实例)	SBR
	羧甲基纤维素(作为第二粘合剂的实例)	CMC
	聚偏二氟乙烯(作为第三粘合剂的实例)	PVDF
	聚丙烯酸锂(作为第四粘合剂的实例)	LiPAA

[0203] 表2b:实验概览(%对应于重量%)

	实验	粘合剂组合	集流元件/电解质类型
	1	2.0 % LiPAA/ 2.0 % CMC 2.0 % LiPAA/ 2.0 % SBR 2.0 % SBR/ 2.0 % CMC	三维/ 四氯铝酸锂电解质
	2 粘附	1.0% CMC/ 2.0 % LiPAA/ 1.0% SBR 1.0% SBR/ 2.0% CMC	平面
[0204]	2 负载量	2.0 % LiPAA/ 2.0% CMC 2.0% SBR/ 2.0% CMC	平面
	3	3.0 % SBR/ 1.0 % CMC 2.0 % SBR/ 2.0 % CMC 2.0 – 4.0 % PVDF	平面/ 电解质 1
	4 覆盖层容量	2.5 % SBR/ 1.5 % CMC 2.0 % SBR/ 2.0 % CMC 1.0 % SBR/ 2.0 % CMC	平面/ 电解质 1
	4 放电容量	2.5% SBR/ 1.5% CMC 2.0% SBR/ 2.0% CMC	平面/ 电解质 1
[0205]	5 - 7	研究电解质性能	电解质 1、电解质 3 电解质 4、电解质 5

[0206] 实施例3:测试全电芯的测量

[0207] 覆盖层容量:

[0208] 在第一次循环中消耗的在负极上形成覆盖层的容量是电池品质的重要标准。在测试全电芯第一次充电时,该覆盖层形成在负电极上。对于形成覆盖层,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循环。用于在负电极上形成覆盖层的以理论值的%为单位的覆盖层容量根据下述公式计算:

[0209] 覆盖层容量[理论值的%] = $(Q_{lad}(x \text{ mAh}) - Q_{ent}(y \text{ mAh})) / Q_{NEL}$

[0210] 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。

[0211] 放电容量:

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 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。

[0215] 电池优选以C/2的电流速率和22°C的温度充电。通过1C的充电或放电速率,根据定义,电芯的标称容量在一小时内充电或放电。因此,C/2的充电速率意味着2小时的充电时间。

[0216] 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在各自实验中实现的最大容量进行归一化并各自以标称容量的百分比表示。

[0217] 实验1:研究包括三维集流元件的测试全电芯中的不同粘合剂组合

[0218] 来自现有技术的包含基于SO₂的电解质的可再充电电池主要使用包括例如由镍泡沫制成的三维集流元件的电极(参见[V5])。用于负电极的优选粘合剂是聚丙烯酸锂(LiPAA)(参见[V4])。制造包含石墨作为活性材料和不同粘合剂组合的负电极(NEL)。所有电极包含现有技术中已知的镍泡沫形式的三维集流元件。所述粘合剂组合是

[0219] • 2重量%LiPAA/2重量%CMC,

[0220] • 2重量%LiPAA/2重量%SBR和

[0221] • 2重量%SBR/2重量%CMC。

[0222] 各自两个相同的负电极与包含磷酸铁锂(LEP)作为活性电极材料的正电极组装在一起以形成根据实施例2的测试全电芯1。获得三个测试全电芯,它们在负电极内的粘合剂组合方面不同。所有三个测试全电芯都填充有组成为LiAlCl₄*6SO₂的根据实施例1的四氯铝酸锂电解质。

[0223] 首先,在第一次循环中,根据实施例3确定覆盖层容量。

[0224] 为此,测试全电芯以15mA的电流充电,直至达到125mAh(Q_{lad})的容量。然后将测试全电芯以15mA放电,直至达到2.5伏的电位。由此确定放电容量(Q_{ent})。

[0225] 图5各自显示了在负电极充电时不同测试全电芯的以伏为单位的电位vs.以[%]为单位的容量,其基于负电极的理论容量计。

[0226] 不同负电极的确定的覆盖层容量[负电极容量的理论值的%]为以下值:

[0227] NEL 2%SBR/2%CMC:负电极理论值的7.48%

[0228] NEL 2%LiPAA/2%CMC:负电极理论值的7.15%

[0229] NEL 2%LiPAA/2%SBR:负电极理论值的9.34%

[0230] 粘合剂组合2%LiPAA/2%CMC中,覆盖层容量最低。

[0231] 为了确定放电容量(参见实施例3),测试全电芯以100mA的电流充电直至3.6伏的上限电位。保持3.6伏的电位,直至电流降至40mA。此后,以100mA的放电电流进行放电直至2.5伏的放电电位。

[0232] 图6显示了测试全电芯的放电容量的平均值vs.循环数。进行了500次循环。这些放电容量的平均值分别以标称容量的百分比[标称容量的%]表示。

[0233] 测试全电芯的放电容量曲线显示了均匀的、略微下降的曲线。然而,在那些包括具有粘合剂组合2%LiPAA/2%CMC的石墨电极的测试全电芯中,容量下降最少。

[0234] 在使用镍泡沫集流元件形式的三维集流元件时,具有粘合剂组合2%LiPAA/2%CMC的负电极显示了比具有粘合剂组合2%LiPAA/2%SBR或2%SBR/2%CMC的负电极更低的覆盖层容量和更好的循环特性。这也证实了[V4]中的陈述,因为包含LiPAA的粘合剂在使用镍泡沫集流元件形式的三维集流元件时具有积极效果。

[0235] 实验2:平面集流元件上包含不同粘合剂的石墨的机械研究

[0236] 为了研究平面集流元件上包含不同粘合剂的石墨的性能,首先进行机械研究。一方面,确定了电极物料对平面集流元件的粘附值,另一方面,对负载量,即每 cm^2 电极面积的活性物料量进行实验。

[0237] 为了研究平面集流元件上包含两种不同的粘合剂组合的石墨的粘附,使用MFC Sensortechnik公司的T1000型拉伸/压缩试验机进行测试。研究是 90° 剥离试验。剥离试验用于通过拉伸实验来研究与基材接合的膜的性能。将待研究的经涂覆的膜固定在载体板上,然后将自由端夹入拉伸试验机中并以100mm/min的恒定速度向上拉动。在此将集流膜形式的平面集流元件与电极层分离,并记录沿电极膜的粘附力。研究在作为平面集流元件的金属膜上包含粘合剂CMC-LiPAA-SBR(1%-2%-1%)(电极1)和包含粘合剂CMC-SBR(2%-1%)(电极2)的两个石墨电极。表3显示了粘附测量的结果。

[0238] 表3:粘附测量的结果

[0239]

	电极1	电极2
粘合剂组合	CMC-LiPAA-SBR(1%-2%-1%)	CMC-SBR(2%-1%)
粘附(N/m)	5.4	13.4

[0240] 与包含没有LiPAA比例的粘合剂组合的石墨相比,包含具有LiPAA比例的粘合剂组合的石墨具有明显更低的粘附值。这意味着在电极1的情况下,石墨与集流元件的粘附较差,并且电池电芯运行期间的机械负荷会导致电极物料剥落。相反,具有CMC/SBR粘合剂组合的电极很好地粘附在平面集流元件上。

[0241] 研究了平面集流元件的可能的负载量,即每 cm^2 电极面积的活性物料的量。为了制造平面电极,制备石墨和粘合剂的混合物,并与溶剂一起加工成均匀的糊料。将完成的糊料均匀地施加到金属膜上并在空气中或在低温烘箱中干燥。需要此步骤才能使电极不含溶剂。冷却后,使用压延机压实电极。

[0242] 一方面制造包含LiPAA(2重量%)和CMC(2重量%)的粘合剂混合物的石墨电极,另一方面制造包含SBR(2重量%)和CMC(2重量%)的粘合剂混合物的石墨电极。由于LiPAA在平面电极上的机械性能较差,只能将约 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的石墨/粘合剂施加到金属膜上。当使用SBR/CMC粘合剂混合物时,可以实现 $14\text{mg}/\text{cm}^2$ 的所需施加。粘合剂组合SBR/CMC非常适合于制造具有高负载量和因此具有高容量的电极。

[0243] 实验3:研究包括平面集流元件并填充有电解质1的半电芯中的不同粘合剂组合

[0244] 首先,在具有三电极装置的半电芯中研究包含不同粘合剂组合的石墨电极,其中参比电极和对电极分别由金属锂组成。半电芯中使用的电解质是根据实施例1的电解质1。在平面集流元件上使用以下粘合剂组合:

[0245] -包含3.0重量% SBR和1.0重量% CMC的石墨电极

[0246] -包含2.0重量% SBR和2.0重量% CMC的石墨电极

[0247] -包含约2.0-4.0重量% PVDF的石墨电极

[0248] 由于现有技术(参见[V3]和[V5])中也建议将PVDF作为合适的粘合剂,还研究包含该粘合剂的石墨电极。首先,确定覆盖层容量。为此,半电芯以0.1C的速率充电直至0.03V的电位,并以相同的速率放电直至0.5V的电位。由第一次循环的容量损失计算覆盖层容量。图7分别显示了在负电极充电时不同测试全电芯的以伏为单位的电位vs.以[%]为单位的容量,该容量基于负电极的理论容量计。

[0249] 对于不同的电极,确定的覆盖层容量[负电极容量的理论值的%]如下:

[0250] NEL 3% SBR/1% CMC:负电极理论值的14.0%

[0251] NEL 2% SBR/2% CMC:负电极理论值的14.0%

[0252] NEL 2.0-4.0重量% PVDF:负电极理论值的21.5%

[0253] 包含PVDF粘合剂的负电极的覆盖层容量非常高,为21.5%。这意味着电池容量的几乎四分之一已被消耗用于形成覆盖层。仅将PVDF粘合剂用于包括平面集流元件的电极不适用于包含基于SO₂的电解质的可再充电电池电芯。然而,这种PVDF粘合剂可以用作除SBR/CMC粘合剂组合之外的附加的第三粘合剂。

[0254] 相反,包含SBR/CMC粘合剂的电极具有较低的覆盖层容量。

[0255] 为了确定放电容量(参见实施例3),包含SBR/CMC粘合剂的半电芯在第1至5次循环中以0.1C的充电速率充电直至0.03伏的电位并放电直至0.5伏的电位。从第6次循环开始,充电和放电速率增加到1C。此外,在充电时保持0.03伏的电位,直至充电速率降至0.01C。

[0256] 图8显示了两个半电芯的放电容量的平均值vs.循环数。进行了25次(2% SBR/2% CMC)和50次(3% SBR/1% CMC)循环。这些放电容量的平均值分别以标称容量的百分比[标称容量的%]表示。两个半电芯显示了放电容量的稳定曲线。SBR和CMC粘合剂的组合非常适用于基于SO₂的电解质中包括平面集流元件的电极。

[0257] 实验4:研究包括平面集流元件并填充有电解质1的卷绕式电芯中的不同粘合剂组合

[0258] 除了半电芯实验外,还研究包括含有锂镍锰钴氧化物(NMC811)作为活性材料的正电极和包含以下粘合剂组合的石墨电极的卷绕式电芯:

[0259] • 2.5重量% SBR/1.5重量% CMC

[0260] • 2.0重量% SBR/2.0重量% CMC

[0261] • 1.0重量% SBR/2.0重量% CMC

[0262] 首先,在第一次循环中,根据实施例3确定覆盖层容量。为此,卷绕式电芯以0.1A的电流充电,直至达到0.9Ah的容量(Q_{lad})。然后将卷绕式电芯以0.1A放电,直至达到2.5伏的电位。由此,确定放电容量(Q_{ent})。

[0263] 图9分别显示了在负电极充电时不同卷绕式电芯的以伏为单位的电位vs.以[%]

为单位的容量,该容量基于负电极的理论容量计。所确定的覆盖层容量[以负电极容量的理论值的%为单位]在所研究的三个卷绕式电芯中为负电极理论值的约11%,因此为良好的值。

[0264] 为了确定放电容量(参见实施例3),包含粘合剂组合2.5%SBR/1.5%CMC和2.0%SBR/2.0%CMC的卷绕式电芯以0.2A的电流充电直至4.2伏的上限电位。此后,以0.2A的放电电流进行放电,直至2.8伏的放电电位。充电电压增加到4.4伏,然后增加到4.6,其在所有进一步循环中得以保持。

[0265] 图10显示了卷绕式电芯的放电容量的平均值vs.循环数。进行了15次(2.5%SBR/1.5%CMC)和60次(2.0%SBR/2.0%CMC)循环。这些放电容量的平均值分别以标称容量的百分比[标称容量的%]表示。

[0266] 两个卷绕式电芯的放电容量曲线显示了均匀的、略微下降的曲线。SBR和CMC粘合剂的组合也非常适用于包含基于 SO_2 的电解质和具有包括平面集流元件的电极的全电芯。

[0267] 实验5:研究电解质1、3、4和5

[0268] 为了研究电解质1、3、4和5,进行了各种实验。一方面确定电解质1和3以及四氯铝酸锂电解质的覆盖层容量,另一方面确定电解质1、3、4和5中的放电容量。

[0269] 为了确定覆盖层容量,三个测试全电芯填充有实施例1中描述的电解质1和3以及四氯铝酸锂电解质。三个测试全电芯包含磷酸铁锂作为正电极活性材料。

[0270] 图11显示了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。所示的两条曲线显示了使用上述测试全电芯进行的各自多个实验的平均结果。首先,测试全电芯以15mA的电流充电,直至达到125mAh的容量(Q_{lad})。然后将测试全电芯以15mA放电,直至达到2.5伏的电位。由此确定放电容量(Q_{ent})。

[0271] 电解质1和3的绝对容量损失分别为7.58%和11.51%,四氯铝酸锂电解质的绝对容量损失为6.85%。所有电解质中,覆盖层形成的容量都低。

[0272] 对于放电实验,根据实施例2的三个测试全电芯填充有实施例1中描述的电解质1、3、4和5。测试全电芯具有锂镍锰钴氧化物(NMC)作为正电极活性材料。为了确定放电容量(参见实施例3),将测试全电芯以15mA的电流强度充电直至125mAh的容量。此后,以15mA的电流强度放电直至2.5伏的放电电位。

[0273] 图12显示了在放电过程中的电位曲线vs.以%为单位的放电电荷量[最大电荷的%(放电)]。所有测试全电芯显示了平坦的放电曲线,这是电池电芯良好运行所必需的。

[0274] 实验6:确定电解质1、3、4和5的电导率

[0275] 为了确定电导率,制备包含不同浓度的化合物1、3、4和5的电解质1、3、4和5。对于不同化合物的各个浓度,通过使用导电测量方法来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。

[0276] 图13显示了电解质1和4的电导率VS.化合物1和4的浓度。在电解质1的情况下,在0.6mol/L-0.7mol/L的化合物1浓度下存在电导率最大值,其值为约37.9mS/cm。相比之下,现有技术中已知的有机电解质,例如LP30(1M LiPF₆/EC-DMC(重量比1:1))的电导率仅为约10mS/cm。对于电解质4,导电盐浓度为1mol/L时,最大值为18mS/cm。

[0277] 图14显示了电解质3和5的电导率vs.化合物3和5的浓度。

[0278] 对于电解质5,导电盐浓度为0.8mol/L时,最大值为1.3mS/cm。电解质3在导电盐浓

度为0.6mol/L时表现出其最高电导率为0.5mS/cm。尽管电解质3和5显示出较低的电导率，但对测试半电芯(如实验3中所述)或测试全电芯(如实验8中所述)进行充电和放电是良好可行的。

[0279] 实验7:低温特性

[0280] 为了确定电解质1与四氯铝酸锂电解质相比的低温特性,根据实施例2制造两个测试全电芯。一个测试全电芯填充有组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 6\text{SO}_2$ 的四氯铝酸锂电解质,另一个测试全电芯填充有电解质1。包含四氯铝酸锂电解质的测试全电芯包含磷酸铁锂(LEP)作为活性材料,包含电解质1的测试电芯包含锂镍锰钴氧化物(NMC)作为正电极活性材料。测试全电芯在20°C下充电至3.6伏(LEP)和4.4伏(NMC),并在各自要研究的温度下再次放电至2.5伏。将20°C下实现的放电容量评估为100%。用于放电的温度以10°K的温度梯度降低。所得的放电容量以20°C下的放电容量的%表示。由于低温放电几乎与正电极和负电极中使用的活性材料无关,结果可以转用于活性材料的所有组合。表5显示了结果。

[0281] 表5:取决于温度的放电容量

[0282]

温度	电解质1的放电容量	四氯铝酸锂电解质的放电容量
20°C	100%	100%
10°C	99%	99%
0°C	95%	46%
-10°C	89%	21%
-20°C	82%	不适用
-30°C	73%	不适用
-35°C	68%	不适用
-40°C	61%	不适用

[0283] 包含电解质1的测试全电芯显示了非常好的低温特性。在-20°C下,仍达到容量的82%,在-30°C下仍达到73%。即使在-40°C的温度下,仍可以放电出容量的61%。与此相反,包含四氯铝酸锂电解质的测试全电芯仅显示了低至-10°C的放电容量。在此实现21%的容量。在更低温度下,包含四氯铝酸锂电解质的电芯不再能放电。

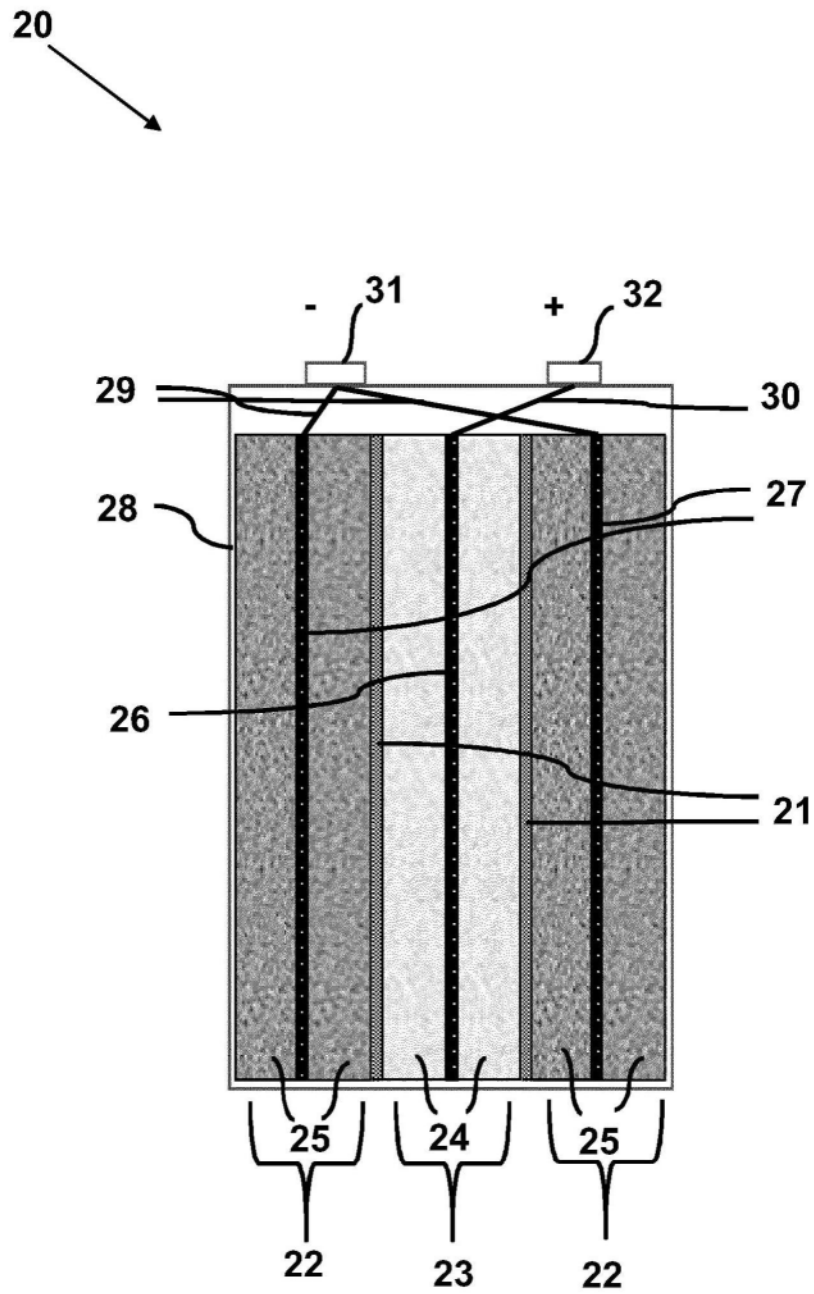


图1

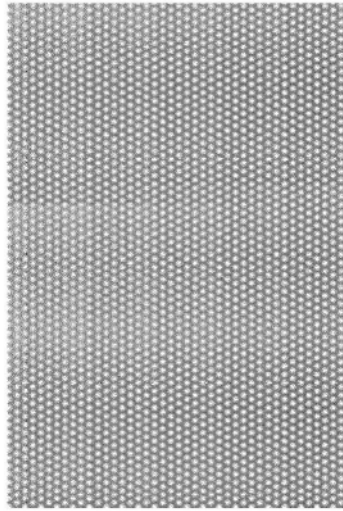


图2

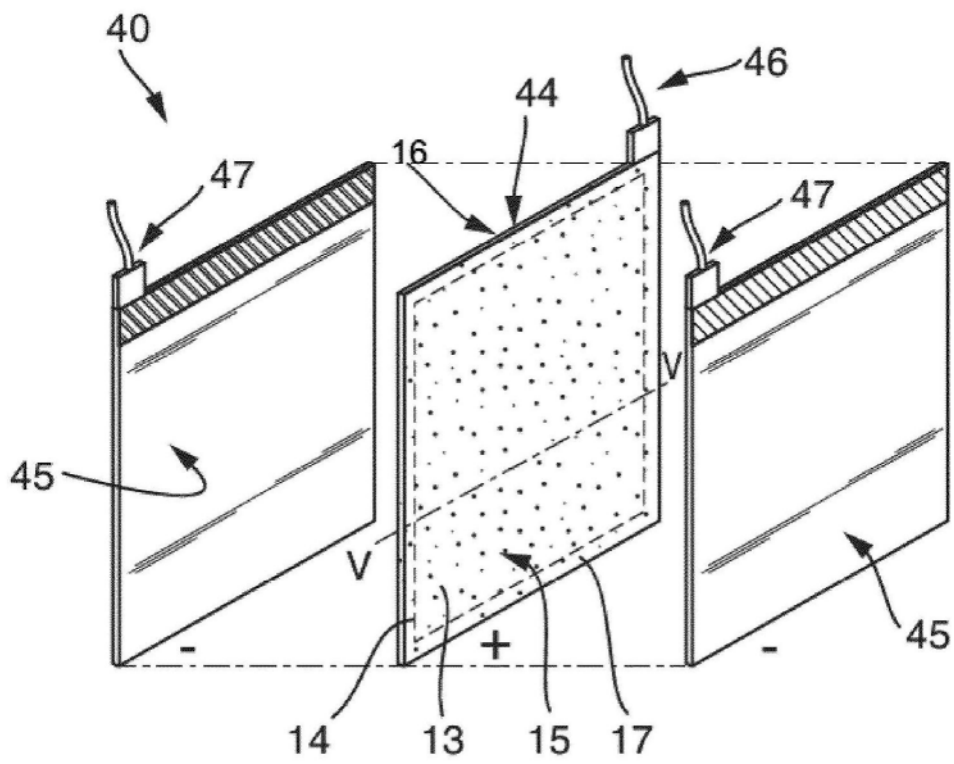


图3

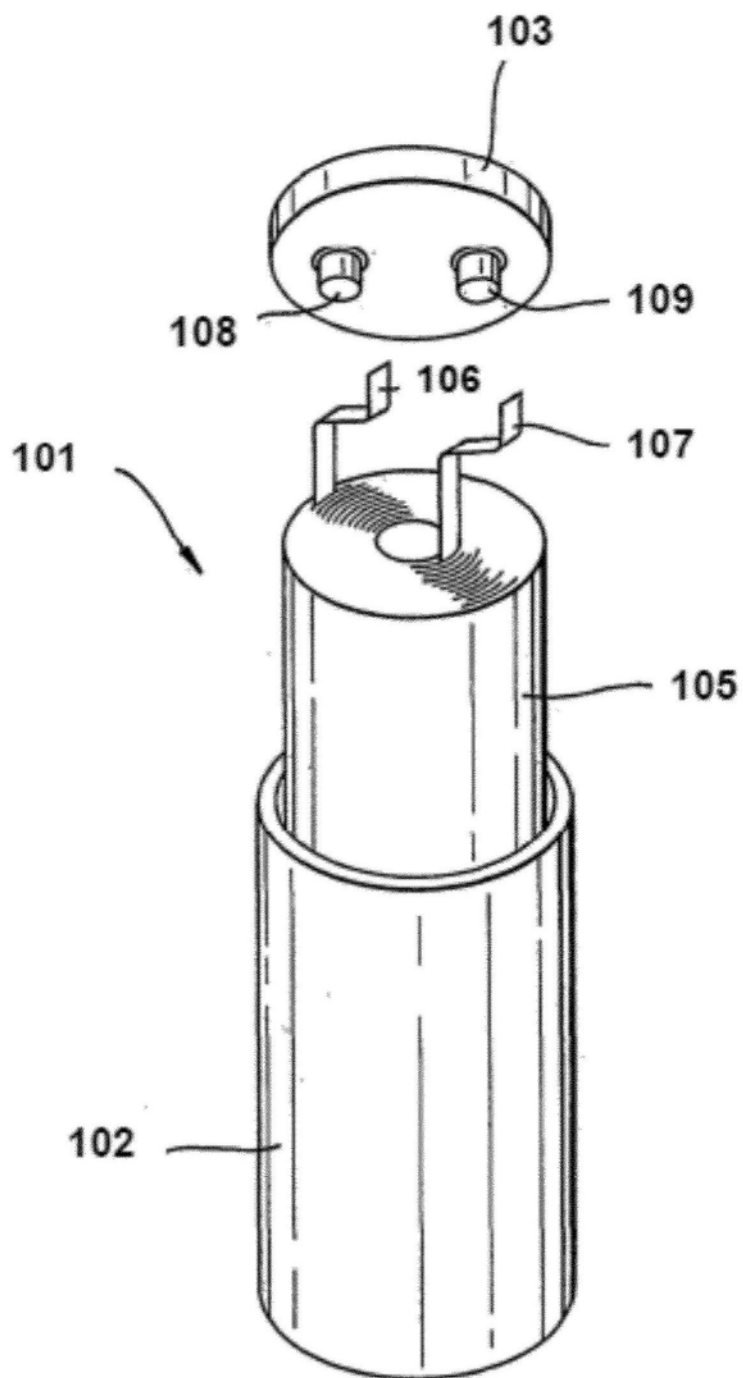


图4

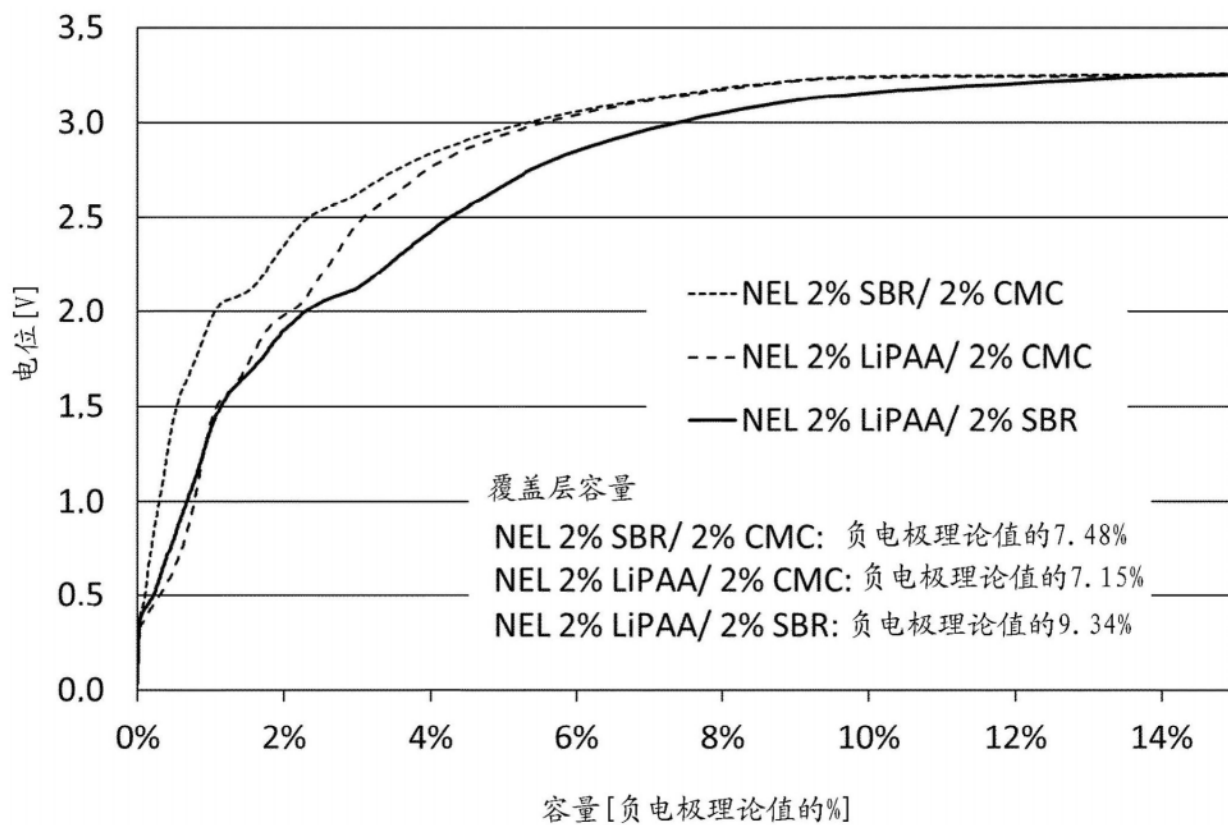


图5

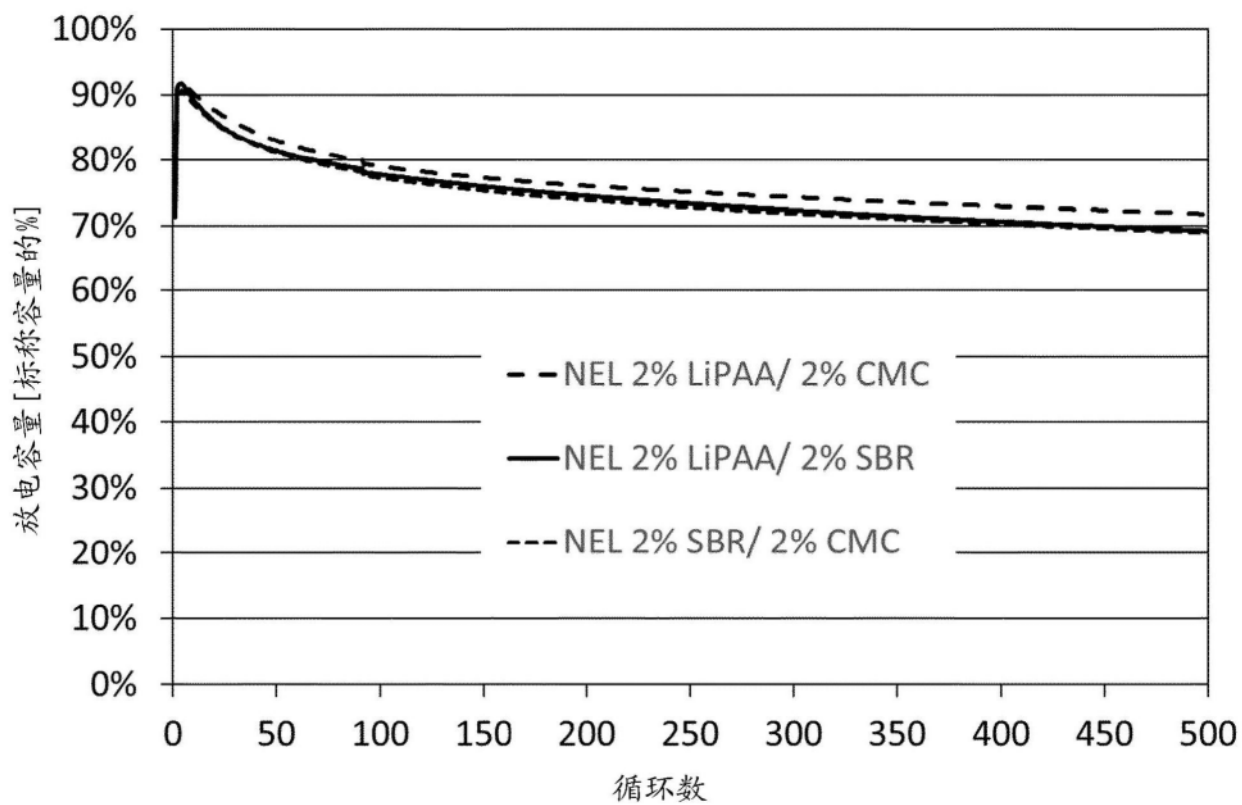


图6

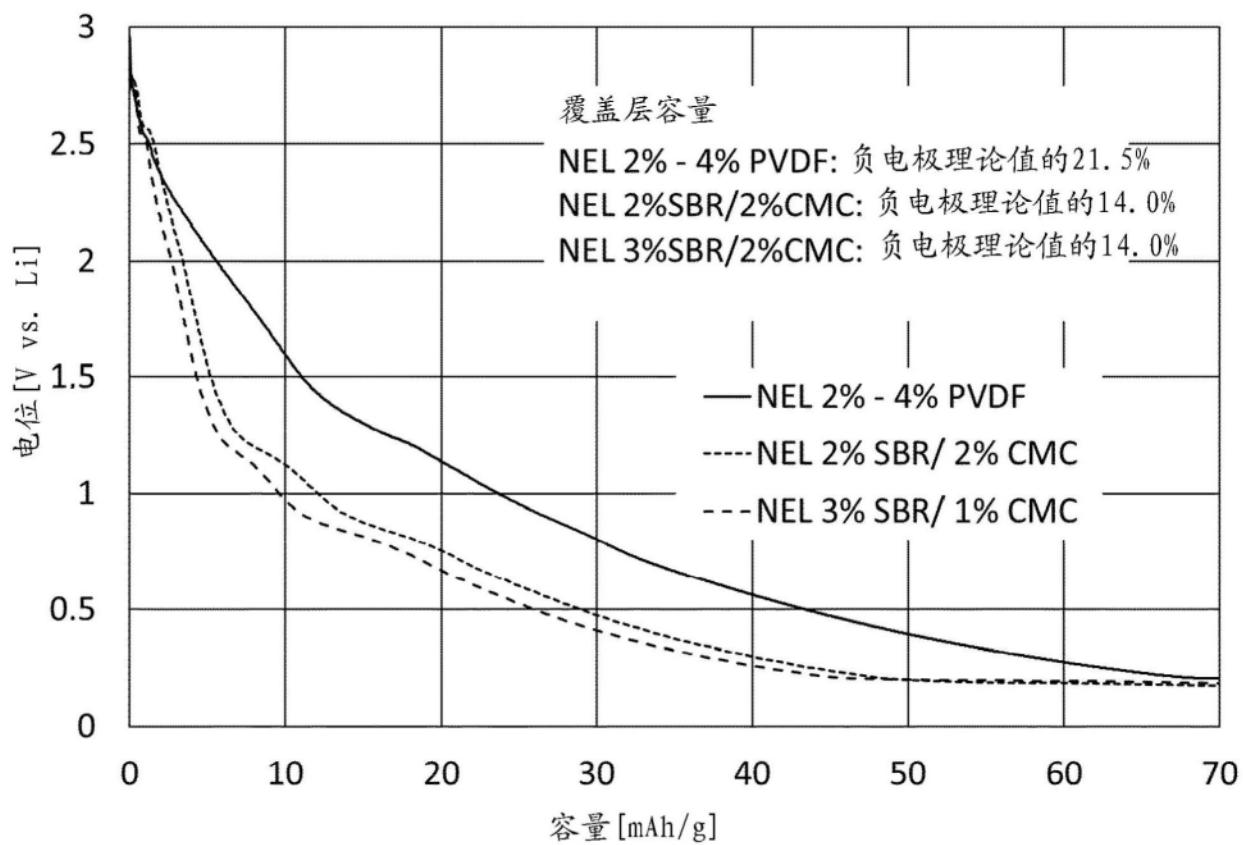


图7

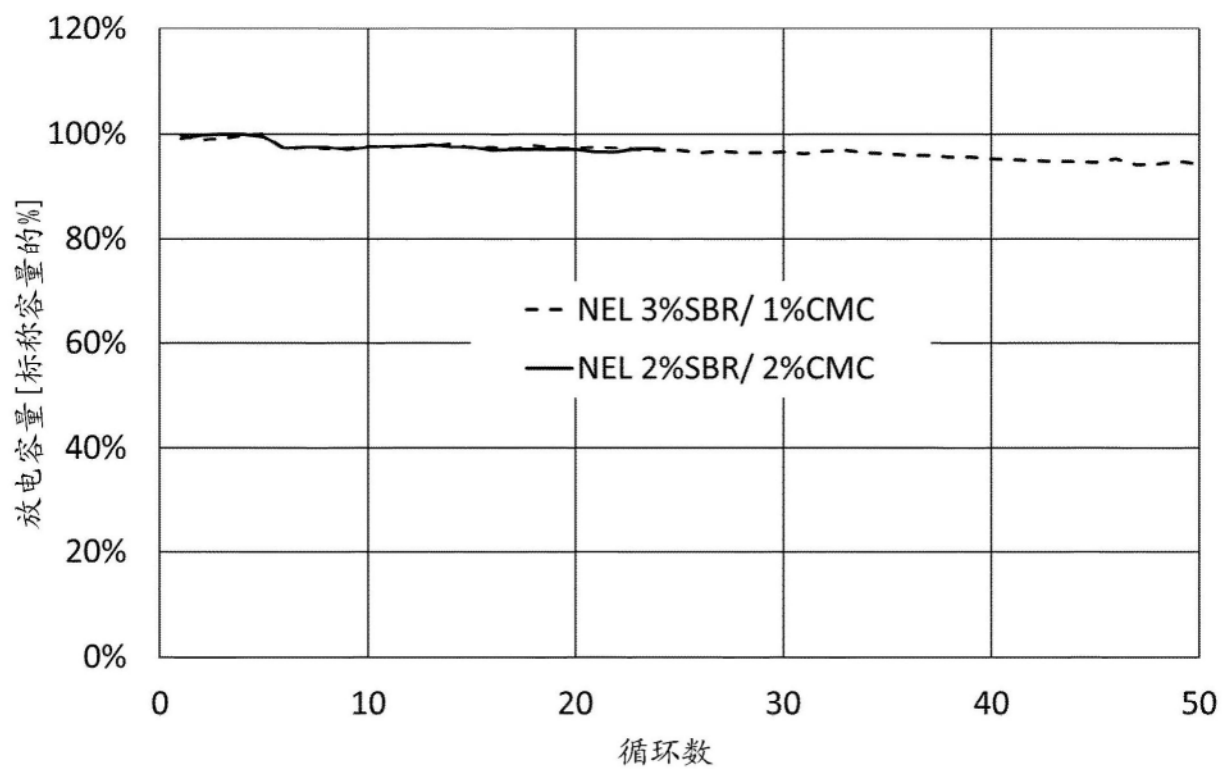
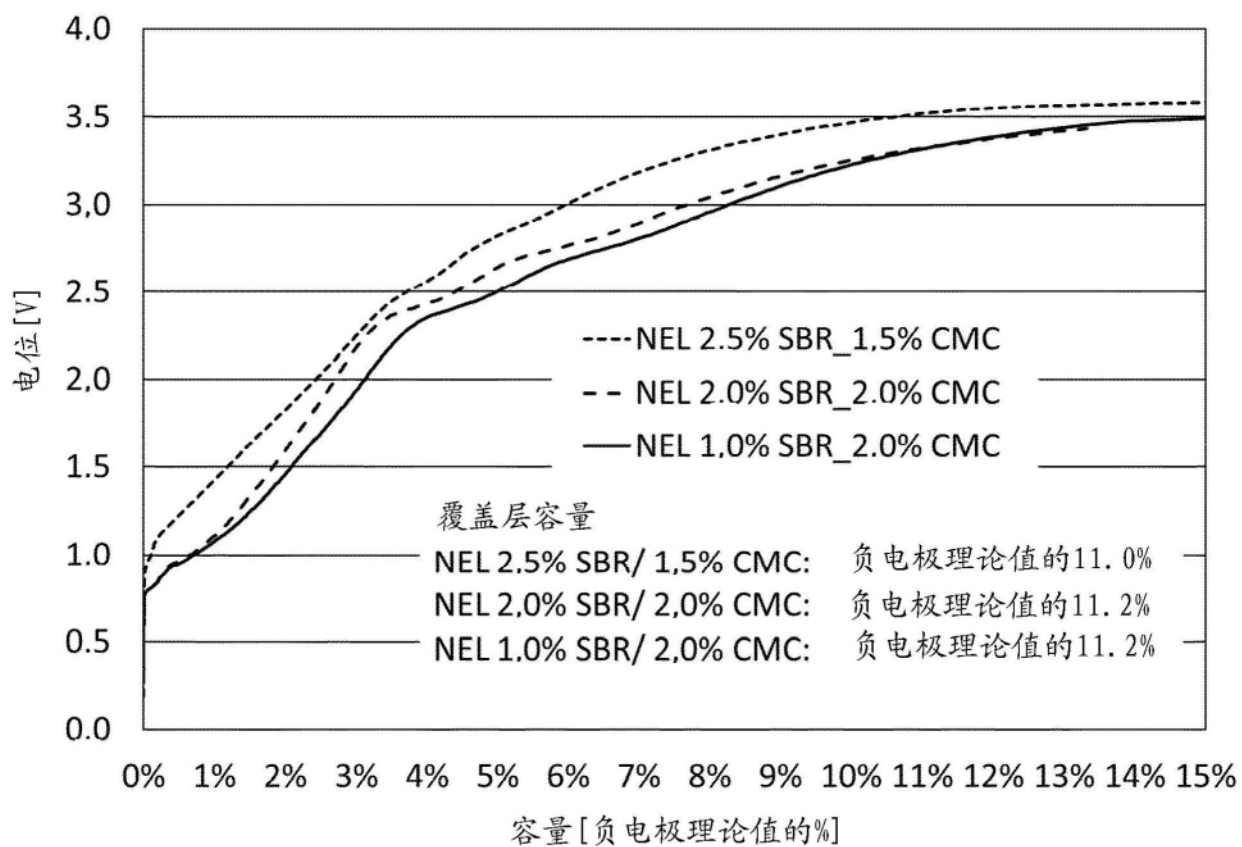


图8



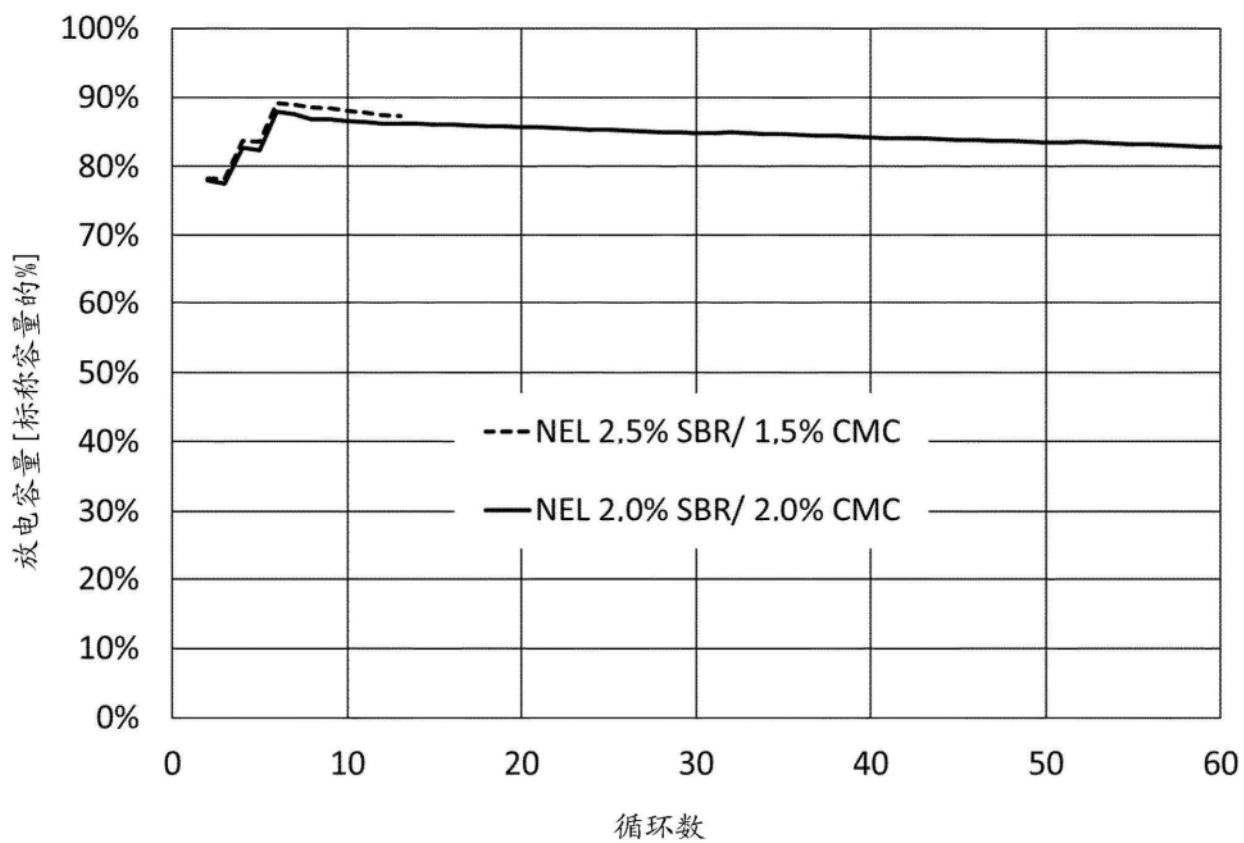


图10

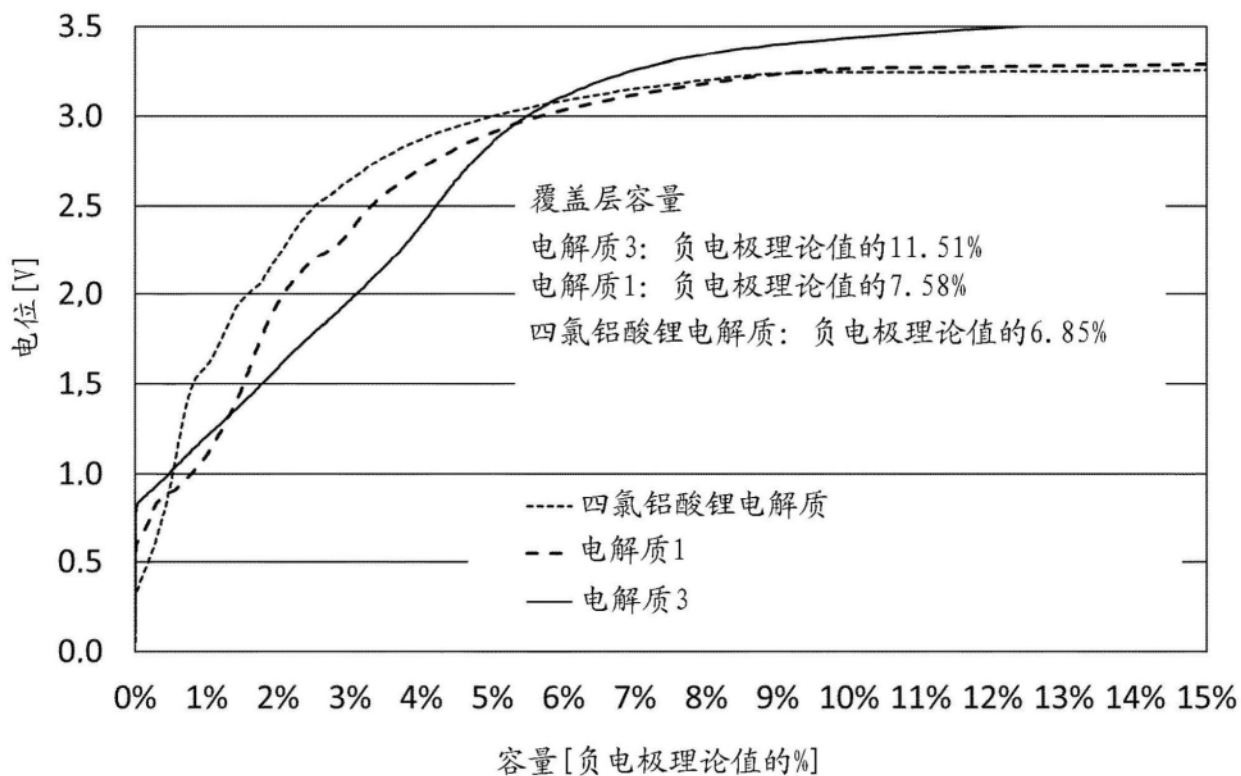


图11

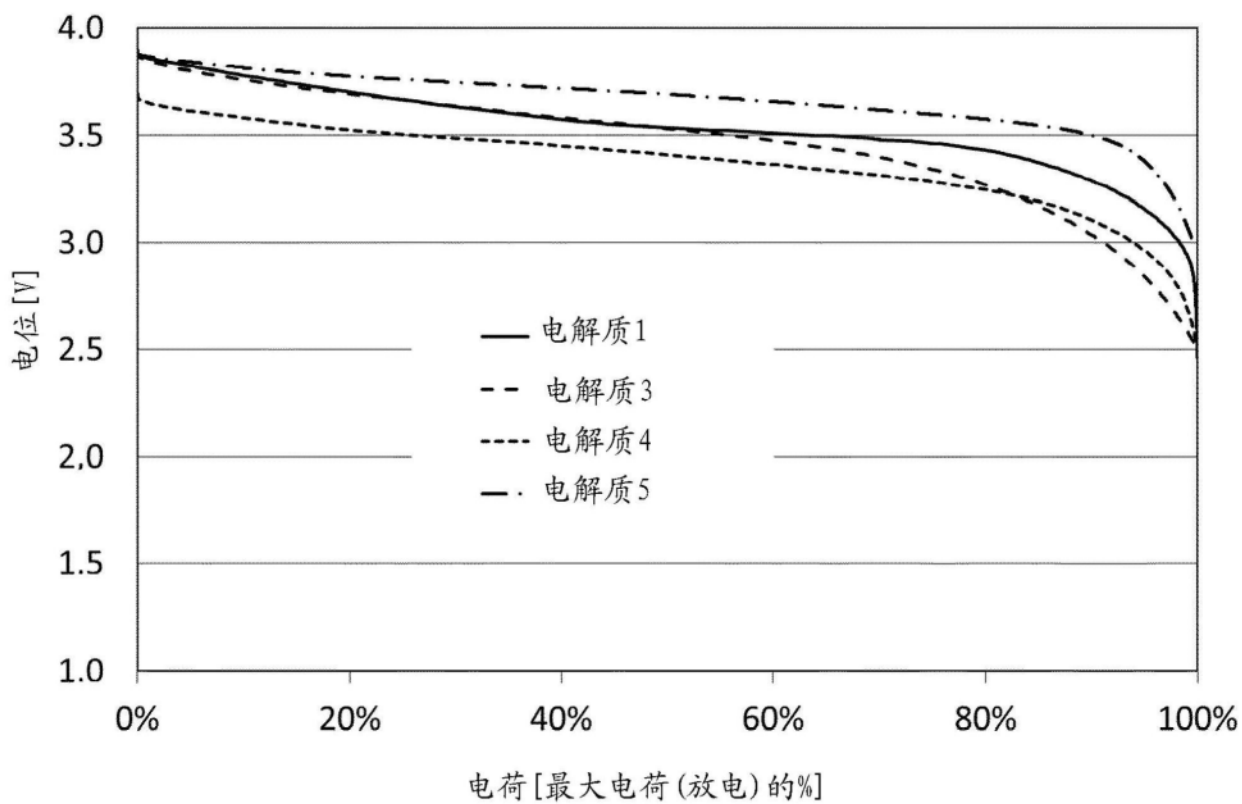


图12

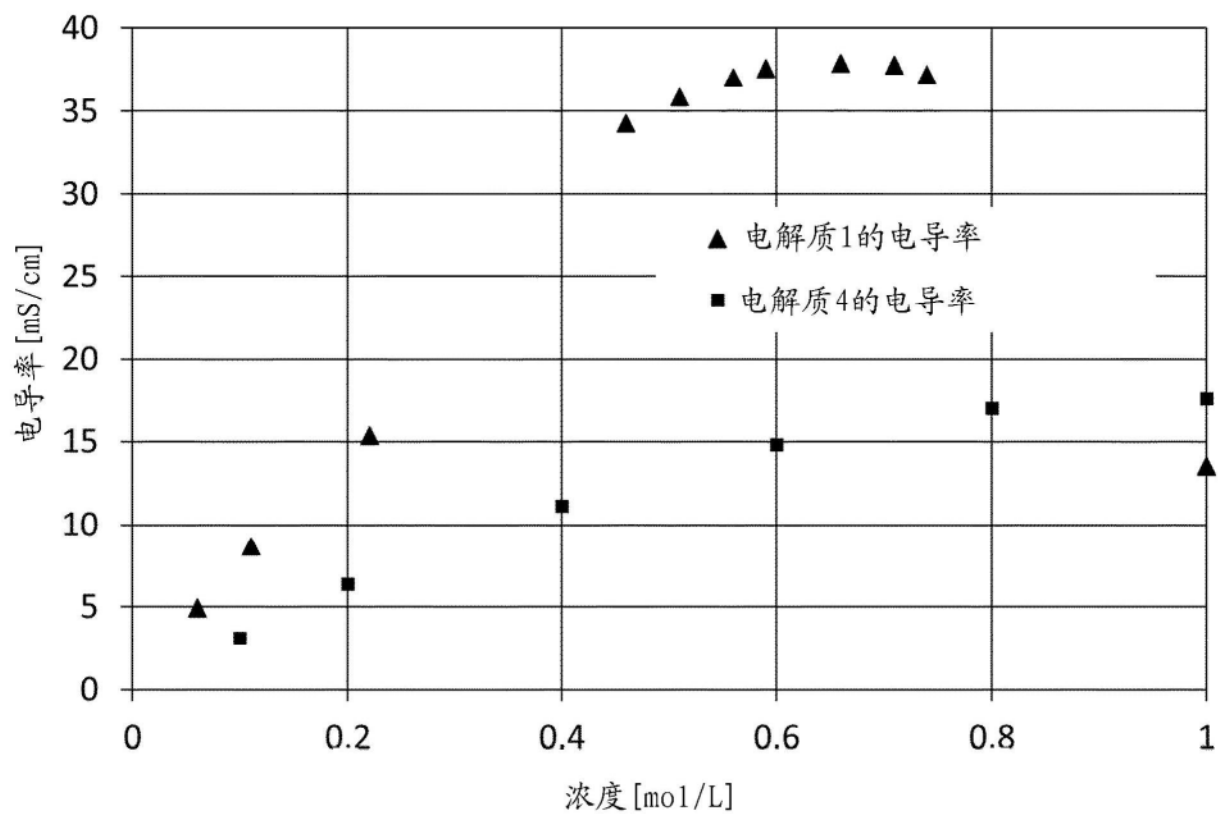


图13

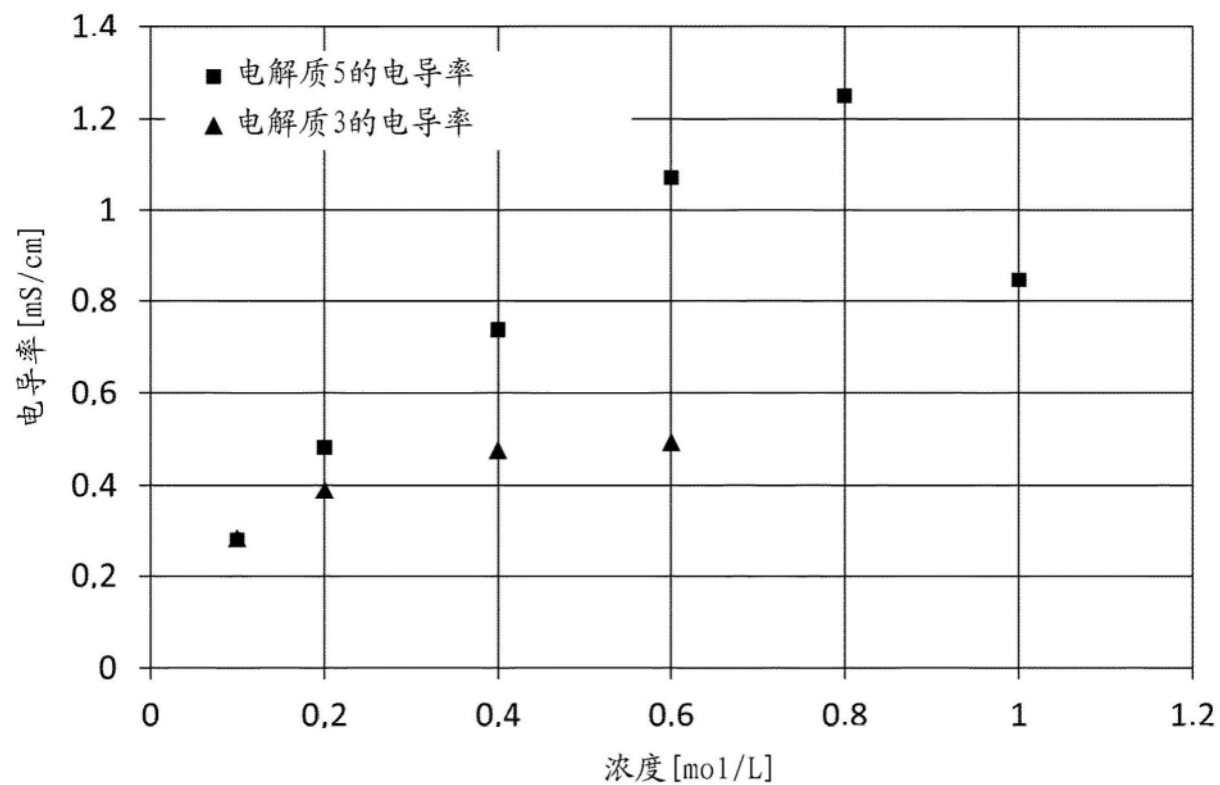


图14