

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
04. August 2022 (04.08.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/161996 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 10/0563 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/80 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(71) Anmelder: INNOLITH TECHNOLOGY AG [CH/CH];
Hirzbodenweg 95, 4052 Basel (CH).

(72) Erfinder: ZINCK, Laurent; 28, Rue de la vallée, 67470
Mothern (FR). HENRICHS, Leonard; Eichelbergweg 14,
76646 Bruchsal (DE).

(74) Anwalt: LEMCKE, BROMMER & PARTNER PA-
TENTANWÄLTE PARTNERSCHAFT MBB; Sieg-
fried-Kühn-Str. 4, 76135 Karlsruhe (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/051745

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2022 (26.01.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21154307.9 29. Januar 2021 (29.01.2021) EP

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

(54) Title: RECHARGEABLE BATTERY CELL

(54) Bezeichnung: WIEDERAUFLADBARE BATTERIEZELLE

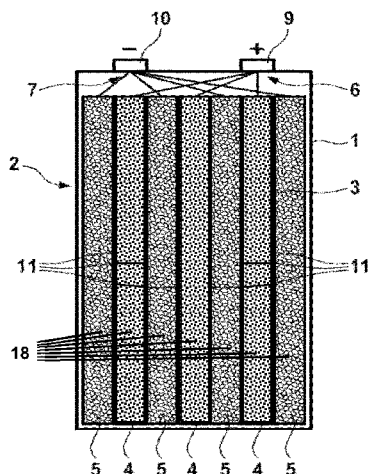
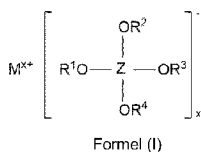


FIG. 1



(57) Abstract: The invention relates to a rechargeable battery cell (2, 20, 40) which contains an active metal, at least one positive electrode (4, 23, 44) with a diverting element (26), at least one negative electrode (5, 22, 45) with a diverting element (27), a housing (1, 28), and an electrolyte, wherein the diverting element (26) of the positive electrode (4, 23, 40) and the diverting element (27) of the negative electrode (5, 22, 45) independently of each other consists of a material that is selected from the group formed by aluminum and copper, and the electrolyte is based on SO₂ and contains at least one first conductive salt with the formula (I), in which M is a metal selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, metals of group 12 of the periodic table, and aluminum; x is an integer from 1 to 3; the substituents R¹, R², R³, and R⁴ are selected independently of one another from the group consisting of C₁-C₁₀ alkyl, C₂-C₁₀ alkenyl, C₂-C₁₀ alkynyl, C₃-C₁₀ cycloalkyl, C₆-C₁₄ aryl, and C₅-C₁₄ heteroaryl; and Z is aluminum or boron.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40), die ein aktives Metall, zumindest eine positive Elektrode (4, 23, 44) mit einem Ableitelement (26), zumindest eine negative Elektrode (5, 22, 45) mit einem Ableitelement (27), ein Gehäuse (1, 28) und einen Elektrolyten enthält, wobei das Ableitelement (26) der positiven Elektrode (4, 23, 40) und das Ableitelement (27) der negativen Elektrode (5, 22, 45) unabhängig voneinander aus einem Material ausgebildet sind, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Aluminium und Kupfer, und wobei der Elektrolyt auf SO₂ basiert und zumindest ein erstes Leitsalz enthält, welches die Formel (I), aufweist, wobei M ein Metall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente und Aluminium; x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; die Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von C₁-C₁₀ Alkyl, C₂-C₁₀ Alkenyl, C₂-C₁₀ Alkynyl, C₃-C₁₀ Cycloalkyl, C₆-C₁₄ Aryl, und C₅-C₁₄ Heteroaryl; und wobei Z Aluminium oder Bor ist.

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Wiederaufladbare BatteriezelleBeschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare Batteriezelle mit einem auf SO_2 -basierenden Elektrolyt.

Wiederaufladbare Batteriezellen sind auf vielen technischen Gebieten von großer Bedeutung. Vielfach werden sie für Anwendungen eingesetzt, bei denen nur kleine wiederaufladbare Batteriezellen mit relativ geringen Stromstärken benötigt werden, wie beispielsweise beim Betrieb von Mobiltelefonen. Daneben gibt es aber auch einen großen Bedarf an größeren wiederaufladbaren Batteriezellen für Hochenergieanwendungen, wobei eine Massenspeicherung von Energie in Form von Batteriezellen für den elektrischen Antrieb von Fahrzeugen von besonderer Bedeutung ist.

Eine wichtige Anforderung bei derartigen wiederaufladbaren Batteriezellen ist eine hohe Energiedichte. Das bedeutet, dass die wiederaufladbare Batteriezelle möglichst viel elektrische Energie je Gewichts- und Volumeneinheit enthalten soll. Hierfür hat sich Lithium als aktives Metall als besonders vorteilhaft erwiesen. Wiederaufladbare Batteriezellen, welche Lithium als aktives Metall enthalten, werden auch als Lithium-Ionen-Zellen bezeichnet. Die Energiedichte dieser Lithium-Ionen-Zellen kann entweder durch Steigerung der spezifischen Kapazität der Elektroden oder durch Steigerung der Zellspannung erhöht werden.

Sowohl die positive als auch die negative Elektrode von Lithium-Ionen-Zellen sind als Insertionselektroden ausgebildet. Unter dem Begriff „Insertionselektrode“ im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Elektroden verstanden, welche eine Kristallstruktur aufweisen, in die Ionen des aktiven Metalls beim Betrieb der Lithium-Ionen-Zelle ein- und ausgelagert werden können. Als aktives Metall einer wiederaufladbaren Batteriezelle bezeichnet man das Metall, dessen Ionen innerhalb des Elektrolyten beim Laden oder Entladen der Zelle zur negativen oder positiven Elektrode wandern und dort an elektrochemischen Prozessen teilnehmen. Im Falle einer Insertionselektrode bedeutet das, dass sich die Elektrodenprozesse nicht nur an der Oberfläche der Elektroden, sondern auch innerhalb der Kristallstruktur abspielen können. Beim Laden der Lithium-Ionen-Zelle werden die Ionen des aktiven Metalls aus der positiven Elektrode ausgelagert und in die negative Elektrode eingelagert. Beim Entladen der Lithium-Ionen-Zelle läuft der umgekehrte Prozess ab. Diese elektrochemischen Prozesse führen direkt oder indirekt zur Abgabe von Elektronen in

den externen Stromkreis oder zur Aufnahme von Elektronen aus dem externen Stromkreis. Damit die Elektronen in den externen Stromkreis abgegeben oder aus dem externen Stromkreis aufgenommen werden können, weisen die positive und negative Elektrode der Lithium-Ionen-Zelle jeweils ein Ableitelement auf. Diese Ableitelemente sind wichtige Bestandteile der positiven und negativen Elektrode. Die in den Elektrodenreaktionen der ersten Elektrode freigesetzten Elektronen (e^-) werden über ihr Ableitelement in den externen Stromkreis abgegeben. Die bei den Elektrodenreaktionen der zweiten Elektrode benötigten Elektronen werden vom Ableitelement dieser Elektrode aus dem externen Stromkreis geliefert. Eine gute elektronische Leitfähigkeit beider Ableitelemente ist Voraussetzung für eine hohe Strombelastbarkeit der Batteriezelle. Die Ableitelemente können beispielsweise planar in Form eines Metallblechs oder dreidimensional in Form eines porösen Metallschaums ausgebildet sein. Die aktiven Materialien der negativen oder positiven Elektrode werden in den Metallschaum eingebracht oder auf das planare Metallblech der Ableitelemente aufgebracht. Das aktive Material in dem Metallschaum und die Beschichtung des planaren Metallblechs mit dem aktiven Material sind porös, so dass der verwendete Elektrolyt in die jeweilige poröse Struktur eindringen kann und dadurch mit dem jeweiligen Ableitelement in Kontakt steht. Beim Laden und Entladen einer Batteriezelle wird eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden aufgebaut. Reaktionen des Ableitelements mit den aktiven Elektrodenmaterialien oder dem Elektrolyten können durch diese Potentialdifferenz begünstigt werden. Das Material des Ableitelements muss also im entsprechenden Potentialbereich sowohl inert gegenüber den verwendeten aktiven Elektrodenmaterialien als auch gegenüber dem verwendeten Elektrolyten sein, ohne dass unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden. Daher muss bei der Wahl eines geeigneten Ableitelements der verwendete Elektrolyt und der zu erwartende Potentialbereich berücksichtigt werden. Im nachfolgenden Text stellen die Begriffe „Ableitelement“, „Ableiter“ und „Stromableiter“ Synonyme dar.

Auch der Elektrolyt ist ein wichtiges Funktionselement jeder wiederaufladbaren Batteriezelle. Er enthält meistens ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch und mindestens ein Leitsalz. Feststoffelektrolyte oder ionische Flüssigkeiten enthalten zum Beispiel kein Lösungsmittel, sondern nur das Leitsalz. Der Elektrolyt steht mit der positiven und der negativen Elektrode der Batteriezelle in Kontakt. Mindestens ein Ion des Leitsalzes (Anion oder Kation) ist in dem Elektrolyten derartig beweglich, dass durch Ionenleitung ein für die Funktion der wiederaufladbaren Batteriezelle erforderlicher Ladungstransport zwischen den Elektroden stattfinden kann. Der Elektrolyt wird ab einer bestimmten oberen Zellspannung der wiederaufladbaren Batteriezelle oxidativ elektrochemisch zersetzt. Dieser Vorgang führt oft zu einer irreversiblen Zerstörung von Bestandteilen des Elektrolyten

und damit zu einem Ausfall der wiederaufladbaren Batteriezelle. Auch reduktive Prozesse können den Elektrolyten ab einer bestimmten unteren Zellspannung zersetzen. Um diese Prozesse zu vermeiden, werden die positive und die negative Elektrode derart gewählt, dass die Zellspannung unter- bzw. oberhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegt. Der Elektrolyt bestimmt somit das Spannungsfenster (in Engl.: voltage window), in dessen Bereich eine wiederaufladbare Batteriezelle reversibel betrieben, das heißt (d.h.) wiederholt aufgeladen und entladen werden kann.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Lithium-Ionen-Zellen enthalten einen Elektrolyten, der aus einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und einem darin gelösten Leitsalz besteht. Bei dem Leitsalz handelt es sich um ein Lithiumsalz wie beispielsweise Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6). Das Lösungsmittelgemisch kann beispielsweise Ethylencarbonat enthalten. Der Elektrolyt LP57, der die Zusammensetzung 1 M LiPF_6 in EC:EMC 3:7 aufweist, ist ein Beispiel für einen solchen Elektrolyten. Aufgrund des organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs werden derartige Lithium-Ionen-Zellen auch als organische Lithium-Ionen-Zellen bezeichnet.

Neben dem im Stand der Technik häufig verwendeten Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz werden auch andere Leitsalze für organische Lithium-Ionen-Zellen beschrieben. So beschreibt zum Beispiel das Dokument JP 4 306858 B2 (im Nachfolgenden bezeichnet als [V1]) Leitsalze in Form von Tetraalkoxy- oder Tetraaryloxyboratsalzen, die fluoriert oder teilfluoriert sein können. Die JP 2001 143750 A (im Nachfolgenden bezeichnet als [V2]) berichtet von fluorierten oder teilfluorierten Tetraalkoxyboratsalzen und Tetraalkoxyaluminatsalzen als Leitsalze. In beiden Dokumenten [V1] und [V2] werden die beschriebenen Leitsalze in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen gelöst und in organische Lithium-Ionen-Zellen eingesetzt.

Es ist seit langem bekannt, dass das ungewollte Überladen von organischen Lithium-Ionen-Zellen zu einer irreversiblen Zersetzung von Elektrolytkomponenten führt. Dabei findet die oxidative Zersetzung des organischen Lösungsmittels und/oder des Leitsalzes an der Oberfläche der positiven Elektrode statt. Die während dieser Zersetzung gebildete Reaktionswärme und die dabei entstehenden gasförmigen Produkte sind für den darauffolgenden, sogenannten „Thermal Runaway“ (englisch für „thermisches Durchgehen“) und die dadurch resultierende Zerstörung der organischen Lithium-Ionen-Zelle verantwortlich. Die überwiegende Mehrheit an Ladeprotokollen für diese organischen Lithium-Ionen-Zellen zieht die Zellspannung als Indikator für das Ladeende heran. Hierbei sind Unfälle durch den Thermal Runaway besonders wahrscheinlich bei der Verwendung von Multizellen-Batteriepacks, in denen mehrere organische Lithium-Ionen-Zellen mit nicht übereinstimmenden Kapazitäten in Reihe geschaltet werden.

Deshalb sind organische Lithium-Ionen-Zellen problematisch hinsichtlich ihrer Stabilität sowie langfristigen Betriebssicherheit. Sicherheitsrisiken werden insbesondere auch durch die Brennbarkeit des organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs verursacht. Wenn eine organische Lithium-Ionen-Zelle Feuer fängt oder sogar explodiert, bildet das organische Lösungsmittel des Elektrolyten ein brennbares Material. Um solche Sicherheitsrisiken zu vermeiden, müssen zusätzliche Maßnahmen getroffen werden. Zu diesen Maßnahmen zählen insbesondere eine sehr exakte Regelung der Lade- und Entladevorgänge der organischen Lithium-Ionen-Zelle sowie eine optimierte Batteriekonstruktion. Weiterhin enthält die organische Lithium-Ionen-Zelle Komponenten, die bei ungewollter Temperaturerhöhung schmelzen und hierbei die organische Lithium-Ionen-Zelle mit geschmolzenem Kunststoff fluten können. Dadurch wird eine weitere unkontrollierte Temperaturerhöhung vermieden. Diese Maßnahmen führen jedoch zu erhöhten Produktionskosten bei der Herstellung der organischen Lithium-Ionen-Zelle sowie zu einem erhöhten Volumen und Gewicht. Weiterhin vermindern diese Maßnahmen die Energiedichte der organischen Lithium-Ionen-Zelle.

Eine aus dem Stand der Technik bekannte Weiterentwicklung sieht die Verwendung eines Elektrolyten auf Schwefeldioxid (SO_2)-Basis anstatt eines organischen Elektrolyten für wiederaufladbare Batteriezellen vor. Wiederaufladbare Batteriezellen, welche einen auf SO_2 -basierenden Elektrolyten enthalten, weisen unter anderem eine hohe ionische Leitfähigkeit auf. Unter dem Begriff "auf SO_2 -basierender Elektrolyt" ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Elektrolyt zu verstehen, der SO_2 nicht nur als Zusatz in geringer Konzentration enthält, sondern bei dem die Beweglichkeit der Ionen des Leitsalzes, das in dem Elektrolyten enthalten ist und den Ladungstransport bewirkt, zumindest teilweise, größtenteils oder sogar vollständig durch SO_2 gewährleistet ist. Das SO_2 dient also als Lösungsmittel für das Leitsalz. Bei dem Leitsalz handelt es sich z.B. oft um Lithiumtetrachloroaluminat (LiAlCl_4), welches mit dem gasförmigen SO_2 einen flüssigen Solvatkomplex bildet, wobei das SO_2 gebunden und der Dampfdruck gegenüber dem reinen SO_2 merklich gesenkt wird. Es entstehen Elektrolyte mit niederem Dampfdruck. Derartige Elektrolyten auf SO_2 -Basis haben im Vergleich zu den zuvor beschriebenen organischen Elektrolyten den Vorteil der Nichtbrennbarkeit. Sicherheitsrisiken, welche durch die Brennbarkeit des Elektrolyten bestehen, können dadurch ausgeschlossen werden.

Beispielsweise geht aus der EP 2 534 725 B1 (im Nachfolgenden bezeichnet als [V3]) eine wiederaufladbare Batteriezelle mit einem auf SO_2 -basierenden Elektrolyten hervor, der als Leitsalz vorzugsweise ein Tetrahalogenoaluminat, insbesondere LiAlCl_4 , enthält.

In Bezug auf Ableitelemente wird in der [V3] berichtet, dass „für die Stromableiter von und zu den Elektroden [...] häufig Nickel oder eine Nickellegierung verwendet“ wird. Weiter heißt es in diesem Dokument, dass Nickelschaum gebräuchlich als Ableiter der Elektroden ist.

5

Auch aus der US 2004/0157129 A1 (im Nachfolgenden bezeichnet als [V4]) geht eine wiederaufladbare Batteriezelle mit einem auf SO₂-basierenden Elektrolyten hervor. Die Erfinder der [V4] haben festgestellt, dass unerwünschte Reaktionen des Ableitelementes mit dem auf SO₂-basierenden Elektrolyten, insbesondere mit den chloridhaltigen Leitsalzen, wie z.B. LiAlCl₄, stattfinden. Besonders tritt dieses Problem bei Batteriezellen auf, die beim Laden sehr hohe Zellspannungen (mehr als 4 Volt) erreichen. Das Problem wird durch eine Batteriezelle gelöst, bei der ein elektronisch leitendes Ableitelement mindestens einer Elektrode in einer Oberflächenschicht als Reaktionsschutzmaterial, das zum Schutz des Ableitelementes gegen unerwünschte Reaktionen dient, eine Legierung von Chrom mit einem anderen Metall und/oder ein Schutzmetall enthält.

10

15

Auch die EP 2534719 B1 (im Nachfolgenden bezeichnet als [V5]) offenbart einen auf SO₂-basierenden Elektrolyten mit unter anderem LiAlCl₄ als Leitsalz. Dieses LiAlCl₄ bildet mit dem SO₂ beispielsweise Komplexe der Formel LiAlCl₄ * 1,5 mol SO₂ oder LiAlCl₄ * 6 mol SO₂. Als positive Elektrode wird in der [V5] Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) verwendet. LiFePO₄ hat eine geringere Ladeschlussspannung (3,7 V) im Vergleich zu LiCoO₂ (4,2 V). Die Problematik der unerwünschten Reaktionen des Ableitelementes tritt in dieser wiederaufladbaren Batteriezelle nicht auf, da obere Potentiale von 4,1 Volt nicht erreicht werden.

20

Ein weiteres Problem bei den auf SO₂-basierenden Elektrolyten besteht darin, dass viele, insbesondere auch für organische Lithium-Ionen-Zellen bekannte Leitsalze nicht in SO₂ löslich sind.

25

Tabelle 2: Löslichkeiten verschiedener Leitsalze in SO₂

<u>Leitsalz</u>	<u>Löslichkeit / mol/L</u> <u>in SO₂</u>	<u>Leitsalz</u>	<u>Löslichkeit / mol/L</u> <u>in SO₂</u>
LiF	2,1·10 ⁻³	LiPF ₆	1,5·10 ⁻²
LiBr	4,9·10 ⁻³	LiSbF ₆	2,8·10 ⁻⁴
Li ₂ SO ₄	2,7·10 ⁻⁴	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	1,4·10 ⁻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	$4.3 \cdot 10^{-4}$
LiBF_4	$1.7 \cdot 10^{-3}$	LiCF_3SO_3	$6.3 \cdot 10^{-4}$
LiAsF_6	$1.4 \cdot 10^{-3}$		

Messungen ergaben, dass SO_2 ein schlechtes Lösungsmittel für viele Leitsalze ist, wie z.B. Lithiumfluorid (LiF), Lithiumbromid (LiBr), Lithiumsulfat (Li_2SO_4), Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Trilithiumhexafluoroaluminat (Li_3AlF_6), Lithiumhexafluoroantimonat (LiSbF_6), Lithium Difluoro(oxalato)borat ($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$), Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiummetaborat (LiBO_2), Lithiumaluminat (LiAlO_2), Lithiumtriflat (LiCF_3SO_3) und Lithiumchlorsulfonat (LiSO_3Cl). Die Löslichkeiten dieser Leitsalze liegen in SO_2 bei ca. $10^{-2} - 10^{-4}$ mol/L (siehe Tabelle 2). Bei diesen geringen Salz-Konzentrationen kann davon ausgegangen werden, dass allenfalls nur geringe Leitfähigkeiten vorliegen, die für den sinnvollen Betrieb einer wiederaufladbaren Batteriezelle nicht ausreichend sind.

Um die Einsatzmöglichkeiten sowie Eigenschaften von wiederaufladbaren Batteriezellen, die einen auf SO_2 -basierenden Elektrolyten enthalten, weiter zu verbessern, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine wiederaufladbare Batteriezelle mit einem auf SO_2 -basierenden Elektrolyten anzugeben, die gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten wiederaufladbaren Batteriezellen

- Elektroden mit inerten Ableitelementen aufweist, die keine Reaktionen mit dem auf SO_2 -basierenden Elektrolyten zeigen und auch bei höheren Ladepotentialen stabil sind;
- Elektroden mit Ableitelementen aufweist, die sich weder bei hohen Potentialen auflösen noch oxidative Elektrolytzersetzung beschleunigen. Darüberhinausgehend dürfen Reaktionen zur Deckschichtbildung nicht beeinträchtigt werden.
- ein breites elektrochemisches Fenster hat, sodass keine oxidative Elektrolytzersetzung an der positiven Elektrode auftritt;
- eine stabile Deckschicht auf der negativen Elektrode aufweist, wobei die Deckschichtkapazität niedrig sein sollte und im weiteren Betrieb keine weitere reduktive Elektrolytzersetzung an der negativen Elektrode auftritt;

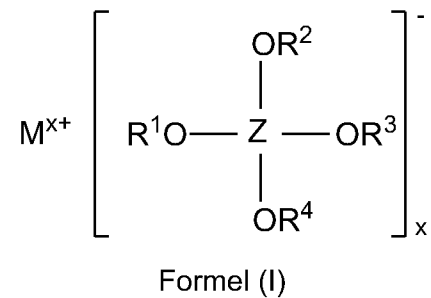
- einen auf SO₂-basierenden Elektrolyten enthält, der eine für Leitsalze gute Löslichkeit aufweist und damit ein guter Ionenleiter und elektronischer Isolator ist, damit der Ionentransport erleichtert und die Selbstentladung auf ein Minimum beschränkt werden kann;
- 5 - einen auf SO₂-basierenden Elektrolyten enthält, der auch gegenüber anderen Komponenten der wiederaufladbaren Batteriezelle, wie Separatoren, Elektrodenmaterialien und Zellverpackungsmaterialien, inert ist,
- gegen verschiedene Missbräuche, wie elektrische, mechanische oder thermische, robust ist;
- 10 - einen auf SO₂-basierenden Elektrolyten enthält, der eine gesteigerte Stabilität gegenüber Restmengen an Wasser in den Zellkomponenten von wiederaufladbaren Batteriezellen aufweist;
- verbesserte elektrische Leistungsdaten, insbesondere eine hohe Energiedichte aufweist;
- 15 - eine verbesserte Überladefähigkeit und Tiefentladefähigkeit und eine geringere Selbstentladung aufweist;
- eine gesteigerte Lebensdauer, insbesondere eine hohe Zahl nutzbarer Lade- und Entladezyklen zeigt und
- einen möglichst niedrigen Preis und eine hohe Verfügbarkeit aufweist. Dies ist von besonderer Bedeutung bei großen Batterien oder bei Batterien mit einer großen
- 20 Verbreitung.

Derartige wiederaufladbare Batteriezellen sollen insbesondere auch sehr gute elektrische Energie- und Leistungsdaten, eine hohe Betriebssicherheit und Lebensdauer, insbesondere eine hohe Zahl nutzbarer Lade- und Entladezyklen aufweisen, ohne dass sich hier-
25 bei der Elektrolyt im Betrieb der wiederaufladbaren Batteriezelle zersetzt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine wiederaufladbare Batteriezelle mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Die Ansprüche 2 bis 27 beschreiben vorteilhafte Weiterbildungen der
30 erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle.

Eine erfindungsgemäße wiederaufladbare Batteriezelle umfasst ein aktives Metall, zumindest eine positive Elektrode mit einem Ableitelement, zumindest eine negative Elektrode mit einem Ableitelement, ein Gehäuse und einen Elektrolyten. Das Ableitelement der positiven Elektrode und das Ableitelement der negativen Elektrode sind unabhängig voneinander
35 aus einem Material ausgebildet, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird

von Aluminium und Kupfer. Der Elektrolyt basiert auf SO₂ und enthält zumindest ein erstes Leitsalz. Dieses erste Leitsalz weist die Formel (I)



5

auf. In Formel (I) ist M ein Metall, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente und Aluminium. x ist eine ganze Zahl von 1 bis 3. Die Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von

10 C₁-C₁₀ Alkyl, C₂-C₁₀ Alkenyl, C₂-C₁₀ Alkynyl, C₃-C₁₀ Cycloalkyl, C₆-C₁₄ Aryl und C₅-C₁₄ Heteroaryl. Das Zentralatom Z ist entweder Aluminium oder Bor.

Unter dem Begriff „Ableitelement“ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein elektronisch leitendes Element bezeichnet, welches dazu dient, den erforderlichen elektronisch leitenden Anschluss eines aktiven Materials der jeweiligen Elektrode an den äußeren Stromkreislauf zu ermöglichen. Hierfür steht das jeweilige Ableitelement in elektronisch leitendem Kontakt mit dem an der Elektrodenreaktion der jeweiligen Elektrode beteiligten, aktiven Material.

20

Der in der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle verwendete, auf SO₂-basierende Elektrolyt enthält SO₂ nicht nur als Zusatz in geringer Konzentration, sondern in Konzentrationen, bei denen die Beweglichkeit der Ionen des ersten Leitsalzes, das in dem Elektrolyten enthalten ist und den Ladungstransport bewirkt, zumindest teilweise, größtenteils oder sogar vollständig durch das SO₂ gewährleistet ist. Das erste Leitsalz ist in dem

25 Elektrolyten gelöst und zeigt darin eine sehr gute Löslichkeit. Es kann mit dem gasförmigen SO₂ einen flüssigen Solvatkomplex bilden, in welchem das SO₂ gebunden wird. In diesem Fall sinkt der Dampfdruck des flüssigen Solvatkomplexes gegenüber dem reinen SO₂ deutlich und es entstehen Elektrolyte mit niederem Dampfdruck. Es liegt jedoch auch im Rahmen der Erfindung, dass es bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Elektrolyten, je nachdem welche chemische Struktur das erste Leitsalz nach Formel (I) hat, zu keiner Dampfdruckerniedrigung kommen kann. Im letztgenannten Fall ist es bevorzugt, dass

30

bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Elektrolyten bei Tieftemperatur oder unter Druck gearbeitet wird. Der Elektrolyt kann auch mehrere Leitsalze der Formel (I) enthalten, welche in ihrer chemischen Struktur voneinander abweichen.

- 5 Der Begriff „C₁-C₁₀ Alkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit einem bis zehn Kohlenstoffatomen. Hierunter fallen insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und dergleichen.
- 10 Der Begriff „C₂-C₁₀ Alkenyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen zumindest eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Hierunter fallen insbesondere Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-n-Butenyl, 2-n-Butenyl, iso-Butenyl, 1-Pentenyl, 1-Hexenyl, 1-Heptenyl, 1-Octenyl, 1-Nonenyl, 1-Decenyl und dergleichen.
- 15 Der Begriff „C₂-C₁₀ Alkynyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen zumindest eine C-C-Dreifachbindung aufweisen. Hierunter fallen insbesondere Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-n-Butinyl, 2-n-Butinyl, iso-Butinyl, 1-Pentinyl, 1-Hexinyl, 1-Heptinyl, 1-Octinyl, 1-Noninyl, 1-Decinyl und dergleichen.
- 20 Der Begriff „C₃-C₁₀ Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung zyklische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit drei bis zehn Kohlenstoffatomen. Hierunter fallen insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclohexyl, Cyclononyl und Cyclodecanyl.
- 25 Der Begriff „C₆-C₁₄ Aryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung aromatische Kohlenwasserstoffgruppen mit sechs bis vierzehn ringständigen Kohlenstoffatomen. Hierunter fallen insbesondere Phenyl (C₆H₅ Gruppe), Naphthyl (C₁₀H₇ Gruppe) und Anthracyl (C₁₄H₉ Gruppe).
- 30 Der Begriff „C₅-C₁₄ Heteroaryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung aromatische Kohlenwasserstoffgruppen mit fünf bis vierzehn ringständigen Kohlenwasserstoffatomen, bei welchen zumindest ein Kohlenwasserstoff-Atom durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atom ersetzt bzw. ausgetauscht ist. Hierunter fallen insbesondere Pyrrolyl, Furanyl, Thiophenyl, Pyridinyl, Pyranyl, Thiopyranyl und dergleichen. Alle der vorgenannten Kohlenwasserstoffgruppen sind jeweils über das Sauerstoff-Atom an Zentralatom gemäß
- 35 Formel (I) gebunden.

Ein wiederaufladbare Batteriezelle mit einem derartigen Elektrolyten hat gegenüber wiederaufladbaren Batteriezellen mit aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolyten den Vorteil, dass das darin enthaltene erste Leitsalz eine höhere Oxidationsstabilität aufweist und infolgedessen im Wesentlichen keine Zersetzung bei höheren Zellspannungen zeigt. Dieser Elektrolyt ist oxidationsstabil bevorzugt mindestens bis zu einem oberen Potential von 4,0 Volt, weiter bevorzugt mindestens bis zu einem oberen Potential von 4,2 Volt, weiter bevorzugt mindestens bis zu einem oberen Potential von 4,4 Volt, weiter bevorzugt mindestens bis zu einem oberen Potential von 4,6 Volt, weiter bevorzugt mindestens bis zu einem oberen Potential von 4,8 Volt und besonders bevorzugt mindestens bis zu einem oberen Potential von 5,0 Volt. Somit kommt es bei der Verwendung eines solchen Elektrolyten in einer wiederaufladbaren Batteriezelle zu einer nur geringen oder sogar gar keinen Elektrolytzersetzung innerhalb der Arbeitspotentiale, d.h. im Bereich zwischen der Ladeschlussspannung und der Entladeschlussspannung beider Elektroden der wiederaufladbaren Batteriezelle. Dadurch können erfindungsgemäße wiederaufladbare Batteriezellen eine Ladeschlussspannung von mindestens 4,0 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 4,4 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 4,8 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 5,2 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 5,6 Volt und besonders bevorzugt von mindestens 6,0 Volt aufweisen. Die Lebensdauer der wiederaufladbaren Batteriezelle, die diesen Elektrolyten enthält, ist gegenüber wiederaufladbaren Batteriezellen, die aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolyten enthalten, deutlich verlängert.

Weiterhin ist eine wiederaufladbaren Batteriezelle mit einem solchem Elektrolyten auch tieftemperaturfest. Bei einer Temperatur von z.B. -40°C können noch 61% der geladenen Kapazität entladen werden. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten bei tiefen Temperaturen ist ausreichend zum Betrieb einer Batteriezelle. Weiterhin weist eine wiederaufladbaren Batteriezelle mit einem solchem Elektrolyten eine gesteigerte Stabilität gegenüber Restmengen an Wasser auf. Sofern sich in dem Elektrolyten noch geringe Restmengen an Wasser (im ppm-Bereich) befinden, bildet der Elektrolyt bzw. das erste Leitsalz mit dem Wasser im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten, auf SO_2 -basierenden Elektrolyten Hydrolyseprodukte, welche deutlich weniger aggressiv gegenüber den Zellkomponenten sind. Aufgrund dessen spielt eine Wasserfreiheit des Elektrolyts im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten, auf SO_2 -basierenden Elektrolyten eine weniger bedeutende Rolle. Diese Vorteile des erfindungsgemäßen Elektrolyten überwiegen den Nachteil, der dadurch entsteht, dass das erste Leitsalz nach Formel (I) eine im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Leitsalze deutlich höhere Anionen-

größe aufweist. Diese höhere Anionengröße führt zu einer im Vergleich zur Leitfähigkeit von LiAlCl_4 geringeren Leitfähigkeit des ersten Leitsalzes gemäß Formel (I).

Ableitelemente der positiven und negativen Elektrode

5

Nachfolgend sind vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle im Hinblick auf das Ableitelement der positiven Elektrode und das Ableitelement der negativen Elektrode beschrieben:

- 10 Sowohl die positive Elektrode als auch die negative Elektrode weisen erfindungsgemäß ein Ableitelement auf. Diese Ableitelemente dienen dazu, den erforderlichen elektronisch leitenden Anschluss des aktiven Materials der jeweiligen Elektrode an den äußeren Stromkreislauf zu ermöglichen. Hierfür steht das Ableitelement in Kontakt mit dem, an der Elektrodenreaktion der jeweiligen Elektrode beteiligten, aktiven Material. Wie bereits zuvor
- 15 erwähnt, sind das Ableitelement der positiven Elektrode und das Ableitelement der negativen Elektrode erfindungsgemäß unabhängig voneinander aus einem Material ausgebildet, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Aluminium und Kupfer. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass das Ableitelement der positiven Elektrode aus Aluminium besteht. In einer weiteren
- 20 vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle ist das Ableitelement der negativen Elektrode aus Kupfer ausgebildet. Das Ableitelement der positiven Elektrode und/oder das Ableitelement der negativen Elektrode kann einteilig oder auch mehrteilig ausgebildet sein.
- 25 Das Ableitelement der positiven Elektrode und/oder das Ableitelement der negativen Elektrode kann planar in Form eines dünnen Metallblechs oder einer dünnen Metallfolie ausgebildet sein. Das dünne Metallblech oder die dünne Metallfolie können eine durchbrochene bzw. netzartige Struktur aufweisen. Das planare Ableitelement kann auch aus einer mit Metall beschichteten Kunststoffolie ausgebildet sein. Diese Metallbeschichtung weist
- 30 vorzugsweise eine Dicke im Bereich von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $20\ \mu\text{m}$ auf. Das aktive Material der jeweiligen Elektrode ist vorzugsweise auf die Oberfläche des dünnen Metallblechs, der dünnen Metallfolie oder der mit Metall beschichteten Kunststoffolie aufgebracht. Das aktive Material kann auf der Vorder- und/oder der Rückseite des planaren Ableitelements aufgebracht sein. Derartige planare Ableitelemente weisen bevorzugt eine Dicke im Bereich
- 35 von $0,5\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $20\ \mu\text{m}$ auf. Bei der Verwendung von planaren Ableitelementen kann die jeweilige Elektrode eine Gesamtdi-

cke von mindestens 20 μm , bevorzugt mindestens 40 μm und besonders bevorzugt mindestens 60 μm aufweisen. Die maximale Dicke beträgt vorzugsweise höchstens 300 μm , bevorzugt höchstens 150 μm und besonders bevorzugt höchstens 100 μm .

Die flächenspezifische Kapazität der positiven Elektrode und/oder der negativen Elektrode bezogen auf die Beschichtung einer Seite des jeweiligen Ableitelements weist bei der Verwendung des planaren Ableitelements vorzugsweise mindestens 0,5 mAh/cm² auf, wobei folgende Werte in dieser Reihenfolge weiter bevorzugt sind: 1 mAh/cm², 3 mAh/cm², 5 mAh/cm², 10 mAh/cm², 15 mAh/cm², 20 mAh/cm².

Wenn das Ableitelement planar in Form eines dünnen Metallblechs, einer dünnen Metallfolie oder einer mit Metall beschichteten Kunststoffolie ausgebildet ist, beträgt die Menge des aktiven Materials der negativen oder positiven Elektrode, d.h. die Beladung der Elektrode, bezogen auf die Beschichtung einer Seite vorzugsweise mindestens 1 mg/cm², bevorzugt mindestens 3 mg/cm², weiter bevorzugt mindestens 5 mg/cm², weiter bevorzugt mindestens 8 mg/cm², weiter bevorzugt mindestens 10 mg/cm², und besonders bevorzugt mindestens 20 mg/cm² auf.

Die maximale Beladung der Elektrode, bezogen auf die Beschichtung einer Seite beträgt bevorzugt höchstens 150 mg/cm², weiter bevorzugt höchstens 100 mg/cm² und besonders bevorzugt höchstens 80 mg/cm².

Weiterhin besteht auch die Möglichkeit, dass das Ableitelement der positiven Elektrode und/oder das Ableitelement der negativen Elektrode dreidimensional in Form einer porösen Metallstruktur, insbesondere in Form eines Metallschaums ausgebildet ist. Die dreidimensionale poröse Metallstruktur ist derartig porös, dass das aktive Material der jeweiligen Elektrode in die Poren der Metallstruktur eingearbeitet werden kann. Bei der Menge an eingearbeitetem bzw. aufgetragenen aktivem Material handelt es sich um die Beladung der Elektrode. Wenn das Ableitelement dreidimensional in Form einer porösen Metallstruktur, insbesondere in Form eines Metallschaums ausgebildet ist, dann weist die jeweilige Elektrode bevorzugt eine Dicke von mindestens 0,2 mm, weiter bevorzugt mindestens 0,3 mm, weiter bevorzugt mindestens 0,4 mm, weiter bevorzugt mindestens 0,5 mm und besonders bevorzugt mindestens 0,6 mm auf.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die flächenspezifische Kapazität der positiven Elektrode und/oder der negativen Elektrode bei der Verwendung eines dreidimensionalen Ableitelements, insbesondere in Form eines Metallschaums, vorzugsweise mindestens 2,5 mAh/cm² beträgt, wobei folgende Werte in dieser Reihenfolge weiter bevorzugt sind: 5 mAh/cm², 15 mAh/cm², 25 mAh/cm², 35 mAh/cm², 45 mAh/cm², 55 mAh/cm², 65 mAh/cm², 75 mAh/cm². Wenn das Ableitelement dreidimensional in Form einer porösen Metallstruktur,

insbesondere in Form eines Metallschaums ausgebildet ist, beträgt die Menge des aktiven Materials der positiven oder negativen Elektrode, d.h. die Beladung der jeweiligen Elektrode, bezogen auf ihre Fläche, mindestens 10 mg/cm², bevorzugt mindestens 20 mg/cm², weiter bevorzugt mindestens 40 mg/cm², weiter bevorzugt mindestens 60 mg/cm², weiter bevorzugt mindestens 80 mg/cm² und besonders bevorzugt mindestens 100 mg/cm². Diese Beladung der jeweiligen Elektrode wirkt sich positiv auf den Ladevorgang sowie den Entladevorgang der wiederaufladbaren Batteriezelle aus. Die wiederaufladbare Batteriezelle kann auch zumindest eine positive Elektrode mit einem Ableitelement in Form einer porösen Metallstruktur, insbesondere in Form eines Metallschaums, und zumindest eine negative Elektrode mit einem planaren Ableitelement in Form eines dünnen Metallblechs, einer dünnen Metallfolie oder einer mit Metall beschichteten Kunststoffolie umfassen. Alternativ hierzu kann die wiederaufladbare Batteriezelle aber auch zumindest eine negative Elektrode mit einem Ableitelement in Form einer porösen Metallstruktur, insbesondere in Form eines Metallschaums, und zumindest eine positive Elektrode mit einem planaren Ableitelement in Form eines dünnen Metallblechs, einer dünnen Metallfolie oder einer mit Metall beschichteten Kunststoffolie aufweisen.

Das aktive Material der positiven Elektrode kann das Ableitelement zumindest teilweise oder sogar vollständig bedecken. Weiterhin kann das aktive Material der negativen Elektrode das Ableitelement zumindest teilweise oder sogar vollständig bedecken.

Sowohl das planare wie auch das dreidimensionale Ableitelement können mehrteilig ausgebildet sein. Zur Kontaktierung der Ableitelemente kann die wiederaufladbare Batteriezelle weitere Bauteile aufweisen, wie beispielsweise Fahnen, Drähte, Bleche und dergleichen, die an dem jeweiligen Ableitelement angebracht sein. Diese Bauteile können aus demselben Material wie das jeweilige Ableitelement, also aus Aluminium oder Kupfer, oder aus einem anderen Material ausgebildet sein.

Elektrolyt

Nachfolgend sind vorteilhafte Weiterbildungen der wiederaufladbaren Batteriezelle im Hinblick, auf den auf SO₂-basierenden Elektrolyten beschrieben.

Wie bereits zuvor beschrieben, sind die Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ in der Formel (I) des ersten Leitsalzes unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von C₁-C₁₀ Alkyl, C₂-C₁₀ Alkenyl, C₂-C₁₀ Alkynyl, C₃-C₁₀ Cycloalkyl, C₆-C₁₄ Aryl und C₅-C₁₄ Heteroaryl. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der wiederaufladbaren

Batteriezelle sind die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 des ersten Leitsalzes unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von

- 5 – C_1 - C_6 Alkyl; bevorzugt von C_2 - C_4 Alkyl; besonders bevorzugt von den Alkylgruppen 2-Propyl, Methyl und Ethyl;
- C_2 - C_6 Alkenyl; bevorzugt von C_2 - C_4 Alkenyl; besonders bevorzugt von den Alkenylgruppen Ethenyl und Propenyl;
- C_2 - C_6 -Alkynyl; bevorzugt von C_2 - C_4 -Alkynyl;
- C_3 - C_6 Cycloalkyl;
- 10 – Phenyl; und
- C_5 - C_7 Heteroaryl.

Der Begriff „ C_1 - C_6 Alkyl“ umfasst im Fall dieser vorteilhaften Ausgestaltung des auf SO_2 -basierenden Elektrolyten lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit einem bis sechs Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl und iso-Hexyl. Hierunter sind C_2 - C_4 Alkyle bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die C_2 - C_4 Alkyle 2-Propyl, Methyl und Ethyl.

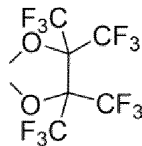
Der Begriff „ C_2 - C_6 Alkenyl“ umfasst im Fall dieser vorteilhaften Ausgestaltung des auf SO_2 -basierenden Elektrolyten ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen zumindest eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Hierunter fallen insbesondere Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-n-Butenyl, 2-n-Butenyl, iso-Butenyl, 1-Pentenyl und 1-Hexenyl, wobei C_2 - C_4 Alkenyle bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Ethenyl und 1-Propenyl.

Der Begriff „ C_2 - C_6 -Alkynyl“ umfasst im Fall dieser vorteilhaften Ausgestaltung des auf SO_2 -basierenden Elektrolyten ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen zumindest eine C-C-Dreifachbindung aufweisen. Hierunter fallen insbesondere Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-n-Butinyl, 2-n-Butinyl, iso-Butinyl, 1-Pentinyl und 1-Hexinyl. Bevorzugt hierunter sind C_2 - C_4 -Alkynyle.

Der Begriff „ C_3 - C_6 Cycloalkyl“ umfasst im Fall dieser vorteilhaften Ausgestaltung des auf SO_2 -basierenden Elektrolyten zyklische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit drei bis sechs Kohlenstoffatomen. Hierunter fallen insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Der Begriff „C₅-C₇ Heteroaryl“ umfasst im Fall dieser vorteilhaften Ausgestaltung des auf SO₂-basierenden Elektrolyten Phenyl und Naphtyl.

In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezele sind zumindest zwei der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ zur Ausbildung eines zweizähnigen Chelatliganden untereinander verbrückt. Ein solcher zweizähniger Chelatligand kann beispielsweise die folgende Struktur aufweisen:



Vorzugsweise können auch drei oder sogar vier der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ zur Ausbildung eines dreizähnigen bzw. vierzähnigen Chelatliganden untereinander verbrückt sein. Der Chelatligand koordiniert an das Zentralatom Z unter Bildung eines Chelatkomplexes. Der Begriff „Chelatkomplex“ – oder auch verkürzt als Chelat bezeichnet – steht für Komplexverbindungen, bei denen ein mehrzähniger Ligand (besitzt mehr als ein freies Elektronenpaar) mindestens zwei Koordinationsstellen (Bindungsstellen) des Zentralatoms einnimmt. Beim Zentralatom handelt es sich um das positiv geladene Metallion Al³⁺ oder B³⁺. Liganden und Zentralatom sind über koordinative Bindungen verknüpft, das bedeutet, dass das bindende Elektronenpaar allein vom Liganden bereitgestellt wird.

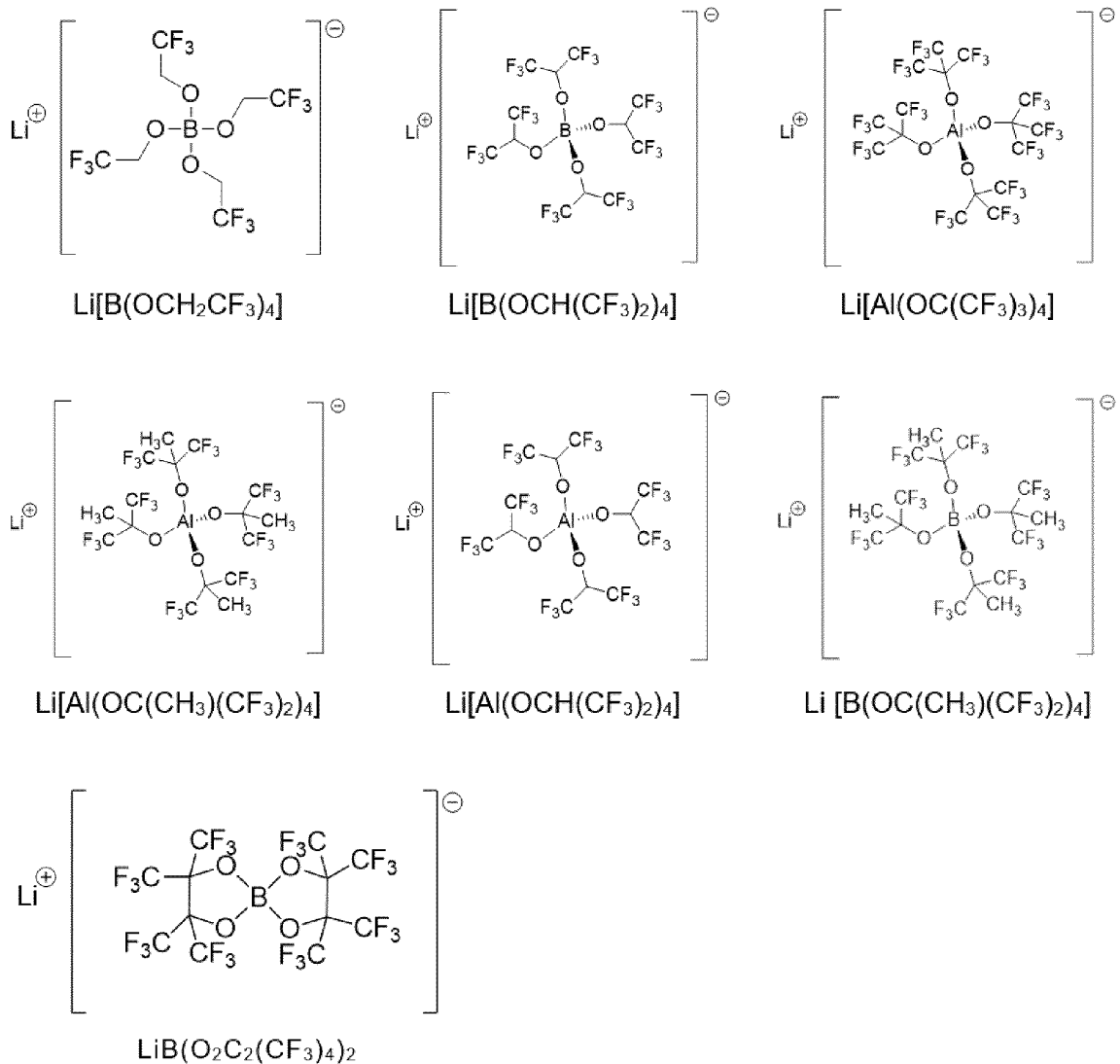
Eine vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezele weist eine Zellspannung von mindestens 4,0 Volt, bevorzugt von mindestens 4,4 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 4,8 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 5,2 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 5,6 Volt und besonders bevorzugt von mindestens 6,0 Volt auf.

Zur Verbesserung der Löslichkeit des ersten Leitsalzes in dem auf SO₂-basierenden Elektrolyten sind die Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der wiederaufladbaren Batteriezele durch mindestens ein Fluoratom und/oder durch mindestens eine chemische Gruppe substituiert, wobei die chemische Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Phenyl und Benzyl. Die chemischen Gruppen C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Phenyl und Benzyl weisen dieselben Eigenschaften bzw. chemischen Strukturen auf, wie die zuvor beschriebenen Kohlenwasserstoffgruppen. Substituiert bedeutet in diesem Zusam-

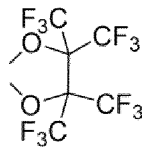
menhang, dass einzelne Atome oder Atomgruppen der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ durch das Fluoratom und/oder durch die chemische Gruppe ersetzt sind.

- Eine besonders hohe Löslichkeit des ersten Leitsalzes in dem auf SO₂-basierenden Elektrolyten kann dadurch erreicht werden, dass zumindest einer der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ eine CF₃-Gruppe oder eine OSO₂CF₃-Gruppe ist.

In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der wiederaufladbaren Batteriezelle ist das erste Leitsalz ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von



Das letztgenannte erste Leitsalz mit der Summenformel $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_4)_2$ weist zwei, jeweils zweizählige Chelatliganden mit der folgenden Struktur



auf, die an das Zentralatom B^{3+} unter Bildung des Chelatkomplexes koordiniert sind. Hierfür sind jeweils zwei perfluorierte Alkoxy substituenten über eine C-C-Einfachbindung untereinander verbrückt.

5

Um die Leitfähigkeit und/oder weitere Eigenschaften des Elektrolyten an einen gewünschten Wert anzupassen, weist der Elektrolyt in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle zumindest ein zweites, von dem ersten Leitsalz nach Formel (I) abweichendes Leitsalz auf. Das bedeutet, dass der Elektrolyt neben dem ersten Leitsalz ein oder auch weitere zweite Leitsalze enthalten kann, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung sowie ihrer chemischen Struktur von dem ersten Leitsalz unterscheiden.

10

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle ist das zweite Leitsalz eine Alkalimetallverbindung, insbesondere eine Lithiumverbindung. Die Alkalimetallverbindung oder die Lithiumverbindung sind ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von einem Aluminat, einem Halogenid, einem Oxalat, einem Borat, einem Phosphat, einem Arsenat und einem Gallat. Vorzugsweise ist das zweite Leitsalz ein Lithiumtetrahalogenoaluminat, insbesondere $LiAlCl_4$.

15

20

Des Weiteren enthält der Elektrolyt in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle zumindest ein Additiv. Dieses Additiv ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Vinylencarbonat und seinen Derivaten, Vinylethylencarbonat und seinen Derivaten, Methylethylencarbonat und seinen Derivaten, Lithium(bisoxalato)borat, Lithiumdifluor(oxalato)borat, Lithiumtetrafluor(oxalato)phosphat, Lithiumoxalat, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, cyclische Exomethylencarbonate, Sulfonen, cyclische und acyclische Sulfonaten, acyclische Sulfiten, cyclischen und acyclischen Sulfinate, organische Ester anorganischer Säuren, acyclischen und cyclischen Alkane, welche acyclischen und cyclischen Alkane einen Siedepunkt bei 1 bar von mindestens 36 °C aufweisen, aromatischen Verbindungen, halogenierten cyclischen und acyclischen Sulfonylimiden, halogenierten cyclischen und acyclischen Phosphatestern, halogenierten cyclischen und acyclischen Phosphinen, halogenierten cyclischen und acyclischen Phosphiten, halogenierten cyclischen und acyclischen Phosphazenen, halogenierten cyclischen und acyclischen Silylamine, halogenierten cyclischen und

25

30

acyclischen halogenierten Estern, halogenierten cyclischen und acyclischen Amiden, halogenierten cyclischen und acyclischen Anhydriden und halogenierten organischen Heterocyclen.

Bezogen auf das Gesamtgewicht der Elektrolytzusammensetzung weist der Elektrolyt in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der wiederaufladbaren Batteriezelle folgende Zusammensetzung auf:

- (i) 5 bis 99,4 Gew.-% Schwefeldioxid,
- (ii) 0,6 bis 95 Gew.-% des ersten Leitsalzes,
- (iii) 0 bis 25 Gew.-% des zweiten Leitsalzes und
- (iv) 0 bis 10 Gew.-% des Additivs.

Wie bereits zuvor erwähnt, kann der Elektrolyt nicht nur ein erstes Leitsalz nach Formel (I) und ein zweites Leitsalz enthalten, sondern jeweils auch mehrere erste Leitsalze nach Formel (I) und mehrere zweite Leitsalze. Die zuvor genannten prozentualen Anteile schließen im letztgenannten Fall auch mehrere erste Leitsalze und mehrere zweite Leitsalze ein. Die Stoffmengenkonzentration des ersten Leitsalzes liegt im Bereich von 0,01 mol/l bis 10 mol/l, bevorzugt von 0,05 mol/l bis 10 mol/l, weiter bevorzugt von 0,1 mol/l bis 6 mol/l und besonders bevorzugt von 0,2 mol/l bis 3,5 mol/l bezogen auf das Gesamtvolumen des Elektrolyten.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass der Elektrolyt mindestens 0,1 Mol SO_2 , bevorzugt mindestens 1 Mol SO_2 , weiter bevorzugt mindestens 5 Mol SO_2 , weiter bevorzugt mindestens 10 Mol SO_2 und besonders bevorzugt mindestens 20 Mol SO_2 je Mol Leitsalz enthält. Der Elektrolyt kann auch sehr hohe molare Anteile an SO_2 enthalten, wobei der bevorzugte obere Grenzwert mit 2600 Mol SO_2 je Mol Leitsalz angegeben werden kann und Obergrenzen von 1500, 1000, 500 und 100 Mol SO_2 je Mol Leitsalz in dieser Reihenfolge weiter bevorzugt sind. Der Begriff „je Mol Leitsalz“ bezieht sich dabei auf alle Leitsalze, die im Elektrolyten enthalten sind. Auf SO_2 -basierende Elektrolyte mit einem derartigen Konzentrationsverhältnis zwischen SO_2 und dem Leitsalz haben den Vorteil, dass sie im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolyten, welche beispielsweise auf einem organischen Lösungsmittelgemisch basieren, eine größere Menge an Leitsalz lösen können. Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, dass überraschenderweise ein Elektrolyt mit einer relativ geringen Konzentration an Leitsalz trotz des damit verbundenen höheren Dampfdrucks vorteilhaft ist, insbesondere hinsichtlich dessen Stabilität über viele Lade- und Entladezyklen der wiederaufladbaren Batteriezelle. Die Konzentration an SO_2 im Elektrolyten wirkt sich auf dessen Leitfähigkeit aus. Somit kann durch die Wahl der

SO₂-Konzentration die Leitfähigkeit des Elektrolyten an die geplante Verwendung einer mit diesem Elektrolyten betriebenen wiederaufladbaren Batteriezelle angepasst werden. Der Gesamtgehalt von SO₂ und dem ersten Leitsalz kann größer als 50 Gewichtsprozent (Gew%) des Gewichts des Elektrolyten sein, bevorzugt größer als 60 Gew%, weiter be-
5 vorzugt größer als 70 Gew%, weiter bevorzugt größer als 80 Gew%, weiter bevorzugt größer als 85 Gew%, weiter bevorzugt größer als 90 Gew%, weiter bevorzugt größer als 95 Gew% oder weiter bevorzugt größer als 99 Gew%.

Der Elektrolyt kann mindestens 5 Gew% SO₂ bezogen auf die Gesamtmenge des in der wiederaufladbaren Batteriezelle enthaltenen Elektrolyten enthalten, wobei Werte von 20
10 Gew% SO₂, 40 Gew% SO₂ und 60 Gew% SO₂ weiter bevorzugt sind. Der Elektrolyt kann auch bis zu 95 Gew% SO₂ enthalten, wobei Maximalwerte von 80 Gew% SO₂ und 90 Gew% SO₂ in dieser Reihenfolge bevorzugt sind.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass der Elektrolyt vorzugsweise einen nur geringen oder sogar gar keinen prozentualen Anteil an zumindest einem organischen Lösungsmittel aufweist. Vorzugsweise kann der Anteil an organischen Lösungsmitteln im Elektrolyt-
15 ten, welche beispielsweise in Form eines oder einer Mischung mehrerer Lösungsmittel vorhanden ist, höchstens 50 Gew% des Gewichts des Elektrolyten betragen. Besonders bevorzugt sind geringere Anteile von höchstens 40 Gew%, von höchstens 30 Gew%, von höchstens 20 Gew%, von höchstens 15 Gew%, von höchstens 10 Gew%, von höchstens

5 Gew% oder von höchstens 1 Gew% des Gewichts des Elektrolyten. Weiter bevorzugt ist
20 der Elektrolyt frei von organischen Lösungsmitteln. Durch den nur geringen Anteil an organischen Lösungsmitteln oder sogar deren vollständige Abwesenheit ist der Elektrolyt entweder kaum oder gar nicht brennbar. Dies erhöht die Betriebssicherheit einer mit einem derartigen auf SO₂-basierenden Elektrolyten betriebenen wiederaufladbaren Batteriezelle. Besonders bevorzugt ist der auf SO₂-basierende Elektrolyt im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln.
25

Bezogen auf das Gesamtgewicht der Elektrolytzusammensetzung weist der Elektrolyt in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der wiederaufladbaren Batteriezelle folgende Zusammensetzung auf:

- 30 (i) 5 bis 99,4 Gew.-% Schwefeldioxid,
- (ii) 0,6 bis 95 Gew.-% des ersten Leitsalzes,
- (iii) 0 bis 25 Gew.-% des zweiten Leitsalzes,
- (iv) 0 bis 10 Gew.-% des Additivs und
- (v) 0 bis 50 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels.

35

Aktives Metall

Nachfolgend sind vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle im Hinblick auf das aktive Metall beschrieben:

- 5 In einer vorteilhaften Weiterbildung der wiederaufladbare Batteriezelle ist das aktive Metall
- ein Alkalimetall, insbesondere Lithium oder Natrium;
 - ein Erdalkalimetall, insbesondere Calcium;
 - ein Metall der Gruppe 12 des Periodensystems, insbesondere Zink; oder
 - Aluminium.

10

Positive Elektrode

Nachfolgend sind vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle im Hinblick auf die positive Elektrode beschrieben:

15

Eine erste vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die positive Elektrode mindestens bis zu einem oberen Potenzial von 4,0 Volt, bevorzugt bis zu einem Potenzial von 4,4 Volt weiter bevorzugt von mindestens einem Potenzial von 4,8 Volt, weiter bevorzugt mindestens bis zu einem Potenzial von 5,2

20 Volt, weiter bevorzugt mindestens bis zu einem Potenzial von 5,6 Volt und besonders bevorzugt mindestens bis zu einem Potenzial von 6,0 Volt ladbar ist.

25

Die positive Elektrode enthält in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle mindestens ein aktives Material. Dieses kann Ionen des aktiven Metalls speichern und während des Betriebs der Batteriezelle die Ionen des aktiven Metalls abgeben und wieder aufnehmen.

30

Die positive Elektrode enthält in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle zumindest eine Interkalationsverbindung. Unter dem Begriff „Interkalationsverbindung“ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Unterkategorie der zuvor beschriebenen Insertionsmaterialien zu verstehen. Diese Interkalationsverbindung fungiert als Wirtsmatrix, welche Leerstellen aufweist, die untereinander verbunden sind. In diese Leerstellen können die Ionen des aktiven Metalls während des Entladevorgangs der wiederaufladbaren Batteriezelle eindiffundieren und dort eingelagert

werden. Im Rahmen dieser Einlagerung der Ionen des aktiven Metalls kommt es in der Wirtsmatrix nur zu geringen oder gar keinen strukturellen Änderungen.

Die positive Elektrode enthält in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungs-
 5 gemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle als aktives Material zumindest eine Umwand-
 lungsverbindung. Unter dem Begriff „Umwandlungsverbindungen“ sind im Sinne der vor-
 liegenden Erfindung Materialien zu verstehen, die während der elektrochemischen Aktivi-
 tät andere Materialien formen; d.h. während des Ladens und Entladens der Batteriezelle
 werden chemische Bindungen gebrochen und neu geknüpft. Während der Aufnahme oder
 10 Abgabe der Ionen des aktiven Metalls kommt es in der Matrix der Umwandlungsverbin-
 dung zu strukturellen Änderungen.

Das aktive Material weist in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsge-
 mäßen wiederaufladbaren Batteriezelle die Zusammensetzung

15 $A_x M'_y M''_z O_a$ auf. In dieser Zusammensetzung $A_x M'_y M''_z O_a$ ist/sind

- A mindestens ein Metall, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von
 den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, den Metallen der Gruppe 12 des Peri-
 odensystems oder Aluminium,
- M' mindestens ein Metall, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von
 20 den Elementen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn;
- M'' mindestens ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird
 von den Elementen der Gruppen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16
 des Periodensystems der Elemente;
- x und y unabhängig voneinander Zahlen größer 0;
- z eine Zahl größer oder gleich 0; und
- a eine Zahl größer 0.

A ist vorzugsweise das Metall Lithium, d.h. die Verbindung kann die Zusammensetzung
 $Li_x M'_y M''_z O_a$ aufweisen.

30 Die Indizes y und z in der Zusammensetzung $A_x M'_y M''_z O_a$ beziehen sich dabei auf die Ge-
 samtheit der Metalle und Elemente, die durch M' bzw. M'' repräsentiert werden. Umfasst
 zum Beispiel M' zwei Metalle M'¹ und M'², so gilt für den Index y: $y = y_1 + y_2$, wobei y₁ und
 y₂ die Indizes der Metalle M'¹ und M'² darstellen. Die Indizes x, y, z und a müssen so ge-
 wählt werden, dass eine Ladungsneutralität innerhalb der Zusammensetzung herrscht.

35 Beispiele für Verbindungen bei denen M' zwei Metalle umfasst sind Lithiumnickelmangan-

cobaltoxide der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Ni}_{y1}\text{Mn}_{y2}\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $\text{M}'^1=\text{Ni}$, $\text{M}'^2=\text{Mn}$ und $\text{M}''=\text{Co}$. Beispiele für Verbindungen in denen $z=0$ ist, die also kein weiteres Metall oder Element M'' aufweisen sind Lithiumcobaltoxide $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_a$. Umfasst zum Beispiel M'' zwei Elemente, zum einen ein Metall M'^1 und zum anderen Phosphor als M'^2 , so gilt für den Index z :

5 $z=z1+z2$, wobei $z1$ und $z2$ die Indizes des Metalls M'^1 und des Phosphors (M'^2) darstellen. Die Indizes x , y , z und a müssen so gewählt werden, dass eine Ladungsneutralität innerhalb der Zusammensetzung herrscht. Beispiele für Verbindungen bei denen A Lithium, M'' ein Metall M'^1 und Phosphor als M'^2 umfasst sind Lithiumeisenmanganphosphate $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{z1}\text{P}_{z2}\text{O}_4$ mit $A=\text{Li}$, $\text{M}'=\text{Fe}$, $\text{M}'^1=\text{Mn}$ und $\text{M}'^2=\text{P}$ und $z2=1$. In einer weiteren Zusammensetzung kann M'' zwei Nichtmetalle, zum Beispiel Fluor als M'^1 und Schwefel als M'^2 , umfassen. Beispiele für solche Verbindungen sind Lithiumeisenfluorsulfate $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_{z1}\text{S}_{z2}\text{O}_4$ mit $A=\text{Li}$, $\text{M}'=\text{Fe}$, $\text{M}'^1=\text{F}$ und $\text{M}'^2=\text{P}$.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batterie-
 15 zelle sieht vor, dass M' aus den Metallen Nickel und Mangan besteht und M'' Cobalt ist. Es kann sich dabei um Zusammensetzungen der Formel $\text{Li}_x\text{Ni}_{y1}\text{Mn}_{y2}\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) handeln, d.h. um Lithiumnickelmangancobaltoxide, die die Struktur von Schichtoxiden aufweisen. Beispiele für diese aktiven Materialien aus Lithiumnickelmangancobaltoxid sind $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111), $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$
 20 (NMC811). Weitere Verbindungen aus Lithiumnickelmangancobaltoxid können die Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,52}\text{Mn}_{0,32}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,30}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,58}\text{Mn}_{0,14}\text{Co}_{0,28}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,64}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,18}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,65}\text{Mn}_{0,27}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,72}\text{Mn}_{0,10}\text{Co}_{0,18}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,76}\text{Mn}_{0,14}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,86}\text{Mn}_{0,04}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,90}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,95}\text{Mn}_{0,025}\text{Co}_{0,025}\text{O}_2$ oder eine Kombination
 25 davon aufweisen. Mit diesen Verbindungen lassen sich positive Elektroden für wiederaufladbare Batteriezellen mit einer Zellspannung von über 4,6 Volt herstellen.

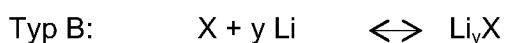
Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batterie-
 30 zelle sieht vor, dass es sich bei dem aktiven Material um ein Metalloxid handelt, welches reich an Lithium und Mangan ist (in Engl.: Lithium- and Manganese-Rich Oxide Material). Dieses Metalloxid kann die Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}''_z\text{O}_a$ aufweisen. M' stellt in der oben beschriebenen Formel $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ somit das Metall Mangan (Mn) dar. Der Index x ist hier größer oder gleich 1, der Index y ist größer als der Index z bzw. größer als die Summe der Indizes $z1+z2+z3$ etc.. Umfasst z.B. M'' zwei Metalle M'^1 und M'^2 mit den Indizes $z1$ und $z2$ (z.B. $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,525}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ mit $\text{M}'^1=\text{Ni}$ $z1=0,175$ und $\text{M}'^2=\text{Co}$ $z2=0,1$)
 35 so gilt für den Index y : $y>z1+z2$, Der Index z ist größer oder gleich 0 ist und der Index a ist

größer 0. Die Indizes x, y, z und a müssen so gewählt werden, dass eine Ladungsneutralität innerhalb der Zusammensetzung herrscht. Metalloxide, welche reich an Lithium und Mangan sind, können auch durch die Formel

$m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{LiM}'\text{O}_2$ mit $0 < m < 1$ beschrieben werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,525}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ oder $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die Zusammensetzung die Formel $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ aufweist. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Spinell-Strukturen. Zum Beispiel können A Lithium, M' Kobalt und M'' Mangan sein. In diesem Fall handelt es sich bei dem aktiven Material um Lithiumcobaltmanganoxid (LiCoMnO_4). Mit LiCoMnO_4 lassen sich positive Elektroden für wiederaufladbare Batteriezellen mit einer Zellspannung von über 4,6 Volt herstellen. Dieses LiCoMnO_4 ist vorzugsweise Mn^{3+} frei. In einem weiteren Beispiel können M' Nickel und M'' Mangan sein. In diesem Fall handelt es sich bei dem aktiven Material um Lithiumnickelmanganoxid (LiNiMnO_4). Die molaren Anteile der beiden Metalle M' und M'' können variieren. Lithiumnickelmanganoxid kann zum Beispiel die Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ aufweisen.

Die positive Elektrode enthält als aktives Material in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle zumindest ein aktives Material, welches eine Umwandlungsverbindung darstellt. Umwandlungsverbindungen durchlaufen während der Aufnahme des aktiven Metalls, z.B. Lithium oder Natrium, eine Festkörper-Redoxreaktion bei der sich die Kristallstruktur des Materials ändert. Dieses geschieht unter dem Aufbrechen und Rekombinieren von chemischen Bindungen. Vollständig reversible Reaktionen von Umwandlungsverbindungen können z.B. folgendermaßen lauten:



Beispiele für Umwandlungsverbindungen sind 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 und LiI.

In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung weist die Verbindung die Zusammensetzung $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''^1_{z1}\text{M}''^2_{z2}\text{O}_4$ auf, worin M''¹ ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von den Elementen der Gruppen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente, M''² das Element Phosphor ist, x und y unabhängig voneinander Zahlen größer 0 sind, z1 eine Zahl größer 0 ist und z2 den Wert 1 aufweist. Bei der Ver-

bindung mit der Zusammensetzung $A_x M'_y M''^1_{z1} M''^2_{z2} O_4$ handelt es sich um sogenannte Lithiummetallphosphate. Insbesondere weist diese Verbindung die Zusammensetzung $Li_x Fe_y Mn_{z1} P_{z2} O_4$ auf. Beispiele für Lithiummetallphosphate sind Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$) oder Lithiumeisenmanganphosphate ($Li(Fe_y Mn_z)PO_4$). Ein Beispiel für ein Lithiumeisenmanganphosphat ist das Phosphat der Zusammensetzung $Li(Fe_{0.3} Mn_{0.7})PO_4$. Ein Beispiel für ein Lithiumeisenmanganphosphat ist das Phosphat der Zusammensetzung $Li(Fe_{0.3} Mn_{0.7})PO_4$. Auch Lithiummetallphosphate anderer Zusammensetzungen können für die erfindungsgemäße Batteriezelle verwendet werden.

- 10 Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die positive Elektrode zumindest eine Metallverbindung enthält. Diese Metallverbindung ist ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von einem Metalloxid, einem Metallhalogenid und einem Metallphosphat. Vorzugsweise ist das Metall dieser Metallverbindung ein Übergangsmetall der Ordnungszahlen 22 bis 28 des Periodensystems der Elemente, insbesondere Kobalt, Nickel, Mangan oder Eisen.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die positive Elektrode zumindest eine Metallverbindung enthält, die die chemische Struktur eines Spinells, eines Schichtoxids, einer Umwandlungsverbindung oder einer Polyanionischen Verbindung hat.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die positive Elektrode als aktives Material mindestens eine der beschriebenen Verbindungen oder eine Kombination der Verbindungen enthält. Unter einer Kombination der Verbindungen versteht man eine positive Elektrode, die mindestens zwei der beschriebenen Materialien enthält.

Die positive Elektrode weist in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Batteriezelle zumindest ein Bindemittel auf. Dieses Bindemittel ist vorzugsweise ein fluoriertes Bindemittel, insbesondere ein Polyvinylidenfluorid und/oder ein Terpolymer, das aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid ausgebildet ist. Es kann jedoch auch ein Bindemittel sein, welches aus einem Polymer besteht, das aus monomeren Struktureinheiten einer konjugierten Carbonsäure oder aus dem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser konjugierten Carbonsäure oder aus einer Kombination daraus aufgebaut ist. Weiterhin kann das Bindemittel auch aus einem Polymer bestehen, das auf monomeren Styrol- und Butadien-Struktureinheiten basiert. Außerdem kann das Bindemittel auch ein Bindemittel aus der Gruppe der Carboxymethylcellulosen sein. Das Bindemittel

tel liegt in der positiven Elektrode vorzugsweise in einer Konzentration von höchstens 20 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 15 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 10 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 7 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 5 Gew% und besonders bevorzugt höchstens 2 Gew% bezogen auf das Gesamtgewicht der positiven Elektrode vor.

Negative Elektrode

Nachfolgend sind vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle im Hinblick auf die negative Elektrode beschrieben:

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die negative Elektrode eine Insertionselektrode ist. Diese Insertionselektrode enthält ein Insertionsmaterial als aktives Material, in welches die Ionen des aktiven Metalls während des Ladens der wiederaufladbaren Batteriezelle eingelagert und aus welchem die Ionen des aktiven Metalls während des Entladens der wiederaufladbaren Batteriezelle ausgelagert werden können. Das bedeutet, dass sich die Elektrodenprozesse nicht nur an der Oberfläche der negativen Elektrode, sondern auch im Inneren der negativen Elektrode abspielen können. Wird beispielsweise ein Leitsalz auf Lithium-Basis verwendet, so können Lithiumionen während des Ladens der wiederaufladbaren Batteriezelle in das Insertionsmaterial eingelagert und während des Entladens der wiederaufladbaren Batteriezelle aus diesem ausgelagert werden. Vorzugsweise enthält die negative Elektrode als aktives Material bzw. Insertionsmaterial Kohlenstoff, insbesondere in der Modifikation Graphit. Es liegt jedoch auch im Rahmen der Erfindung, dass der Kohlenstoff in Form von Naturgraphit (Flocken-Fördermittel oder gerundet), synthetischem Graphit (Mesophasen Graphit), graphitiertem MesoCarbon MicroBeads (MCMB), mit kohlenstoffbeschichtetem Graphit oder amorphem Kohlenstoff vorliegt.

Die negative Elektrode umfasst in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle Lithium-Interkalations-Anodenaktivmaterialien, die keinen Kohlenstoff enthalten, so zum Beispiel Lithium-Titanate (z.B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sieht vor, dass die negative Elektrode mit Lithium Legierungsbildende-Anodenaktivmaterialien umfasst. Das sind zum Beispiel Lithium-speichernde Metalle und Metalllegierungen (z.B. Si, Ge, Sn, SnCo_xC_y , SnSi_x und dergleichen) und Oxide der Lithium-spei-

chennden Metalle und Metalllegierungen (z.B. SnO_x , SiO_x , oxidische Gläser von Sn, Si und dergleichen).

Die negative Elektrode enthält in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle Konversions-Anodenaktivmaterialien.

- 5 Diese Konversions-Anodenaktivmaterialien können beispielsweise Übergangsmetalloxide in Form von Manganoxiden (MnO_x), Eisenoxiden (FeO_x), Cobaltoxiden (CoO_x), Nickeloxiden (NiO_x), Kupferoxiden (CuO_x) oder Metallhydride in Form von Magnesiumhydrid (MgH_2), Titanhydrid (TiH_2), Aluminiumhydrid (AlH_3) und Bor-, Aluminium- und Magnesiumbasierte ternäre Hydride und dergleichen sein.
- 10 In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle umfasst die negative Elektrode ein Metall, insbesondere metallisches Lithium.

- Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batterie-
- 15 zelle sieht vor, dass die negative Elektrode porös ist, wobei die Porosität bevorzugt höchstens 50 %, weiter bevorzugt höchstens 45 %, weiter bevorzugt höchstens 40 %, weiter bevorzugt höchstens 35 %, weiter bevorzugt höchstens 30 %, weiter bevorzugt höchstens 20 % und besonders bevorzugt höchstens 10 % beträgt. Die Porosität stellt das Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen der negativen Elektrode dar, wobei das Hohl-
- 20 raumvolumen von sogenannten Poren bzw. Hohlräumen ausgebildet wird. Diese Porosität führt zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche der negativen Elektrode. Weiterhin verringert die Porosität die Dichte der negativen Elektrode und damit auch ihr Gewicht. Die einzelnen Poren der negativen Elektrode können im Betrieb vorzugsweise vollständig mit dem Elektrolyten gefüllt sein.

- 25 Die negative Elektrode weist in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Batteriezelle zumindest ein Bindemittel auf. Dieses Bindemittel ist vorzugsweise ein fluoriertes Bindemittel, insbesondere ein Polyvinylidenfluorid und/oder ein Terpolymer, das aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid ausgebildet ist. Es kann jedoch auch ein Bindemittel sein, welches aus einem Polymer besteht, das aus monome-
- 30 ren Struktureinheiten einer konjugierten Carbonsäure oder aus dem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser konjugierten Carbonsäure oder aus einer Kombination daraus aufgebaut ist. Weiterhin kann das Bindemittel auch aus einem Polymer bestehen, das auf monomeren Styrol- und Butadien-Struktureinheiten basiert. Außerdem kann das Bindemittel auch ein Bindemittel aus der Gruppe der Carboxymethylcellulosen sein. Das Bindemittel
- 35 liegt in der negativen Elektrode vorzugsweise in einer Konzentration von höchstens 20 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 15 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 10 Gew%,

weiter bevorzugt höchstens 7 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 5 Gew% und besonders bevorzugt höchstens 2 Gew% bezogen auf das Gesamtgewicht der negativen Elektrode vor.

Die negative Elektrode weist in einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Batteriezelle zumindest ein Leitfähigkeitsadditiv auf. Das Leitfähigkeitsadditiv sollte bevorzugt ein geringes Gewicht, eine hohe chemische Beständigkeit und eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen, Beispiele für Leitfähigkeitsadditive sind partikulärer Kohlenstoff (carbon black, Super P, acetylen black), faserartiger Kohlenstoff (CarbonNanoTubes CNT, Kohlenstoff(nano)fasern), feinverteilte Graphite und Graphen(-Nanohalts).

Aufbau der wiederaufladbaren Batteriezelle

Nachfolgend sind vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle im Hinblick auf deren Aufbau beschrieben:

Um die Funktion der wiederaufladbaren Batteriezelle weiter zu verbessern, sieht eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle vor, dass die wiederaufladbaren Batteriezelle mehrere negative Elektroden und mehrere positive Elektroden umfasst, die alternierend gestapelt in dem Gehäuse angeordnet sind. Hierbei sind die positiven Elektroden und die negativen Elektroden vorzugsweise jeweils durch Separatoren voneinander elektrisch getrennt.

Die wiederaufladbare Batteriezelle kann jedoch auch als Wickelzelle ausgebildet sein, bei welcher die Elektroden aus dünnen Lagen bestehen, die zusammen mit einem Separatormaterial aufgewickelt sind. Die Separatoren trennen einerseits die positive Elektrode und die negative Elektrode räumlich und elektrisch und sind andererseits unter anderem für die Ionen des aktiven Metalls durchlässig. Auf diese Weise entstehen große elektrochemisch wirksame Oberflächen, die eine entsprechend hohe Stromausbeute ermöglichen. Der Separator kann aus einem Vlies, einer Membran, einem Gewebe, einem Gewirke, einem organischen Material, einem anorganischen Material oder aus einer Kombination hiervon ausgebildet sein. Organische Separatoren können aus unsubstituierten Polyolefinen (z.B. Polypropylen oder Polyethylen), partiell bis vollständig halogensubstituierten Polyolefinen (z.B. partiell bis ganz fluorsubstituiert, insbesondere PVDF, ETFE, PTFE), Polyester, Polyamiden oder Polysulfonen bestehen. Separatoren, die eine Kombination von organischen und anorganischen Materialien enthalten, sind zum Beispiel Glasfaser-Textilmaterialien, bei denen die Glasfasern mit einer geeigneten Polymeren Beschichtung versehen sind. Die Beschichtung enthält vorzugsweise ein fluorhaltiges Polymer wie bei-

spielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE), Perfluorethylenpropylen (FEP), THV (Terpolymer aus Tetrafluorethylen, Hexafluorethylen und Vinylidenfluorid), ein Perfluoralkoxy-Polymer (PFA), Aminosilan, Polypropylen oder Polyethylen (PE). Der Separator kann im Gehäuse der wiederaufladbaren Batteriezelle auch gefaltet vorliegen, beispielsweise in Form eines sogenannten „Z-Foldings“. Bei diesem Z-Folding ist ein streifenförmiger Separator durch bzw. um die Elektroden z-artig gefaltet. Weiterhin kann der Separator auch als Separatorpapier ausgebildet sein.

Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, dass der Separator als Umhüllung ausgebildet sein kann, wobei jede Positive Elektrode oder jede negative Elektrode von der Umhüllung umhüllt ist. Die Umhüllung kann aus einem Vlies, einer Membran, einem Gewebe, einem Gewirke, einem organischen Material, einem anorganischen Material oder aus einer Kombination hiervon ausgebildet sein.

Eine Umhüllung der positiven Elektrode führt zu einer gleichmäßigeren Ionenwanderung und Ionenverteilung in der wiederaufladbaren Batteriezelle. Je gleichmäßiger die Ionenverteilung, insbesondere in der negativen Elektrode ist, desto höher kann die mögliche Beladung der negativen Elektrode mit aktivem Material und infolgedessen die nutzbare Kapazität der wiederaufladbaren Batteriezelle sein. Gleichzeitig werden Risiken vermieden, die mit einer ungleichmäßigen Beladung und einer daraus resultierenden Abscheidung des aktiven Metalls verbunden sein können. Diese Vorteile wirken sich vor allem aus, wenn die positiven Elektroden der wiederaufladbaren Batteriezelle mit der Umhüllung umhüllt sind.

Die Flächenmaße der Elektroden und der Umhüllung können vorzugsweise solcherart aufeinander abgestimmt sein, dass die Außenabmessungen der Umhüllung der Elektroden und die Außenabmessungen der nicht umhüllten Elektroden mindestens in einer Dimension übereinstimmen.

Die Flächenausdehnung der Umhüllung kann vorzugsweise größer als die Flächenausdehnung der Elektrode sein. In diesem Fall erstreckt sich die Umhüllung über eine Begrenzung der Elektrode hinaus. Zwei die Elektrode beidseitig bedeckende Schichten der Umhüllung können daher am Rand der positiven Elektrode durch eine Randverbindung miteinander verbunden werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle weisen die negativen Elektroden eine Umhüllung auf, während die positiven Elektroden keine Umhüllung haben.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften der Erfindung werden nachfolgend anhand von Figuren, Beispielen und Experimenten näher beschrieben und erläutert.

- Figur 1: zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle in einer Querschnittsdarstellung;
- 5 Figur 2: zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der dreidimensionalen porösen Struktur des Metallschaums des ersten Ausführungsbeispiels aus Figur 1 als Detaildarstellung;
- 10 Figur 3: zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle in einer Querschnittsdarstellung;
- Figur 4: zeigt ein Detail des zweiten Ausführungsbeispiels aus Figur 3;
- 15 Figur 5: zeigt ein drittes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle in einer Explosionsdarstellung;
- Figur 6: zeigt das Potential in [V] von zwei Test-Vollzellen mit Graphitelektroden mit Kupfer- oder Nickelleitelement, die mit dem Referenzelektrolyten aus Beispiel 1 befüllt wurden, beim Laden als Funktion der Kapazität, die bezogen ist auf die theoretische Kapazität der negativen Elektrode, während einer Deckschichtbildung auf der negativen Elektrode;
- 20 Figur 7: zeigt die Entladekapazität als Funktion der Zykelzahl von zwei Test-Vollzellen mit Graphitelektroden mit Kupfer- bzw. Nickelleitelement, wobei die Test-Vollzellen mit dem Referenzelektrolyten befüllt sind;
- 25 Figur 8: zeigt das Potential in [V] von zwei Test-Vollzellen mit Graphitelektroden mit Kupfer- bzw. Nickelleitelement, die mit dem Elektrolyten 1 befüllt wurden, beim Laden als Funktion der Kapazität, die bezogen ist auf die theoretische Kapazität der negativen Elektrode, während einer Deckschichtbildung auf der negativen Elektrode;
- 30 Figur 9: zeigt die Entladekapazität als Funktion der Zykelzahl von zwei Test-Vollzellen mit Graphitelektroden mit Kupfer- bzw. Nickelleitelement, wobei die Test-Vollzellen mit dem Elektrolyten 1 befüllt sind;
- 35

- Figur 10 zeigt eine Photographie des Kupfer-Ableitelements nach der Messung aus Figur 9;
- Figur 11: zeigt den Potentialverlauf beim Laden und Entladen in Volt als Funktion der prozentualen Ladung eines Zyklus einer Halbzelle mit einer Graphitelektrode mit einem Kupfer-Ableitelement, wobei die Halbzelle mit dem Elektrolyten 5 befüllt ist;
- Figur 12: zeigt das Potential und die Stromstärke als Funktion der Zeit von Halbzellen mit Aluminium-Ableitelement, wobei die Halbzellen entweder mit dem Referenzelektrolyten oder mit dem Elektrolyt 1 befüllt sind;
- Figur 13: zeigt ein Aluminium-Ableitelement vor dem Experiment in der Halbzelle mit Referenzelektrolyt aus Figur 12;
- Figur 14: zeigt das Aluminium-Ableitelement nach dem Experiment in der Halbzelle mit Referenzelektrolyt aus Figur 12;
- Figur 15: zeigt das Aluminium-Ableitelement nach dem Experiment in der Halbzelle mit Elektrolyt 1 aus Figur 12;
- Figur 16: zeigt den Potentialverlauf beim Laden und Entladen in Volt als Funktion der prozentualen Ladung des ersten Zyklus einer Halbzelle mit einer positiven Elektrode mit Aluminium-Ableitelement, wobei die Halbzelle mit dem Elektrolyten 1 befüllt ist;
- Figur 17: zeigt die Entladekapazität als Funktion der Zykelzahl einer Test-Vollzelle mit einer positiven Elektrode mit Aluminium-Ableitelement, wobei die Test-Vollzelle mit dem Elektrolyten 1 befüllt ist;
- Figur 18: zeigt die Entladekapazitäten als Funktion der Zykelzahl von zwei Vollzellen mit positiven Elektroden mit Aluminium-Ableitelement und negativen Elektroden mit Kupfer-Ableitelement, wobei die Vollzellen mit dem Elektrolyten 1 befüllt sind und die Ladeschlussspannung 4,3 bzw. 4,6 Volt beträgt;

Figur 19: zeigt den Potentialverlauf beim Laden und Entladen in Volt als Funktion der prozentualen Ladung des ersten Zyklus einer Halbzelle mit einer positiven Elektrode mit Aluminium-Ableitelement, wobei die Halbzelle mit dem Elektrolyten 5 befüllt ist;

5

Figur 20: zeigt das Potential in [V] von drei Test-Vollzellen, die mit den Elektrolyten 1 und 3 aus Beispiel 2 und dem Referenzelektrolyten aus Beispiel 1 befüllt wurden, beim Laden einer negativen Elektrode als Funktion der Kapazität, die bezogen ist auf die theoretische Kapazität der negativen Elektrode, während einer Deckschichtbildung auf der negativen Elektrode;

10

Figur 21: zeigt den Potentialverlauf bei der Entladung in Volt als Funktion der prozentualen Ladung von vier Test-Vollzellen, die mit den Elektrolyten 1, 3, 4 und 5 aus Beispiel 2 befüllt wurden und Lithiumnickelmangancobaltoxid (NMC) als aktives Elektrodenmaterial enthielten;

15

Figur 22: zeigt die Leitfähigkeiten in [mS/cm] der Elektrolyten 1, 4 und 6 aus Beispiel 2 in Abhängigkeit von der Konzentration der Verbindungen 1, 4 und 6; und

Figur 23: zeigt die Leitfähigkeiten in [mS/cm] des Elektrolyten 3 und 5 aus Beispiel 2 in Abhängigkeit von der Konzentration der Verbindungen 3 und 5.

20

Figur 1 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle 2 in Querschnittsdarstellung. Diese wiederaufladbare Batteriezelle 2 ist als prismatische Zelle ausgebildet und weist unter anderem ein Gehäuse 1 auf. Dieses Gehäuse 1 umschließt eine Elektrodenanordnung 3, die drei positive Elektroden 4 und vier negative Elektroden 5 umfasst. Die positiven Elektroden 4 und die negativen Elektroden 5 sind in der Elektrodenanordnung 3 alternierend gestapelt angeordnet. Das Gehäuse 1 kann jedoch auch mehr positive Elektroden 4 und/oder negative Elektroden 5 aufnehmen. Generell ist es bevorzugt, wenn die Anzahl der negativen Elektroden 5 um eins größer als die Anzahl der positiven Elektroden 4 ist. Dies hat zur Folge, dass die äußeren Stirnflächen des Elektrodenstapels von den Elektrodenoberflächen der negativen Elektroden 5 gebildet werden. Die Elektroden 4, 5 sind über Elektrodenanschlüsse 6, 7 mit entsprechenden Anschlusskontakten 9, 10 der wiederaufladbaren Batteriezelle 2 verbunden. Die wiederaufladbare Batteriezelle 2 ist derart mit einem auf SO_2 -basierenden Elektrolyten gefüllt, dass der Elektrolyt möglichst vollständig in sämtliche Poren bzw. Hohlräume, insbe-

25

30

35

sondere innerhalb der Elektroden 4, 5, eindringt. Der Elektrolyt ist in Figur 1 nicht sichtbar. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel enthalten die positiven Elektroden 4 eine Interkalationsverbindung als aktives Material. Bei dieser Interkalationsverbindung handelt es sich um LiCoMnO_4 mit einer Spinell-Struktur. Die Elektroden 4, 5 sind im vorliegenden Ausführungsbeispiel flächig ausgebildet, d.h. als Schichten mit einem im Verhältnis zu ihrer Flächenausdehnung geringeren Dicke. Sie sind jeweils durch Separatoren 11 voneinander getrennt. Das Gehäuse 1 der wiederaufladbaren Batteriezelle 2 ist im Wesentlichen quaderförmig ausgebildet, wobei sich die Elektroden 4, 5 und die in Schnittdarstellung gezeigten Wände des Gehäuses 1 senkrecht zu der Zeichenebene erstrecken und im Wesentlichen gerade und eben geformt sind. Die wiederaufladbare Batteriezelle 2 kann jedoch auch als Wickelzelle ausgebildet sein, bei welcher die Elektroden aus dünnen Lagen bestehen, die zusammen mit einem Separatormaterial aufgewickelt sind. Die Separatoren 11 trennen einerseits die positive Elektrode 4 und die negative Elektrode 5 räumlich und elektrisch und sind andererseits unter anderem für die Ionen des aktiven Metalls durchlässig. Auf diese Weise entstehen große elektrochemisch wirksame Oberflächen, die eine entsprechend hohe Stromausbeute ermöglichen. Die Elektroden 4, 5 weisen weiterhin jeweils ein Ableitelement auf, welches dazu dient, den erforderlichen elektronisch leitenden Anschluss des aktiven Materials der jeweiligen Elektrode zu ermöglichen. Dieses Ableitelement steht in Kontakt zu dem an der Elektrodenreaktion der jeweiligen Elektrode 4, 5 beteiligten aktiven Material (in Figur 1 nicht dargestellt). Die Ableitelemente sind in Form eines porösen Metallschaums 18 ausgebildet. Der Metallschaum 18 erstreckt sich über die Dickendimension der Elektroden 4, 5. Das aktive Material der positiven Elektroden 4 und der negativen Elektroden 5 ist jeweils in die Poren dieses Metallschaums 18 eingearbeitet, sodass es dessen Poren über die gesamte Dicke der Metallstruktur gleichmäßig füllt. Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit enthalten die positiven Elektroden 4 ein Bindemittel. Bei diesem Bindemittel handelt es sich um ein Fluorpolymer. Die negativen Elektroden 5 enthalten als aktives Material Kohlenstoff in einer als Insertionsmaterial zur Aufnahme von Lithiumionen geeigneten Form. Die Struktur der negativen Elektrode 5 ist ähnlich wie bei der positiven Elektrode 4. Im vorliegenden ersten Ausführungsbeispiel ist ein Ableitelement der positiven Elektrode 4 aus Aluminium und ein Ableitelement der negativen Elektrode 5 aus Kupfer ausgebildet.

Figur 2 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der dreidimensionalen porösen Struktur des Metallschaums 18 des ersten Ausführungsbeispiels aus Figur 1. Anhand des angegebenen Maßstabes ist zu erkennen, dass die Poren P im Mittel einen Durchmesser von mehr als 100 μm haben, also verhältnismäßig groß sind.

Figur 3 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle 20 in Querschnittsdarstellung. Dieses zweite Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von dem in Figur 1 gezeigten, ersten Ausführungsbeispiel dadurch, dass die Elektrodenanordnung eine positive Elektrode 23 und zwei negative Elektroden 22 umfasst. Sie sind jeweils durch Separatoren 21 voneinander getrennt und von einem Gehäuse 28 umgeben. Die positive Elektrode 23 weist ein Ableitelement 26 in Form einer planaren Metallfolie auf, auf welche das aktive Material 24 der positiven Elektrode 23 beidseitig aufgebracht ist. Die negativen Elektroden 22 umfassen ebenfalls ein zweites Ableitelement 27 in Form einer planaren Metallfolie, auf welche das aktive Material 25 der negativen Elektrode 22 beidseitig aufgebracht ist. Alternativ können die planaren Ableitelemente der Randelektroden, also der Elektroden, die den Elektrodenstapel abschließen, nur einseitig mit aktivem Material beschichtet sein. Die nicht-beschichtete Seite zeigt zur Wand des Gehäuses 28. Die Elektroden 22, 23 sind über Elektrodenanschlüsse 29, 30 mit entsprechenden Anschlusskontakten 31, 32 der wiederaufladbaren Batteriezelle 20 verbunden.

Figur 4 zeigt die planare Metallfolie, welche jeweils als Ableitelement 26, 27 für die positive Elektroden 23 und die negativen Elektroden 22 im zweiten Ausführungsbeispiel aus Figur 3 dient. Diese Metallfolie weist eine durchbrochene bzw. netzartige Struktur mit einer Dicke von 20 µm auf.

Figur 5 zeigt ein drittes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle 40 in Explosionsdarstellung. Dieses dritte Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von den beiden zuvor erläuterten Ausführungsbeispielen dadurch, dass die positive Elektrode 44 von einer Umhüllung 13 umhüllt ist. Dabei ist eine Flächenausdehnung der Umhüllung 13 größer als eine Flächenausdehnung der positiven Elektrode 44, deren Begrenzung 14 in Figur 5 als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Zwei, die positive Elektrode 44 beidseitig bedeckende Schichten 15, 16 der Umhüllung 13 sind am umlaufenden Rand der positiven Elektrode 44 durch eine Randverbindung 17 miteinander verbunden. Die beiden negativen Elektroden 45 sind nicht umhüllt. Die Elektroden 44 und 45 können über die Elektrodenanschlüsse 46 und 47 kontaktiert werden.

Beispiel 1: Herstellung eines Referenzelektrolyten

Ein für die nachfolgend beschriebenen Beispiele verwendeter Referenzelektrolyt wurde nach dem in der Patentschrift EP 2 954 588 B1 beschriebenen Verfahren hergestellt (im Nachfolgenden bezeichnet als [V6]). Zunächst wurde Lithiumchlorid (LiCl) unter Vakuum bei 120 °C für drei Tage getrocknet. Aluminiumpartikel (Al) wurden unter Vakuum für zwei
 5 Tage bei 450 °C getrocknet. LiCl, Aluminiumchlorid (AlCl₃) und Al wurden in einem Molverhältnis AlCl₃:LiCl:Al von 1:1,06:0,35 in einer Glasflasche mit einer Öffnung, die den Austritt von Gas ermöglicht, miteinander vermischt. Daraufhin wurde diese Mischung stufenweise zur Herstellung einer Salzschnmelze wärmebehandelt. Nach dem Abkühlen wurde die gebildete Salzschnmelze gefiltert, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und letztlich
 10 SO₂ zugeführt bis das gewünschte molare Verhältnis von SO₂ zu LiAlCl₄ gebildet wurde. Der so gebildete Referenzelektrolyt hatte die Zusammensetzung LiAlCl₄ * x SO₂, wobei x abhängig von der zugeführten Menge an SO₂ ist.

Beispiel 2: Herstellung von sechs Ausführungsbeispielen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 eines auf SO₂-
 15 basierenden Elektrolyten für eine Batteriezelle

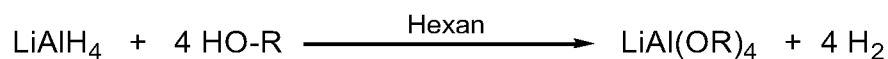
Für die nachfolgend beschriebenen Experimente wurden sechs Ausführungsbeispiele 1, 2, 3, 4, 5 und 6 des auf SO₂-basierenden Elektrolyten hergestellt (nachfolgend bezeichnet als Elektrolyte 1, 2, 3, 4, 5 und 6). Hierfür wurden zunächst fünf unterschiedliche erste
 20 Leitsalze nach Formel (I) gemäß einem in den folgenden Dokumenten [V7], [V8] und [V9] beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt:

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

[V8] S. M. Ivanova et al., *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 503;

[V9] Tsujioka et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1418“

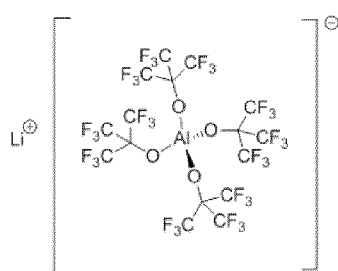
Diese sechs unterschiedlichen, ersten Leitsalze nach Formel (I) werden nachfolgend als Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bezeichnet. Sie stammen aus der Familie der Polyfluoroalkoxyaluminate und wurden gemäß folgender Reaktionsgleichung ausgehend von LiAlH₄ und dem entsprechenden Alkohol R-OH mit R¹=R²=R³=R⁴ in Hexan hergestellt.



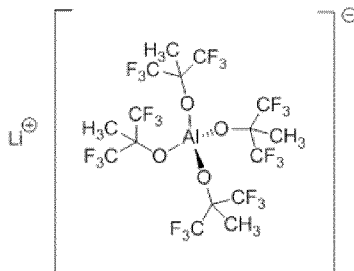
Chelatkomplexe wurden ausgehend von dem entsprechenden Diol HO-R-OH gemäß einem im folgenden Dokument [V10] beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt:

[V10] Wu Xu et al., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, 3, 366-368

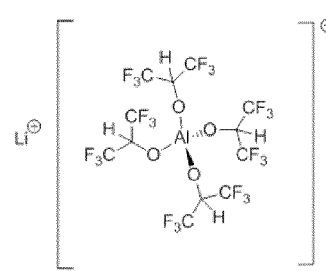
Hierdurch wurden die nachfolgend dargestellten Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mit den Summen- bzw. Strukturformeln gebildet:



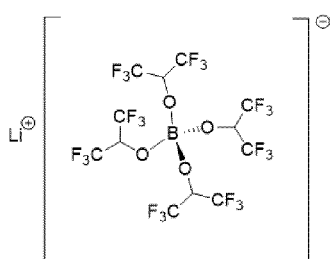
Li [Al(OC(CF₃)₃)₄]
Verbindung 1



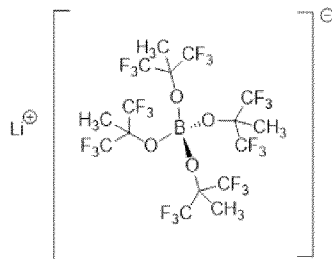
Li [Al(OC(CH₃)(CF₃)₂)₄]
Verbindung 2



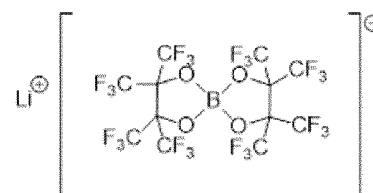
Li [Al(OCH(CF₃)₂)₄]
Verbindung 3



Li[B(OCH(CF₃)₂)₄]
Verbindung 4



Li [B(OC(CH₃)(CF₃)₂)₄]
Verbindung 5



LiB(O₂C₂(CF₃)₄)₂
Verbindung 6

Zur Aufreinigung wurden die Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 zunächst umkristallisiert. Hierdurch wurden Reste des Edukts LiAlH₄ aus dem ersten Leitsalz entfernt, da dieses Edukt möglicherweise mit eventuell vorhandenen Wasserspuren in SO₂ zur Funkenbildung führen könnte.

Danach erfolgte die Lösung der Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 in SO₂. Hierbei wurde herausgefunden, dass sich die Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 in SO₂ gut lösen.

Die Herstellung der Elektrolyte 1, 2, 3, 4, 5 und 6 wurde bei Tieftemperatur oder unter Druck gemäß den nachfolgend aufgelisteten Verfahrensschritten 1 bis 4 durchgeführt:

- 1) Vorlage der jeweiligen Verbindung 1, 2, 3, 4, 5 und 6 in jeweils einem Druckkolben mit Steigrohr,
- 2) Evakuieren der Druckkolben,
- 3) Einströmen von flüssigem SO₂ und

- 4) Wiederholung der Schritte 2 + 3 bis die Zielmenge an SO_2 zugegeben worden ist.

Die jeweilige Konzentration der Verbindungen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 in den Elektrolyten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 betrug 0,6 mol/l (Stoffmengenkonzentration bezogen auf 1 Liter des Elektrolyten), sofern in der Experimentbeschreibung nichts Anderes beschrieben ist. Mit den Elektrolyten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 und dem Referenzelektrolyten wurden die nachfolgend beschriebenen Experimente durchgeführt.

10 Beispiel 3: Herstellung von Test-Vollzellen

Die in den nachfolgend beschriebenen Experimenten verwendeten Test-Vollzellen sind wiederaufladbare Batteriezellen mit zwei negativen Elektroden und einer positiven Elektrode, welche jeweils durch einen Separator getrennt waren. Die positiven Elektroden wiesen ein aktives Material, einen Leitfähigkeitsvermittler, ein Bindemittel und ein Ableitelemente auf. Das aktive Material der positiven Elektrode ist im jeweiligen Experiment benannt. Die negativen Elektroden enthielten Graphit als aktives Material, ein Bindemittel und ebenfalls ein Ableitelement. Wenn im Experiment erwähnt, können die negativen Elektroden auch ein Leitfähigkeitsadditiv enthalten. Die Materialien der Ableitelemente der positiven und der negativen Elektrode sind Aluminium und Kupfer und im jeweiligen Experiment benannt. Als Referenzmaterial aus dem Stand der Technik dient das Ableitmaterial Nickel. Unter anderem ist das Ziel der Untersuchungen, die Verwendung der Ableitmaterialien Aluminium und Kupfer für die positive Elektrode und die negative Elektrode in einer erfindungsgemäßen Batteriezelle zu bestätigen. Tabelle 3 zeigt, welche Versuche mit den verschiedenen Ableitmaterialien durchgeführt wurden.

Die Test-Vollzellen wurden jeweils mit dem für die Experimente benötigten Elektrolyten, d. h. entweder mit dem Referenzelektrolyten oder den Elektrolyten 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 befüllt. Für jedes Experiment wurden mehrere, d.h. zwei bis vier identische Test-Vollzellen hergestellt. Die in den Experimenten vorgestellten Ergebnisse sind jeweils Mittelwerte aus den für die identischen Test-Vollzellen erhaltenen Messwerte.

Beispiel 4: Messung in Test-Vollzellen

35 Deckschichtkapazität:

Die im ersten Zyklus verbrauchte Kapazität für die Bildung einer Deckschicht auf der negativen Elektrode ist ein wichtiges Kriterium für die Qualität einer Batteriezelle. Diese Deckschicht wird beim ersten Laden der Test-Vollzelle auf der negativen Elektrode gebildet. Für diese Deckschichtbildung werden Lithiumionen irreversibel verbraucht (Deckschichtkapazität), sodass der Test-Vollzelle weniger zykelbare Kapazität für die Folgezyklen zur Verfügung steht. Die Deckschichtkapazität in % der Theorie, die zur Bildung der Deckschicht auf der negativen Elektrode verbraucht wurde, berechnet sich gemäß nachfolgend genannter Formel:

$$10 \quad \text{Deckschichtkapazität [in \% der Theorie]} = (Q_{\text{lad}} (x \text{ mAh}) - Q_{\text{ent}} (y \text{ mAh})) / Q_{\text{NEL}}$$

Q_{lad} beschreibt die im jeweiligen Experiment vorgegebene Ladungsmenge in mAh; Q_{ent} beschreibt diejenige Ladungsmenge in mAh, die beim anschließenden Entladen der Test-Vollzelle erhalten wurde. Bei Q_{NEL} handelt es sich um die theoretische Kapazität der verwendeten negativen Elektrode. Die theoretische Kapazität berechnet sich z.B. im Fall von Graphit auf einen Wert von 372 mAh/g.

Entladekapazität:

Bei Messungen in Test-Vollzellen wird z.B. die Entladekapazität über die Zykelzahl bestimmt werden. Dazu werden die Test-Vollzellen mit einer bestimmten Ladestromstärke bis zu einem bestimmten oberen Potential geladen. Das entsprechende obere Potential wird so lange gehalten, bis der Ladestrom auf einen bestimmten Wert abgesunken ist. Danach erfolgt die Entladung mit einer bestimmten Entladestromstärke bis zu einem bestimmten Entladepotential. Bei dieser Lademethode spricht man von einer I/U-Ladung. Dieser Vorgang wird je nach gewünschter Zykelzahl wiederholt.

Die oberen Potentiale bzw. das Entladepotential und die jeweiligen Lade- bzw. Entladestromstärken sind in den Experimenten benannt. Auch der Wert, auf den der Ladestrom abgesunken sein muss, ist in den Experimenten beschrieben.

Der Begriff „oberes Potential“ wird Synonym zu den Begriffen „Ladepotential“, „Ladespannung“, „Ladeschlussspannung“ und „obere Potentialgrenze“ verwendet. Die Begriffe bezeichnen die Spannung/ das Potential, bis zu welchem eine Zelle oder Batterie mit Hilfe einer Batterieladevorrichtung geladen wird.

Bevorzugt erfolgt die Ladung der Batterie mit einer Stromrate von C/2 und bei einer Temperatur von 22°C.

Der Begriff „Entladepotential“ wird Synonym zum Begriff „untere Zellspannung“ verwendet. Damit wird die Spannung/ das Potential bezeichnet, bis zu welchem eine Zelle oder Batterie mit Hilfe einer Batterieladevorrichtung entladen wird.

Bevorzugt erfolgt die Entladung der Batterie mit einer Stromrate von C/2 und bei einer Temperatur von 22°C.

Die Entladekapazität wird aus dem Entladestrom und der Zeit, bis die Kriterien zur Beendigung der Entladung erfüllt sind, erhalten. Die dazugehörigen

Figuren zeigen Mittelwerte für die Entladekapazitäten als Funktion der Zykelzahl. Diese Mittelwerte der Entladekapazitäten werden, oft normiert auf 100% der Startkapazität und jeweils in Prozent der Nennkapazität ausgedrückt.

Die folgenden Experimente untersuchen die Eigenschaften von Ableitelementen, die entweder aus Nickel, Kupfer oder Aluminium ausgebildet sind. Ableitelemente aus Nickel werden laut [V3] normalerweise im Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2$ aus dem Stand der Technik eingesetzt, der im Nachfolgenden als Referenzelektrolyt bezeichnet ist. Diese Ableitelemente aus Nickel werden im Nachfolgenden als Nickel-Ableitelemente bezeichnet (siehe Beispiel 1). Deshalb wurden Experimente zum einen im Referenzelektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2$ und zum anderen in verschiedenen Elektrolyten durchgeführt, die auch Bestandteil der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Batteriezelle sein können. Die aus der Literatur bekannten elektrischen Leitfähigkeiten von Kupfer und Aluminium sind besser als die elektrische Leitfähigkeit von Nickel (siehe Tabelle 1). Ableitelemente aus Kupfer und Aluminium sind deshalb im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeiten von Kupfer, Aluminium und Nickel

Material	Elektrische Leitfähigkeit σ / 20°C
	[S/m]
Kupfer	5,80E+07
Aluminium	3,70E+07
Nickel	1,40E+07

Experiment 1: Verhalten von Ableitelementen aus Nickel und Kupfer für die negative Elektrode in Test-Vollzellen mit Referenzelektrolyt der Zusammensetzung $\text{LiAlCl}_4 \cdot 4,5 \text{SO}_2$

Es wurden negative Elektroden mit Graphit als aktives Material hergestellt. Diese negativen Elektroden enthielten keinen Binder. Das Ableitelement der ersten negativen Elektro-

den bestand aus Kupfer in Form eines Kupferschaums. Die zweiten negativen Elektroden enthielten ein Nickel-Ableitelement in Form eines Nickelschaums. Nickel ist das Material für Ableitelemente aus dem Stand der Technik, welches bei wiederaufladbaren Batteriezellen mit Elektrolyten der Zusammensetzung $\text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2$ eingesetzt werden.

5

Zwei negative Elektroden mit Kupfer-Ableitelementen wurden zusammen mit einer positiven Elektrode, die Lithiumeisenphosphat als aktives Elektrodenmaterial enthielt, zu einer ersten Test-Vollzelle 1 gemäß Beispiel 3 zusammengefügt. Mit den negativen Elektroden, die Nickel-Ableitelemente enthielten, wurde eine zweite Test-Vollzelle 2 gemäß Beispiel 3

10

aufgebaut. Beide Test-Vollzellen 1 und 2 wurden mit einem Referenzelektrolyten gemäß Beispiel 1 der Zusammensetzung $\text{LiAlCl}_4 \cdot 4,5 \text{SO}_2$ befüllt.

Zunächst wurde im ersten Zyklus die Deckschichtkapazitäten gemäß Beispiel 4 bestimmt. Figur 6 zeigt das Potenzial in Volt der Test-Vollzellen beim Laden der negativen Elektrode als Funktion der Kapazität in [%], die bezogen ist auf die theoretische Kapazität der negativen Elektrode, wobei die durchgezogene Kurve der Test-Vollzelle 1 und die gestrichelte Kurve der Test-Vollzelle 2 entspricht.

15

Die zwei dargestellten Kurven zeigen gemittelte Ergebnisse jeweils mehrerer Experimente mit den vorstehend beschriebenen Test-Vollzellen 1 und 2. Zunächst wurden die Test-Vollzellen mit einem Strom von 15 mA geladen, bis eine Kapazität von 125 mAh (Q_{lad}) erreicht war. Danach erfolgte die Entladung der Test-Vollzellen mit 15 mA bis zum Erreichen eines Potentials von 2,5 Volt. Dabei erfolgte die Ermittlung der Entladekapazität (Q_{ent}).

20

Die ermittelten Deckschichtkapazitäten [in % der Theorie der Kapazität der negativen Elektrode] liegen aufgrund des fehlenden Binders in der negativen Elektrode bei höheren Werten als z.B. die Deckschichtkapazitäten, die bei binderhaltigen Elektroden ermittelt wurden. Bei der Test-Vollzelle 1 mit einer Graphitelektrode mit Kupferschaum-Ableitelement liegt die Deckschichtkapazität bei 19,8 % und bei der Test-Vollzelle 2 mit der Graphitelektrode mit Nickelschaum-Ableitelement bei 15,5 %.

25

30

Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurden die beiden Test-Vollzellen 1 und 2 mit einer Laderate von C/2 bis zu einem oberen Potentialen von 3,8 Volt geladen. Danach erfolgte die Entladung mit einer Entladerate von C/2 bis zu einem Entladepotential von 2,5 Volt.

35

Figur 7 zeigt Mittelwerte für die Entladekapazitäten der zwei Test-Vollzellen 1 und 2 als Funktion der Zykelzahl, wobei die durchgezogene Kurve der Test-Vollzelle 1 und die ge-

strichelte Kurve der Test-Vollzelle 2 entspricht. Es wurden 190 Zyklen durchgeführt. Diese Mittelwerte der Entladekapazitäten werden jeweils in Prozent der Nennkapazität [% Nennkapazität] ausgedrückt.

- 5 Der Verlauf der Entladekapazitäten der zwei Test-Vollzellen 1 und 2 zeigt einen gleichmäßigen, abnehmenden Verlauf. Die Kapazitätsabnahme ist jedoch deutlich größer bei denjenigen Test-Vollzellen, die Graphitelektroden mit Kupferschaum-Ableitelement enthielten. So liegt die Kapazität bei der Test-Vollzelle 1 (Nickel-Ableitelement) bei Zyklus 190 noch bei 70 %, während die Kapazität der Test-Vollzelle 2 (Kupfer-Ableitelement) bei Zyklus
10 190 nur noch bei 64 % liegt.

Im Referenzelektrolyten zeigt eine negative Elektrode, die ein Nickel-Ableitelement aufweist, eine geringere Deckschichtkapazität und ein besseres Zykkelverhalten, als eine negative Elektrode mit Kupfer-Ableitelement. Damit werden auch die Aussagen von [V3] bestätigt, nachdem Nickel das gebräuchliche Ableitelement in $\text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{SO}_2$ Elektrolyten
15 ist.

Experiment 2: Verhalten von Ableitelementen aus Nickel und Kupfer für die negative Elektrode in Test-Vollzellen mit Elektrolyt 1

20

Wieder wurden negative Elektroden mit Graphit als aktives Material hergestellt. Das Ableitelement der ersten negativen Elektroden bestand aus Kupfer in Form eines porösen Kupferschaums. Die zweiten negativen Elektroden enthielten ein Nickel-Ableitelement in Form eines porösen Nickelschaum.

25

Zwei negative Elektroden mit Kupferschaum als Ableitelement wurden zusammen mit einer positiven Elektrode, die Lithiumnickelmangancobaltoxid (NMC 622) als aktives Elektrodenmaterial enthielt, zu einer ersten Test-Vollzelle gemäß Beispiel 3 zusammengefügt. Auch mit den negativen Elektroden, die Nickelschaum als Ableitelement enthielten, wurde
30 eine zweite Test-Vollzelle gemäß Beispiel 3 aufgebaut. Beide Test-Vollzellen wurden mit dem Elektrolyten 1 gemäß Beispiel 2 befüllt.

Zunächst wurde im ersten Zyklus die Deckschichtkapazitäten gemäß Beispiel 4 bestimmt.

Figur 8 zeigt das Potenzial in Volt der beiden Test-Vollzellen beim Laden der negativen
35 Elektrode als Funktion der Kapazität in [%], die bezogen ist auf die theoretische Kapazität der negativen Elektrode. Die zwei dargestellten Kurven zeigen jeweils gemittelte Ergeb-

nisse mehrerer Experimente mit den vorstehend beschriebenen Test-Vollzellen, wobei die durchgezogene Kurve der Test-Vollzelle mit der Graphitelektrode mit Kupfer-Ableitelement und die gestrichelte Kurve der Test-Vollzelle mit der Graphitelektrode mit Nickel-Ableitelement entspricht. Zunächst wurden die Test-Vollzellen mit einem Strom von 15 mA
5 geladen, bis eine Kapazität von 125 mAh (Q_{lad}) erreicht war. Danach erfolgte die Entladung der Test-Vollzellen mit 15 mA bis zum Erreichen eines Potentials von 2,5 Volt. Dabei erfolgte die Ermittlung der Entladekapazität (Q_{ent}).

Bei der Test-Vollzelle mit einer Graphitelektrode mit einem Kupfer-Ableitelement liegt die Deckschichtkapazität bei 6,7 % und bei der Test-Vollzelle mit der Graphitelektrode mit einem Nickel-Ableitelement bei 7,3 %. Die Deckschichtkapazität ist bei der Verwendung eines Kupfer-Ableitelements kleiner als bei der Verwendung eines Nickel-Ableitelements.
10

Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurden die beiden Test-Vollzellen mit einer Laderate von C/2 bis zu einem oberen Potentialen von 4,4 Volt geladen. Danach erfolgte die Entladung mit einer Entladerate von C/2 bis zu einem Entladepotential von 2,5 Volt.
15

Figur 9 zeigt Mittelwerte für die Entladekapazitäten der zwei Test-Vollzellen als Funktion der Zykelzahl, wobei die durchgezogene Kurve der Test-Vollzelle mit der Graphitelektrode mit Kupfer-Ableitelement und die gestrichelte Kurve der Test-Vollzelle mit der Graphitelektrode mit Nickel-Ableitelement entspricht. Diese Mittelwerte der Entladekapazitäten werden jeweils in Prozent der Nennkapazität [% Nennkapazität] ausgedrückt. Der Verlauf der Entladekapazitäten der zwei Test-Vollzellen zeigt einen gleichmäßigen, fast geraden Verlauf. Es ist nur eine geringe Kapazitätsabnahme bei beiden Test-Vollzellen zu erkennen. So liegen die Kapazitäten bei den beiden Test-Vollzellen bei Zyklus 200 noch bei ca. 95
20 % (Nickel-Ableitelement) bzw. 94% (Kupfer-Ableitelement).
25

Figur 10 zeigt eine Fotografie des Kupfer-Ableitelements nach der zuvor beschriebenen Messung aus Figur 9. Aus dieser Figur 10 ist ersichtlich, dass es während des Experiments zu keiner Korrosion am Kupfer-Ableitelement kommt.
30

Im Elektrolyten 1 zeigen negative Elektroden mit einem Nickelaableitelement und negative Elektroden mit einem Kupfer-Ableitelement geringe Deckschichtkapazität und ein gutes Zykkelverhalten. Am Kupfer-Ableitelement ist keine Korrosion nach dem Experiment zu erkennen.
35

Experiment 3: Verhalten von Ableitelementen aus Kupfer für die negative Elektrode in Halbzellen mit Elektrolyt 5 und Elektrolyt 6

Wieder wurden negative Elektroden mit Graphit als aktives Material hergestellt. Das Ableitelement der Elektroden bestand aus Kupfer in Form einer Kupferfolie.

Die Experimente wurden in Halbzellen mit metallischem Lithium als Gegen- und Bezugselektrode durchgeführt. Die Arbeitselektrode war die zu untersuchende Graphitelektrode mit Kupfer-Ableitelement. Die Halbzellen wurden zum einen mit dem Elektrolyt 5 und zum anderen mit dem Elektrolyt 6 befüllt. Die Halbzellen wurde mit einer Lade-/ Entlade-Rate von 0,02C bis zu einem Potential von 0,03 Volt geladen und bis zu einem Potential von 0,5 Volt entladen. Figur 11 zeigt die Potentiale der jeweiligen Ladekurven und Entladekurven für den vierten Zyklus im Elektrolyten 5 und den zweiten Zyklus im Elektrolyten 6 der Halbzellen, wobei die durchgezogenen Kurven der Potentiale der Ladekurven und die gestrichelten Kurven der Potentiale der Entladekurven entspricht. Die Lade- und Entladekurven zeigen ein stabiles, batterietypisches Verhalten. Kupfer-Ableitelemente sind als Ableitelemente der negativen Elektrode in den Elektrolyten 5 und 6 geeignet und zeigen ein stabiles Verhalten.

Experiment 4: Verhalten von Ableitelementen aus Aluminium in Halbzellenexperimenten mit Referenzelektrolyt und mit erfindungsgemäßem Elektrolyt 1

Mit diesen Experimenten soll die Langzeitstabilität von Aluminium-Ableitelementen unter Strombelastung im Referenzelektrolyt und im Elektrolyt 1 untersucht werden. Die Experimente wurden in Halbzellen mit metallischem Lithium als Gegen- und Bezugselektrode durchgeführt. Die Arbeitselektroden waren jeweils das zu untersuchende Aluminium-Ableitelement in Form eines Aluminiumblechs. Die Halbzellen wurde zum einen mit einem Referenzelektrolyten der Zusammensetzung $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{ SO}_2$ und zum anderen mit dem Elektrolyt 1 befüllt.

Bei der Halbzelle mit Aluminium-Ableitelement in Referenzelektrolyt wurde ein konstanter Strom von 0,1 mA für die Zeit von ca. 300 Stunden angelegt. Die gestrichelten Linien in Figur 12 zeigen die Stromstärke mit der entsprechenden Skala auf der rechten Seite des Diagramms und das sich einstellende Potential (Skala auf der linken Seite) über eine Zeit von 90 Stunden. Über die gesamte Zeit war ein Potential von ca. 3,9 Volt zu beobachten. Nach dem Experiment wurde das Aluminium-Ableitelement aus der Halbzelle entfernt und untersucht.

Auch bei der Halbzelle mit Aluminium-Ableitelement in Elektrolyt 1 wurde zunächst ein konstanter Strom von 0,1 mA angelegt. Das Zielpotential des Versuchs von 5,0 V wurde bereits nach ca. 2 min erreicht. Hiernach wurde der Strom auf 0,5 μ A reduziert und sukzessive auf die Stromstärken 1 μ A, 2 μ A, 3 μ A, 4 μ A, 6 μ A, 8 μ A, 10 μ A und 12 μ A alle 10h erhöht. Die durchgezogenen Linien in Figur 12 zeigt die Stromstärke mit der entsprechenden Skala auf der rechten Seite des Diagramms und das sich einstellende Potential (Skala auf der linken Seite) über eine Zeit von 90 Stunden. Nach dem Experiment wurde auch hier das Aluminium-Ableitelement aus der Halbzelle entfernt und untersucht.

Figur 13 zeigt beispielhaft ein Aluminium-Ableitelement, welches zu Beginn der Messungen in die jeweilige Halbzelle eingebracht wurde. In Figur 14 ist das Aluminium-Ableitelement nach dem Experiment in der Halbzelle mit Referenzelektrolyt zu sehen. Es ist eine deutliche Korrosion an den Rändern und der Oberfläche des Aluminiumblechs nach dem Experiment in der Halbzelle mit Referenzelektrolyt zu sehen. Diese Korrosion spiegelt sich auch in einem sehr großen Gewichtsverlust von 61,5% des Aluminium-Ableitelements wider. Aluminium ist im Referenzelektrolyten bei Strombelastung nicht stabil. In Figur 15 ist das Aluminium-Ableitelement nach dem Experiment in der Halbzelle mit Elektrolyt 1 zu sehen. Es ist kein Unterschied am Aluminiumblech im Vergleich zum Beginn der Messung zu sehen, d.h. es ist keine Korrosion am Ableitelement festzustellen. Aluminium ist im erfindungsgemäßen Elektrolyten 1 bei Strombelastung sehr stabil.

Experiment 5: Verhalten von Ableitelementen aus Aluminium für die positive Elektrode in Test-Vollzellen und Halbzellen mit dem Elektrolyt 1

Zur weiteren Untersuchung der Ableitelemente aus Aluminium wurden diese mit einem aktiven, positiven Material beschichtet. Es wurden positive Elektroden mit $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) als aktives Material hergestellt. LNMO ist ein aktives Material, das bis zu einem hohen oberen Potential von beispielsweise 5 Volt ladbar ist. Das Ableitelement der Elektroden bestand aus Aluminium in Form eines Aluminiumblechs. Mit einer positiven Elektrode wurde eine Halbzelle mit einer Lithium-Elektrode als Gegenelektrode und als Bezugselektrode aufgebaut. Die Halbzelle wurde mit dem Elektrolyt 1 befüllt. Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurden die Halbzellen mit einer Lade-/ Entlade-Rate von 0,1C bis zu einem Potential von 5 Volt geladen bzw. entladen.

Figur 16 zeigt die Potentiale der Ladekurven (durchgezogene Linie) und Entladekurven (gestrichelte Linie) für den ersten Zyklus der Halbzelle mit Aluminium-Ableitelement als Funktion der Kapazität.

Die Lade- und Entladekurven zeigen ein stabiles, batterietypisches Verhalten. Aluminium-Ableitelemente sind als Ableitelemente der positiven Elektrode in dem Elektrolyt 1 sehr stabil.

Experiment 6: Verhalten von Ableitelementen aus Aluminium für die positive Elektrode in Test-Vollzellen mit dem Elektrolyt 1

Um die Stabilität von Aluminium-Ableitelementen weiter zu testen, wurde eine Test-Vollzelle mit einer positiven Elektrode, die Nickelmangancobaltoxid (NMC622) als aktives Material und eine Aluminiumfolie als Ableitelement enthielt, und zwei negativen Elektroden aufgebaut. Die negativen Elektroden enthielten Graphit als aktives Material und ein Nickel-Ableitelement. Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurde die Test-Vollzelle mit einer Laderate von 0,1 C bis zu einem oberen Potential von 4,4 Volt geladen. Danach erfolgte die Entladung mit einer Entladerate von 0,1 C bis zu einem Entladepotential von 2,8 Volt. Figur 17 zeigt den Verlauf der Entladekapazität über 200 Zyklen. Die Test-Vollzelle zeigt ein sehr stabiles Verhalten mit einem nahezu waagrechten Kapazitätsverlauf. Damit kann bestätigt werden, dass Aluminium-Ableitelemente als Ableitelemente der positiven Elektrode in dem Elektrolyt 1 sehr stabil sind.

Experiment 7: Verhalten von Ableitelementen aus Aluminium für die positive Elektrode in Kombination mit Ableitelementen aus Kupfer für die negative Elektrode in Vollzellen mit Elektrolyt 1

Um das Verhalten von Ableitelementen aus Aluminium für die positive Elektrode in Kombination mit Ableitelementen aus Kupfer für die negative Elektrode in Vollzellen mit erfindungsgemäßen Elektrolyt 1 zu testen, wurden eine Vollzelle mit 24 negativen und 23 positiven Elektroden aufgebaut. Die positiven Elektroden enthielten Nickelmangancobaltoxid (NMC622) als aktives Material und eine Aluminiumfolie als Ableitelement. Die negativen Elektroden enthielten Graphit als aktives Material und eine Kupferfolie als Ableitelement. Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurde die Vollzelle mit einer Laderate von 0,1 C bis zu verschiedenen oberen Potentialen von 4,3 V bzw. 4,6 V geladen. Die Ladekapazität wurde auf 50% der theoretischen Zellkapazität begrenzt. Danach erfolgte die Entladung mit einer Entladerate von 0,1 C bis zu einem Entladepotential von 2,8

Volt. Figur 18 zeigt den Verlauf der Entladekapazitäten normiert auf die max. Kapazität der Vollzellen mit einem oberen Potential von 4,3 V und der Vollzellen mit einem oberen Potential von 4,6 V über 10 Zyklen. Die Vollzellen zeigen ein sehr stabiles Verhalten mit einem nahezu waagrechten Kapazitätsverlauf, auch bei der Messung mit einem höheren oberen Potential. Damit kann bestätigt werden, dass Aluminium-Ableitelemente für die positive Elektrode in Kombination mit Ableitelementen aus Kupfer für die negative Elektrode in Vollzellen mit dem Elektrolyt 1 sehr stabil sind.

Experiment 8: Verhalten von Ableitelementen aus Aluminium für die positive Elektrode in Halbzellen mit dem Elektrolyt 5

Es wurden positive Elektroden mit Nickelmangancobaltoxid (NMC811) als aktives Material hergestellt. Das Ableitelement der positiven Elektroden bestand aus Aluminium in Form einer Aluminiumfolie. Die Experimente wurden in Halbzellen mit metallischem Lithium als Gegen- und Bezugselektrode durchgeführt. Die Arbeitselektrode war die zu untersuchende positive Elektrode mit Aluminium-Ableitelement. Die Halbzelle wurde mit dem Elektrolyt 5 befüllt. Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurden die Halbzellen mit einer Lade-/ Entlade-Rate von 0,02 C bis zu einem Potential von 3,9 Volt geladen und bis zu einem Potential von 3 Volt entladen.

Figur 19 zeigt das Potential beim Laden und für den zweiten Zyklus der Halbzelle mit Aluminiumableitelement als Funktion der Kapazität.

Die Lade- und Entladekurven zeigen ein stabiles, batterietypisches Verhalten. Aluminium-Ableitelemente sind als Ableitelemente der positiven Elektrode in dem Elektrolyt 5 sehr stabil.

Experiment 8: Untersuchung der Elektrolyte 1, 3, 4 und 5

Zur Untersuchung der Elektrolyte 1, 3, 4 und 5 wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Zum einen wurden die Deckschichtkapazitäten der Elektrolyte 1 und 3 und des Referenzelektrolyten ermittelt und zum anderen die Entladekapazitäten in den Elektrolyten 1, 3, 4 und 5 bestimmt.

Zur Ermittlung der Deckschichtkapazität wurden drei Test-Vollen mit den in Beispiel 2 beschriebenen Elektrolyten 1 und 3 und dem in Beispiel 1 beschriebenen Referenzelektrolyten befüllt. Die drei Test-Vollzellen enthielten Lithiumeisenphosphat als Aktivmaterial der positiven Elektrode.

Figur 20 zeigt das Potenzial in Volt der Test-Vollzellen beim Laden der negativen Elektrode als Funktion der Kapazität, die bezogen ist auf die theoretische Kapazität der negativen Elektrode. Die zwei dargestellten Kurven zeigen gemittelte Ergebnisse jeweils mehrerer Experimente mit den vorstehend beschriebenen Test-Vollzellen. Zunächst wurden die Test-Vollzellen mit einem Strom von 15 mA geladen, bis eine Kapazität von 125 mAh (Q_{lad}) erreicht war. Danach erfolgte die Entladung der Test-Vollzellen mit 15 mA bis zum Erreichen eines Potentials von 2,5 Volt. Dabei erfolgte die Ermittlung der Entladekapazität (Q_{ent}).

Die absoluten Kapazitätsverluste liegen bei 7,58 % bzw. 11,51 % für die Elektrolyte 1 und 3 und bei 6,85 % für den Referenzelektrolyten. Die Kapazität für die Deckschichtbildung ist bei beiden erfindungsgemäßen Elektrolyten etwas höher als beim Referenzelektrolyten. Werte im Bereich von 7,5 % – 11,5 % für die absoluten Kapazitätsverluste sind gute Ergebnisse in Kombination mit der Möglichkeit Hochvoltkathoden bis 5 Volt einzusetzen. Für die Entladeexperimente wurden vier Test-Vollzellen gemäß Beispiel 3 mit den in Beispiel 2 beschriebenen Elektrolyten 1, 3, 4 und 5 befüllt. Die Test-Vollzellen hatten Lithium-nickelmangancobaltoxid (NMC) als aktives Material der positiven Elektrode. Zur Ermittlung der Entladekapazitäten (siehe Beispiel 4) wurden die Test-Vollzellen mit Stromstärke von 15 mA bis zu einer Kapazität von 125 mAh geladen. Danach erfolgte die Entladung mit einer Stromstärke von 15 mA bis zu einem Entladepotential von 2,5 Volt.

Figur 21 zeigt den Potentialverlauf während der Entladung über der entladenen Ladungsmenge in % [% der maximalen Ladung (Entladung)]. Alle Test-Vollzellen zeigen eine flache Entladekurve, die für einen guten Betrieb einer Batteriezelle notwendig ist.

Experiment 9: Bestimmung von Leitfähigkeiten der Elektrolyte 1, 3, 4, 5 und 6

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurden die Elektrolyte 1, 3, 4, 5 und 6 mit verschiedenen Konzentrationen der Verbindungen 1, 3, 4, 5 und 6 hergestellt. Für jede Konzentration der verschiedenen Verbindungen wurden die Leitfähigkeiten der Elektrolyte bestimmt, indem ein konduktives Messverfahren verwendet wurde. Dabei wurde nach Temperierung ein Vierelektrodensensor berührend in die Lösung gehalten und in einem Messbereich von 0,02 – 500 mS/cm gemessen.

Figur 22 zeigt die Leitfähigkeiten der Elektrolyte 1, 4 und 6 in Abhängigkeit der Konzentration der Verbindungen 1, 4 und 6. Bei Elektrolyt 1 ist ein Maximum der Leitfähigkeit bei einer Konzentration der Verbindung 1 von 0,6 mol/L – 0,7 mol/L mit einem Wert von ca. 37,9 mS/cm zu sehen. Im Vergleich dazu haben die aus dem Stand der Technik bekannten, organischen Elektrolyte, wie z.B. LP30 (1 M LiPF₆ / EC-DMC (1:1 Gew.)) eine Leitfä-

higkeit von nur ca. 10 mS/cm. Bei Elektrolyt 4 werden maximal 18 mS/cm bei einer Leitsalzkonzentration von 1 mol/L erreicht. Elektrolyt 6 zeigt ein Maximum von 11 mS/cm bei einer Leitsalzkonzentration von 0,6 mol/L.

Die Figur 23 zeigt die Leitfähigkeiten der Elektrolyte 3 und 5 in Abhängigkeit der Konzentration der Verbindungen 3 und 5. Bei Elektrolyt 5 werden maximal 1,3 mS/cm bei einer Leitsalzkonzentration von 0,8 mol/L erreicht. Elektrolyt 3 zeigt seine höchste Leitfähigkeit von 0,5 mS/cm bei einer Leitsalzkonzentration von 0,6 mol/L. Obwohl die Elektrolyte 3 und 5 geringere Leitfähigkeiten zeigen, ist eine Ladung bzw. Entladung einer Test-Halbzelle, wie z.B. in dem Experiment 3 beschrieben oder einer Test-Vollzelle wie in dem Experiment 8 beschrieben, gut möglich.

Experiment 10: Tieftemperaturverhalten

Um das Tieftemperaturverhalten des Elektrolyten 1 im Vergleich zum Referenzelektrolyten zu bestimmen, wurden zwei Test-Vollzellen, gemäß Beispiel 3 hergestellt. Eine Test-Vollzelle wurde mit Referenzelektrolyt der Zusammensetzung $\text{LiAlCl}_4 \cdot 6\text{SO}_2$ und die andere Test-Vollzelle mit Elektrolyt 1 befüllt. Die Test-Vollzelle mit dem Referenzelektrolyt enthielt Lithiumeisenphosphat (LEP) als aktives Material, die Testzelle mit Elektrolyt 1 enthielt Lithiumnickelmangancobaltoxid (NMC) als aktives Material der positiven Elektrode. Die Test-Vollzellen wurden bei 20°C bis 3,6 Volt (LEP) bzw. 4,4 Volt (NMC) geladen und bei der jeweiligen zu untersuchenden Temperatur bis 2,5 Volt wieder entladen. Die bei 20°C erreichte Entladekapazität wurde mit 100% bewertet. Die Temperatur zur Entladung wurde in Temperaturschritten von 10°K erniedrigt. Die erhaltene Entladekapazität wurde in % der Entladekapazität bei 20°C beschrieben. Da die Tieftemperaturentladungen nahezu unabhängig von den verwendeten aktiven Materialien der positiven und negativen Elektrode sind, können die Ergebnisse auf alle Kombinationen von aktiven Materialien übertragen werden. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

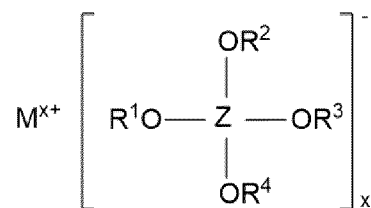
Die Test-Vollzelle mit dem Elektrolyt 1 zeigt ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten. Bei – 20°C werden noch 82% der Kapazität erreicht, bei – 30°C noch 73%. Selbst bei einer Temperatur von –40 °C können noch 61% der Kapazität entladen werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Test-Vollzelle mit dem Referenzelektrolyten nur eine Entladefähigkeit bis – 10°C. Dabei wird eine Kapazität von 21% erreicht. Bei tieferen Temperaturen kann die Zelle mit dem Referenzelektrolyten nicht mehr entladen werden.

Tabelle 5: Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur	Entladekapazität des Elektrolyts 1	Entladekapazität des Referenzelektrolyt
20°C	100%	100%
10°C	99%	99%
0°C	95%	46%
-10°C	89%	21%
-20°C	82%	n/a
-30°C	73%	n/a
-35°C	68%	n/a
-40°C	61%	n/a

Ansprüche

1. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40), enthaltend ein aktives Metall, zumindest
 5 eine positive Elektrode (4, 23, 44) mit einem Ableitelement (26), zumindest eine negative Elektrode (5, 22, 45) mit einem Ableitelement (27), ein Gehäuse (1, 28) und einen Elektrolyten,
 wobei das Ableitelement (26) der positiven Elektrode (4, 23, 40) und das Ableitelement (27) der negativen Elektrode (5, 22, 45) unabhängig voneinander aus einem
 10 Material ausgebildet sind, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Aluminium und Kupfer,
 und wobei der Elektrolyt auf SO₂ basiert und zumindest ein erstes Leitsalz enthält, welches die Formel (I)



Formel (I)

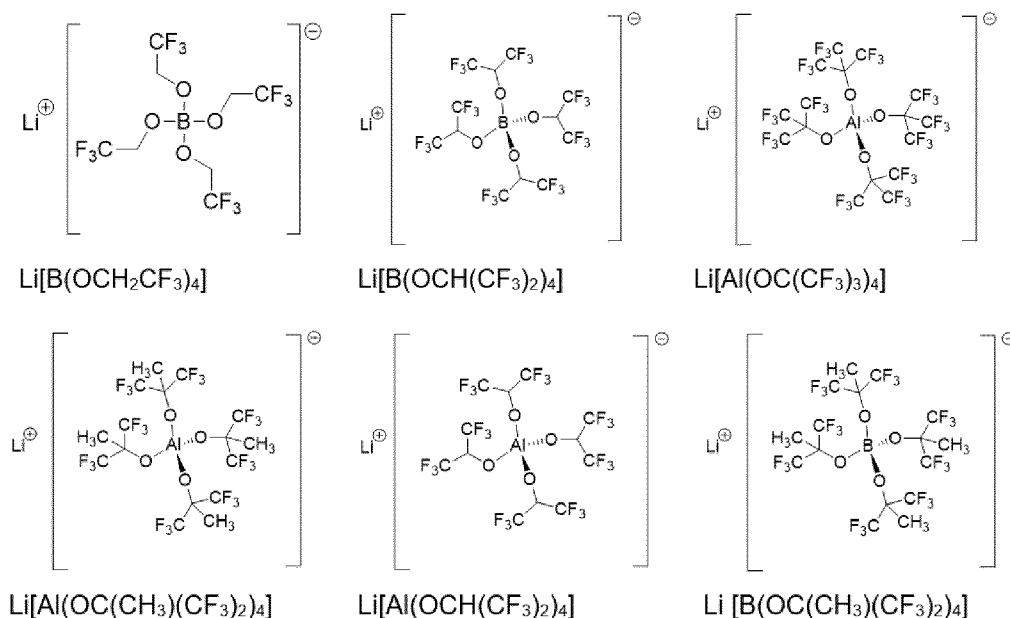
aufweist, wobei

- M ein Metall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird
 20 von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente und Aluminium;
- x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist;
- die Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von C₁-C₁₀ Alkyl, C₂-C₁₀
 25 Alkenyl, C₂-C₁₀ Alkynyl, C₃-C₁₀ Cycloalkyl, C₆-C₁₄ Aryl und C₅-C₁₄ Heteroaryl; und
- wobei Z Aluminium oder Bor ist.

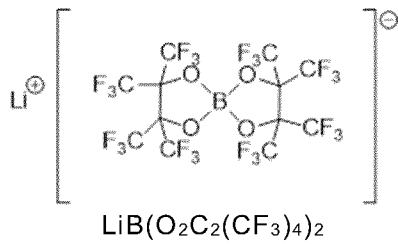
2. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach Anspruch 1 oder 2, bei welcher das Ableitelement (26) der positiven Elektrode (4, 23, 44) aus Aluminium ausgebildet ist.
3. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach Anspruch 1 oder 2, bei welcher das
5 Ableitelement (27) der negativen Elektrode (5, 22, 45) aus Kupfer ausgebildet ist.
4. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei welcher das Ableitelement (26) der positiven Elektrode (4, 23, 44) und/oder das
10 Ableitelement (27) der negativen Elektrode (5, 22, 45)
- entweder planar in Form eines Metallblechs, einer Metallfolie, vorzugsweise mit einer durchbrochenen bzw. netzartigen Struktur, oder einer mit Metall beschichteten Kunststoffolie,
oder
 - 15 – dreidimensional in Form einer porösen Metallstruktur, insbesondere in Form eines Metallschaums (18)
- ausgebildet ist.
5. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
20 welche eine Zellspannung von mindestens 4,0 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 4,4 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 4,8 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 5,2 Volt, weiter bevorzugt von mindestens 5,6 Volt und besonders bevorzugt von mindestens 6,0 Volt aufweist.
- 25 6. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei welcher die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 des ersten Leitsalzes unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
- 30 – C_1 - C_6 Alkyl; bevorzugt von C_2 - C_4 Alkyl; besonders bevorzugt von den Alkylgruppen 2-Propyl, Methyl und Ethyl;
 - C_2 - C_6 Alkenyl; bevorzugt von C_2 - C_4 Alkenyl; besonders bevorzugt von den Alkenylgruppen Ethenyl und Propenyl;
 - C_2 - C_6 -Alkynyl; bevorzugt von C_2 - C_4 -Alkynyl;
 - 35 – C_3 - C_6 Cycloalkyl;

- Phenyl; und
- C₅-C₇ Heteroaryl.

7. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher zumindest zwei der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ zur Ausbildung eines Chelatliganden untereinander verbrückt sind.
8. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem zumindest einer der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ des ersten Leitsalzes durch mindestens ein Fluoratom und/oder durch mindestens eine chemische Gruppe substituiert ist, wobei die chemische Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Phenyl und Benzyl.
9. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem zumindest einer der Substituenten R¹, R², R³ und R⁴ des ersten Leitsalzes eine CF₃-Gruppe oder eine OSO₂CF₃-Gruppe ist.
10. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher das erste Leitsalz ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von



11. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der Ansprüche 7 bis 10, bei welcher das erste Leitsalz die folgende Formel



- 10 aufweist.
12. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt mindestens ein zweites, von dem ersten Leitsalz nach Formel (I) abweichendes Leitsalz enthält.
- 15
13. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach Anspruch 12, bei welcher das zweite Leitsalz des Elektrolyten eine Alkalimetallverbindung, insbesondere eine Lithiumverbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von einem Aluminat, insbesondere Lithiumtetrahalogenoaluminat, einem Halogenid, einem Oxalat, einem Borat, einem Phosphat, einem Arsenat und einem Gallat.
- 20
14. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher der Elektrolyt mindestens ein Additiv enthält.
- 25

15. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach Anspruch 14,
bei welcher das Additiv des Elektrolyten ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet
wird von Vinylencarbonat und seinen Derivaten, Vinylethylencarbonat und seinen
Derivaten, Methylethylencarbonat und seinen Derivaten, Lithium(bisoxalato)borat,
5 Lithiumdifluoro(oxalato)borat, Lithiumtetrafluoro(oxalato)phosphat, Lithiumoxalat, 2-
Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, cyclischen Exomethylencarbonate, Sulfonen, cyclischen
und acyclischen Sulfonaten, acyclischen Sulfiten, cyclischen und acyclischen Sulfi-
naten, organischen Estern, anorganischen Säuren, acyclischen und cyclischen Al-
kanen, welche acyclischen und cyclischen Alkane einen Siedepunkt bei 1 bar von
10 mindestens 36 ° C aufweisen, aromatischen Verbindungen, halogenierten cycli-
schen und acyclischen Sulfonylimiden, halogenierten cyclischen und acyclischen
Phosphatestern, halogenierten cyclischen und acyclischen Phosphinen, halogenier-
ten cyclischen und acyclischen Phosphiten, halogenierten cyclischen und acycli-
schen Phosphazenen, halogenierten cyclischen und acyclischen Silylaminen, halo-
15 genierten cyclischen und acyclischen halogenierten Estern, halogenierten cycli-
schen und acyclischen Amiden, halogenierten cyclischen und acyclischen Anhydri-
den und halogenierten organischen Heterocyclen.
16. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
20 che,
bei welcher der Elektrolyt die Zusammensetzung
(i) 5 bis 99,4 Gew.-% Schwefeldioxid,
(ii) 0,6 bis 95 Gew.-% des ersten Leitsalzes,
(iii) 0 bis 25 Gew.-% des zweiten Leitsalzes und
25 (iv) 0 bis 10 Gew.-% des Additivs,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Elektrolytzusammensetzung aufweist.
17. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
30 bei welcher die Stoffmengenkonzentration des ersten Leitsalzes im Bereich von
0,01 mol/l bis 10 mol/l, bevorzugt von 0,05 mol/l bis 10 mol/l, weiter bevorzugt von
0,1 mol/l bis 6 mol/l und besonders bevorzugt von 0,2 mol/l bis 3,5 mol/l bezogen
auf das Gesamtvolumen des Elektrolyten ist.

18. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei welcher der Elektrolyt mindestens 0,1 Mol SO_2 , bevorzugt mindestens 1 Mol SO_2 , weiter bevorzugt mindestens 5 Mol SO_2 , weiter bevorzugt mindestens 10 Mol SO_2 und besonders bevorzugt mindestens 20 Mol SO_2 je Mol Leitsalz enthält.
19. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei welcher das aktive Metall
- ein Alkalimetall, insbesondere Lithium oder Natrium;
 - ein Erdalkalimetall, insbesondere Calcium;
 - ein Metall der Gruppe 12 des Periodensystems, insbesondere Zink; oder
 - Aluminium
- ist.
20. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei welcher die positive Elektrode (4, 23, 44) als aktives Material zumindest eine Verbindung enthält, die vorzugsweise die Zusammensetzung $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ aufweist,
worin
- A mindestens ein Metall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, den Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems oder Aluminium;
 - M' mindestens ein Metall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von den Elementen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn;
 - M'' mindestens ein Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von den Elementen der Gruppen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente;
 - x und y unabhängig voneinander Zahlen größer 0 sind;
 - z eine Zahl größer oder gleich 0 ist; und
 - a eine Zahl größer 0 ist.

21. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach Anspruch 20,
bei welcher die Verbindung die Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Ni}_{y1}\text{Mn}_{y2}\text{Co}_z\text{O}_a$ aufweist, worin
x, y1 und y2 unabhängig voneinander Zahlen größer 0 sind, z eine Zahl größer oder
gleich 0 ist und a eine Zahl größer 0 ist.
- 5
22. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach Anspruch 20,
bei welcher die Verbindung die Zusammensetzung $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''^1_{z1}\text{M}''^2_{z2}\text{O}_4$ aufweist, wo-
rin
- M''^1 ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von den Elementen der
Gruppen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 des Periodensys-
tems der Elemente;
 - M''^2 das Element Phosphor ist;
 - x und y unabhängig voneinander Zahlen größer 0 sind;
 - z1 eine Zahl größer 0 ist; und
 - z2 den Wert 1 aufweist.
- 10
23. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
bei welcher die positive Elektrode (4, 23, 44) zumindest eine Metallverbindung ent-
hält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von einem Metalloxid, ei-
nem Metallhalogenid und einem Metallphosphat, wobei das Metall der Metallverbin-
dung vorzugsweise ein Übergangsmetall der Ordnungszahlen 22 bis 28 des Perio-
densystems der Elemente, insbesondere Cobalt, Nickel, Mangan oder Eisen ist.
- 20
24. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
bei welcher die positive Elektrode (4, 23, 44) zumindest eine Metallverbindung ent-
hält, die die chemische Struktur eines Spinells, eines Schichtoxids, einer Umwand-
lungsverbindung oder einer polyanionischen Verbindung hat.
- 25
25. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
bei welcher die negative Elektrode (5, 22, 45) eine Insertionselektrode ist, die vor-
zugsweise Kohlenstoff als aktives Material, insbesondere in der Modifikation Graphit
enthält.
- 30
- 35

26. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

bei welcher die positive Elektrode (4, 23, 44) und/oder die negative Elektrode (5, 22, 45) zumindest ein Bindemittel, vorzugsweise ein fluoriertes Bindemittel, insbesondere ein Polyvinylidenfluorid und/oder ein Terpolymer aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid, oder

ein Bindemittel, welches aus einem Polymer besteht, das aus monomeren Struktureinheiten einer konjugierten Carbonsäure oder aus dem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser konjugierten Carbonsäure oder aus einer Kombination daraus aufgebaut ist, oder

ein Bindemittel, welches aus einem Polymer besteht, das auf monomeren Styrol- und Butadien-Struktureinheiten basiert, oder ein Bindemittel aus der Gruppe der Carboxymethylcellulosen enthält,

wobei das Bindemittel vorzugsweise in einer Konzentration von höchstens 20 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 15 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 10 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 7 Gew%, weiter bevorzugt höchstens 5 Gew% und besonders bevorzugt höchstens 2 Gew% bezogen auf das Gesamtgewicht der positiven Elektrode oder der negativen Elektrode vorliegt.

27. Wiederaufladbare Batteriezelle (2, 20, 40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

welche mehrere negativen Elektroden (5, 22, 45) und zumindest eine, vorzugsweise mehrere positive Elektroden (4, 23, 44) umfasst, die alternierend gestapelt in dem Gehäuse (1, 28) angeordnet sind, wobei die positiven Elektroden (4, 23, 44) und die negativen Elektroden (5, 22, 45) vorzugsweise jeweils durch Separatoren (11, 21, 13) voneinander elektrisch getrennt sind.

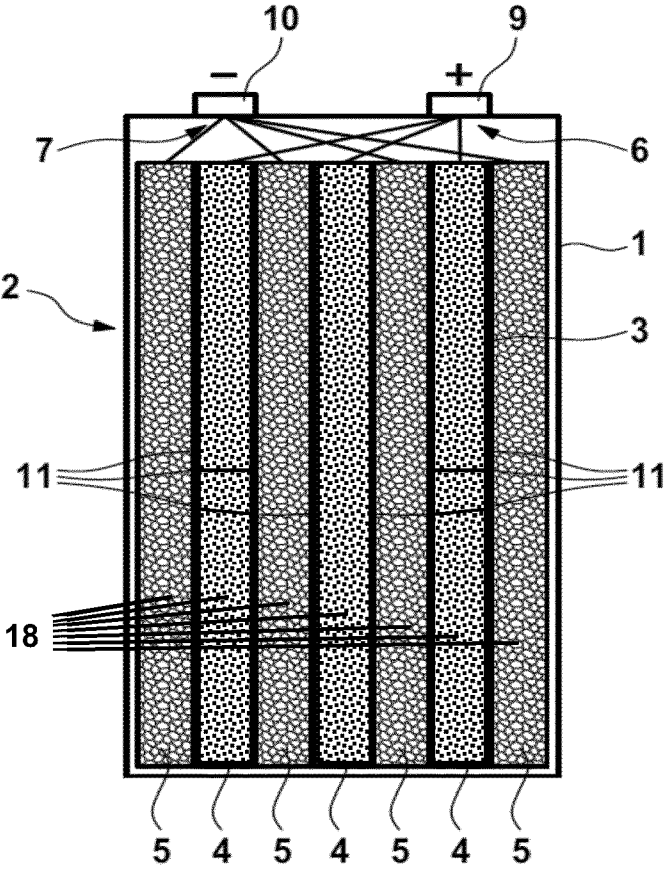


FIG. 1

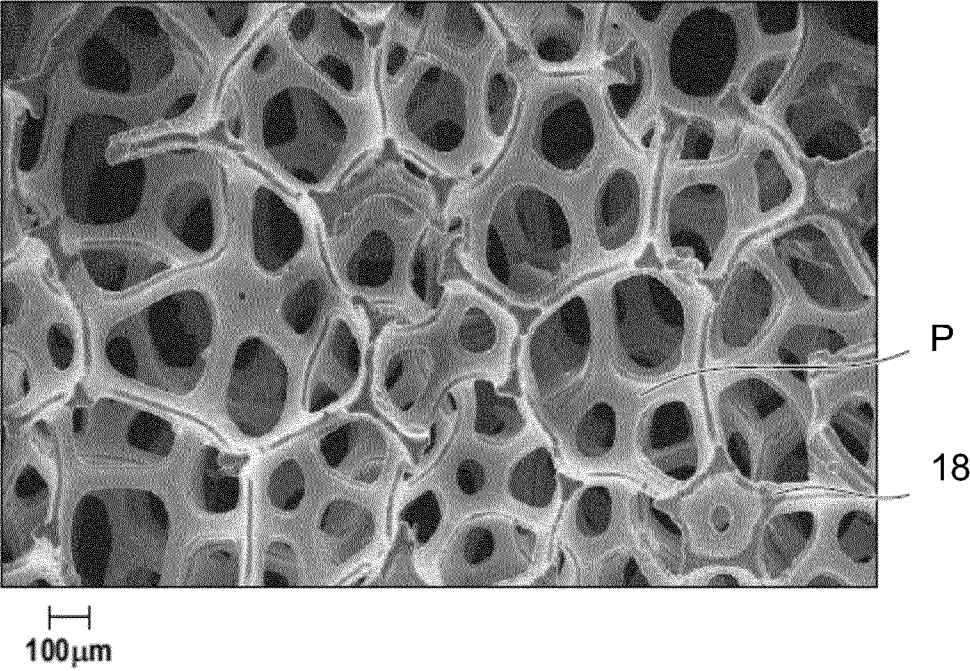


FIG. 2

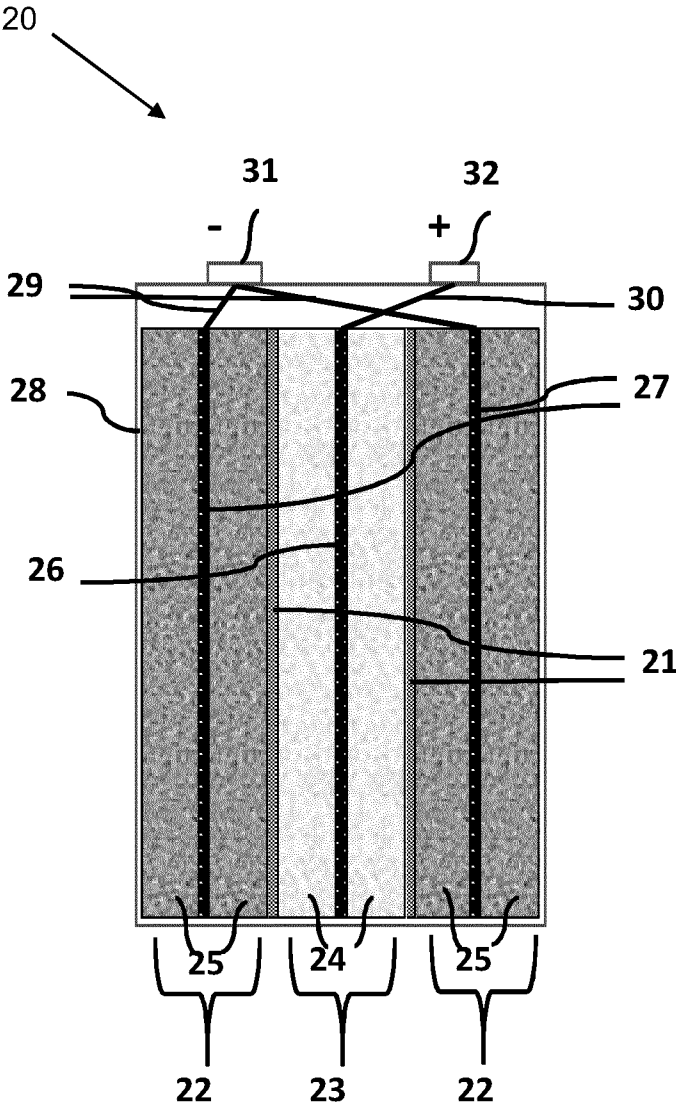


FIG. 3

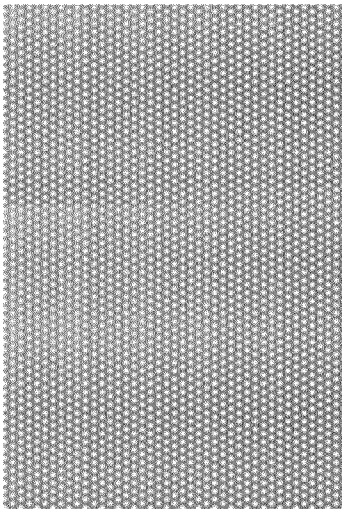


FIG. 4

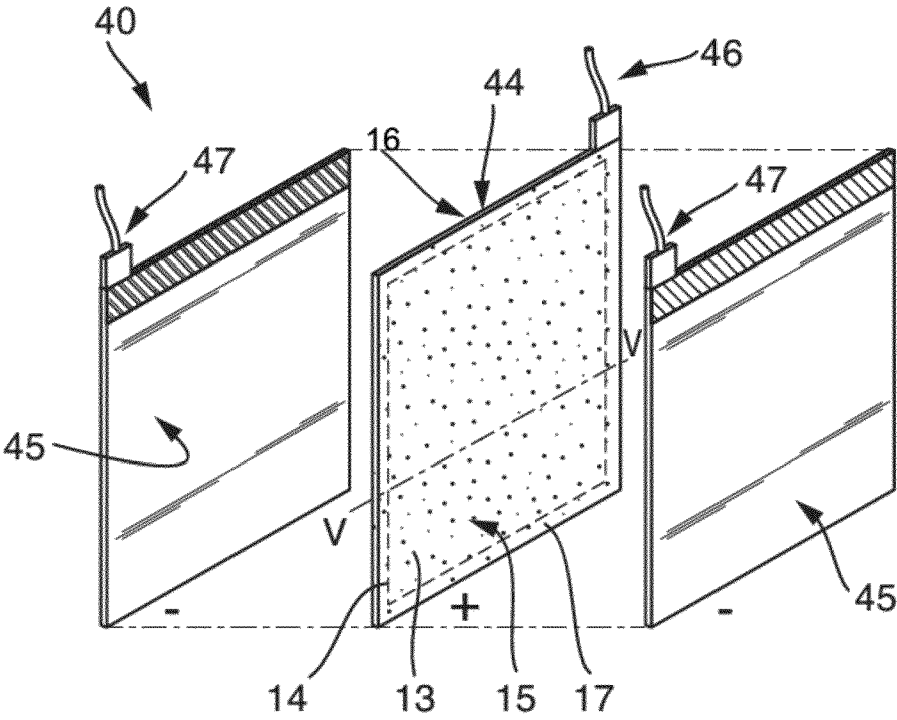


FIG. 5

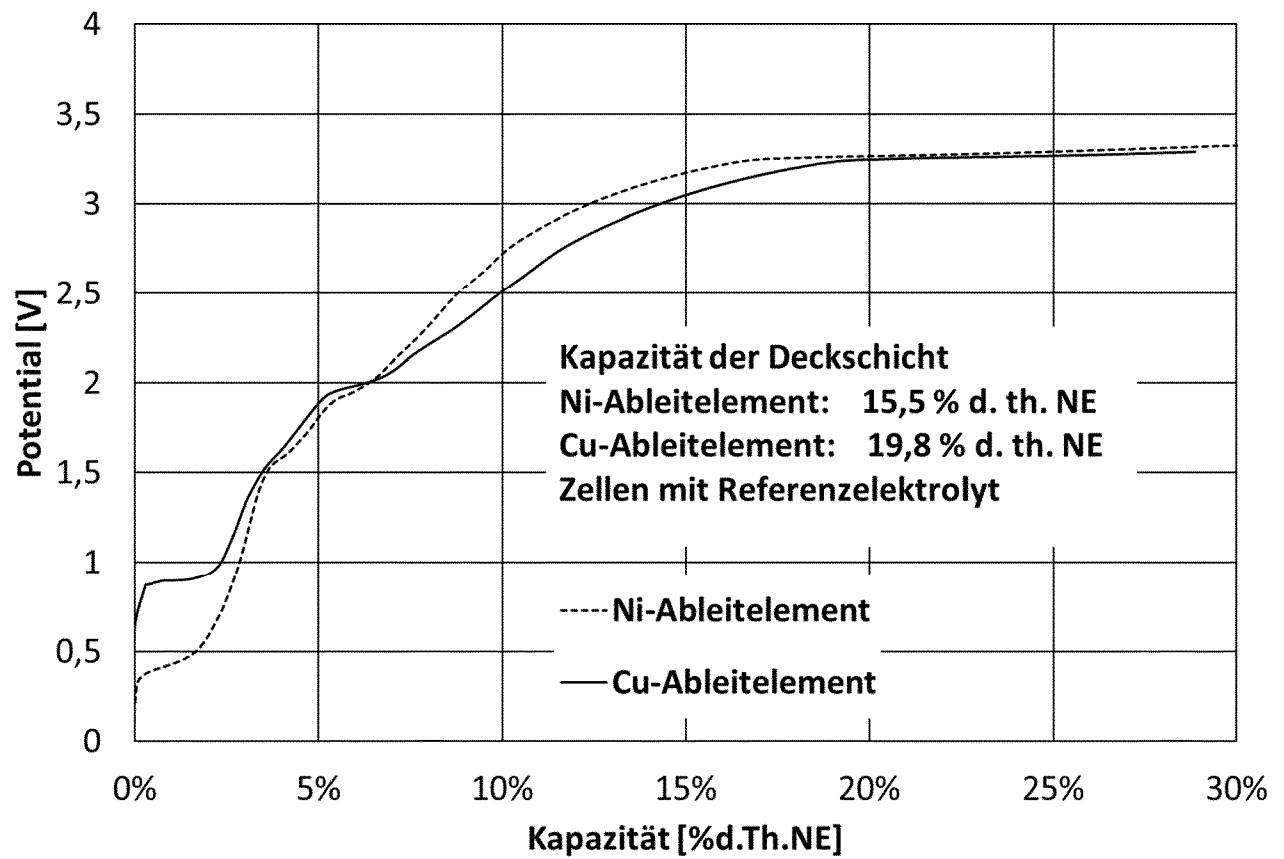


FIG. 6

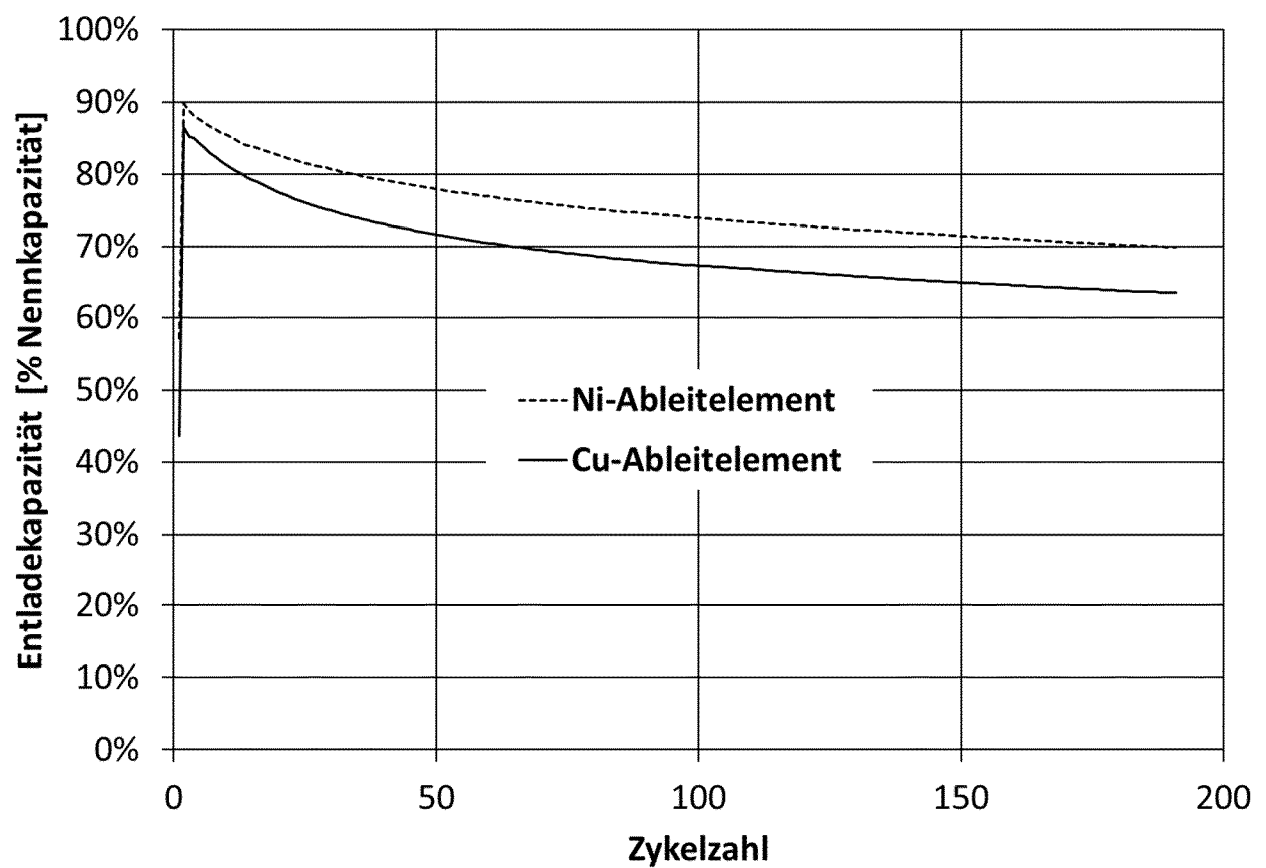


FIG. 7

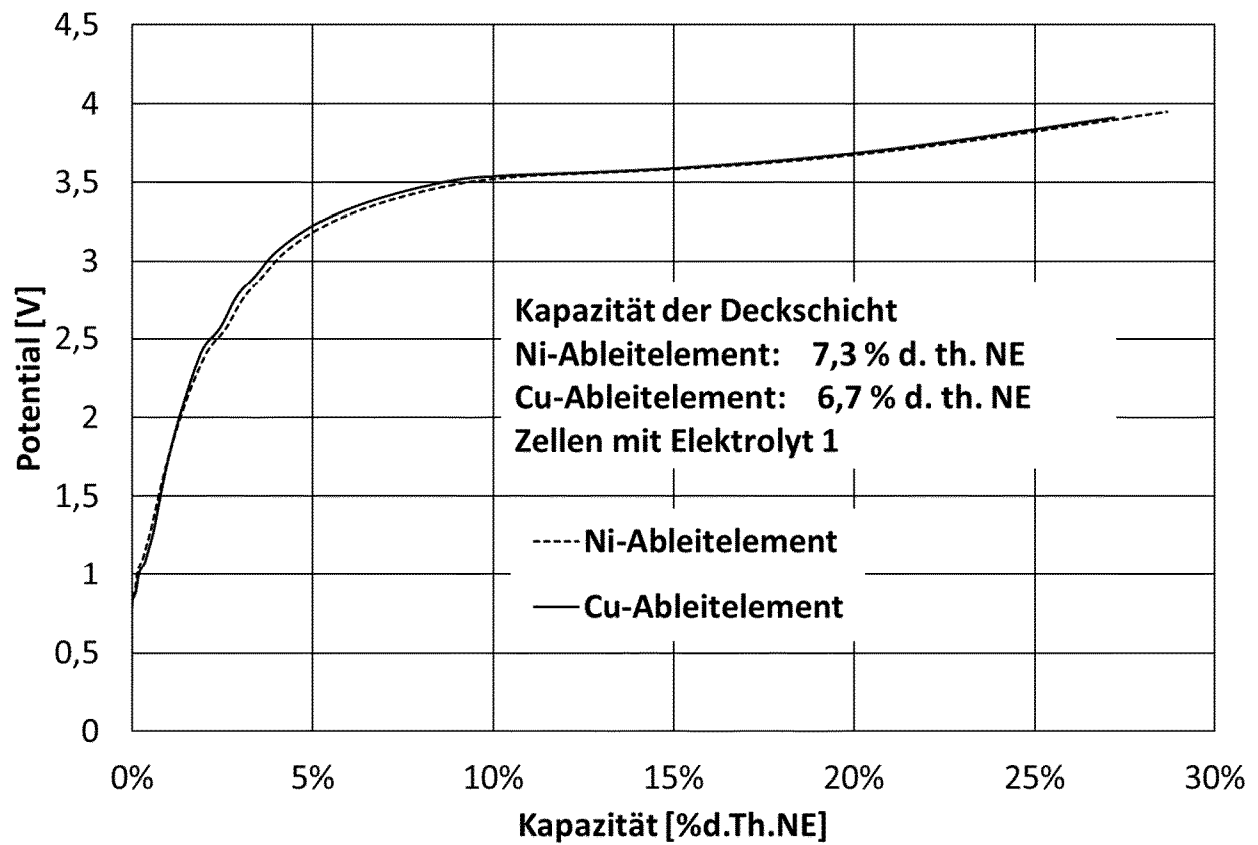


FIG. 8

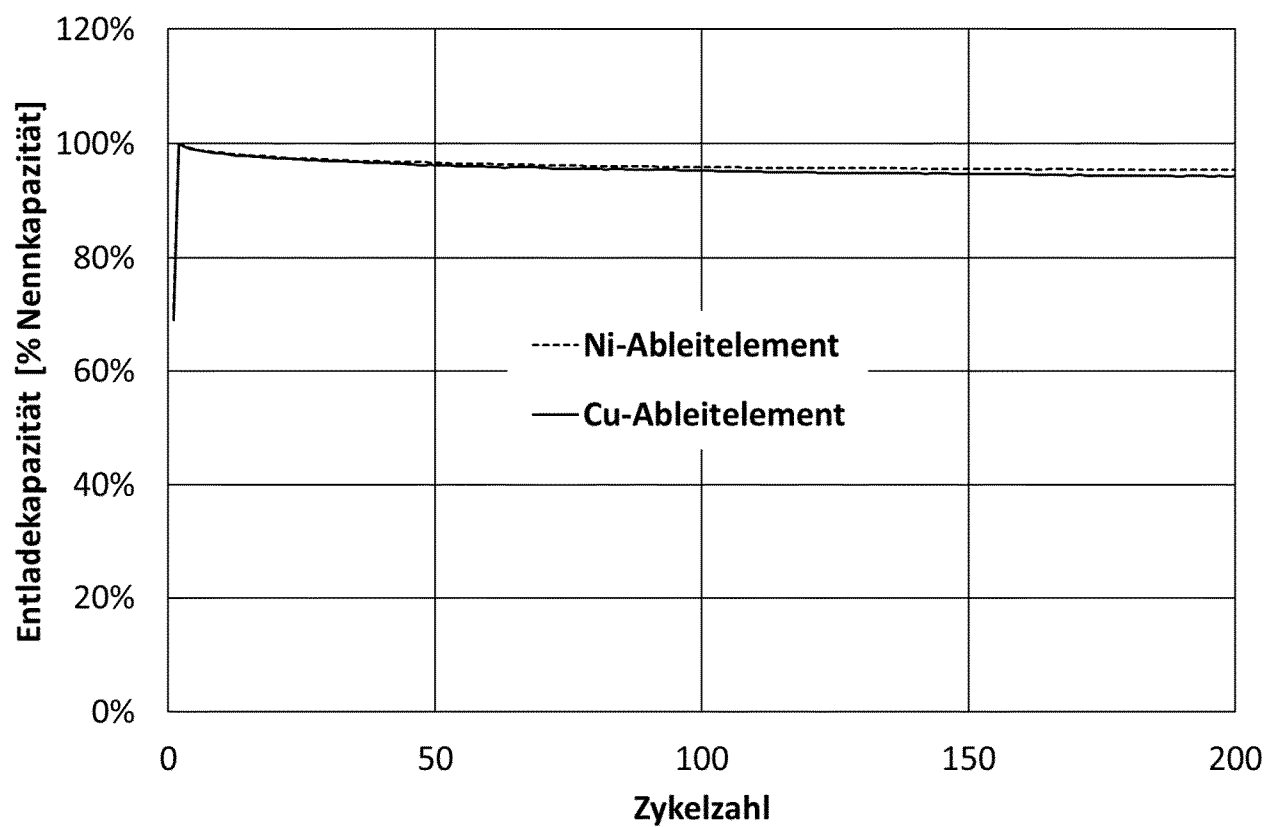


FIG. 9

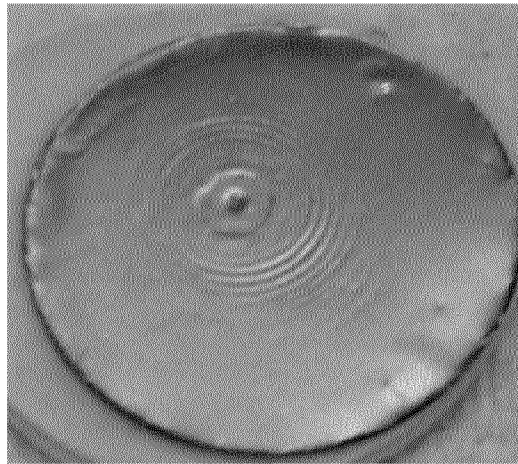


FIG. 10

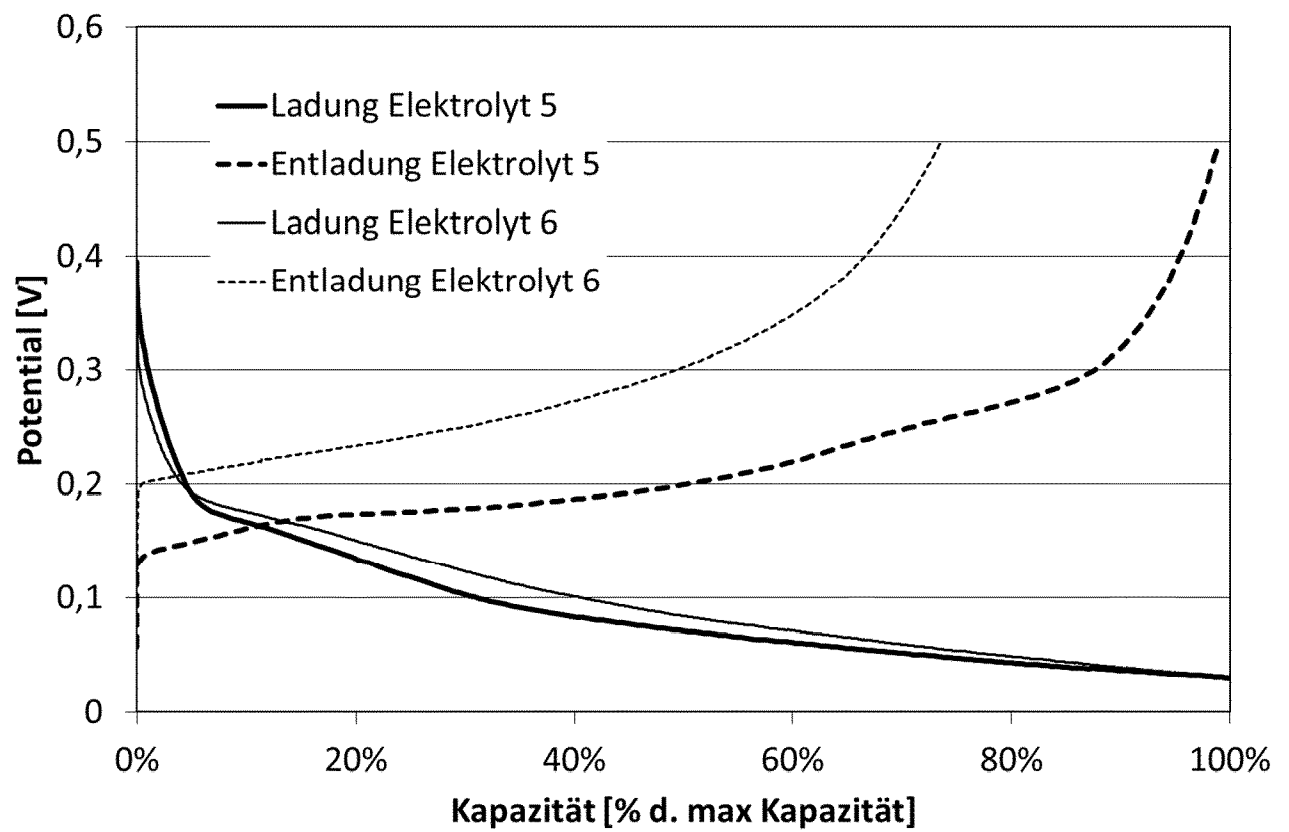


FIG. 11

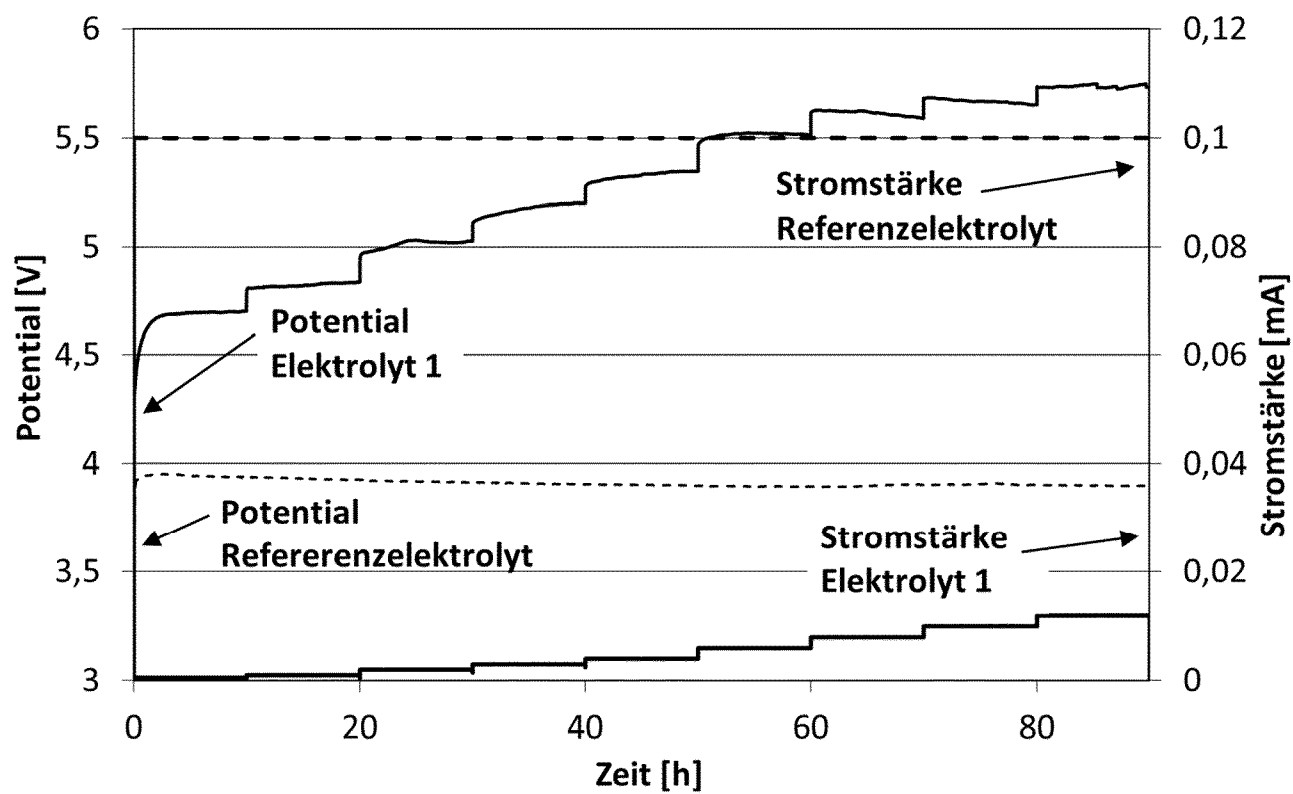


FIG. 12

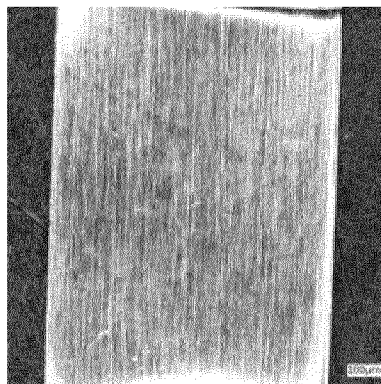


FIG. 13

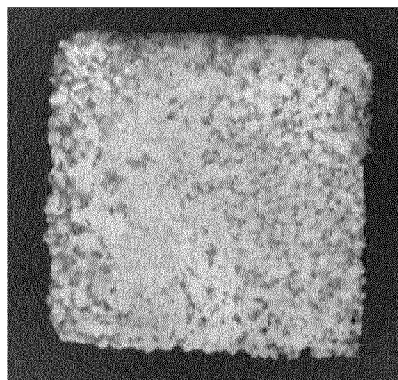


FIG. 14

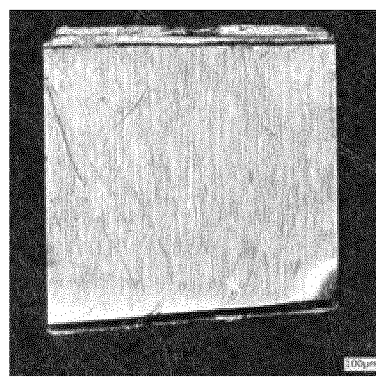


FIG. 15

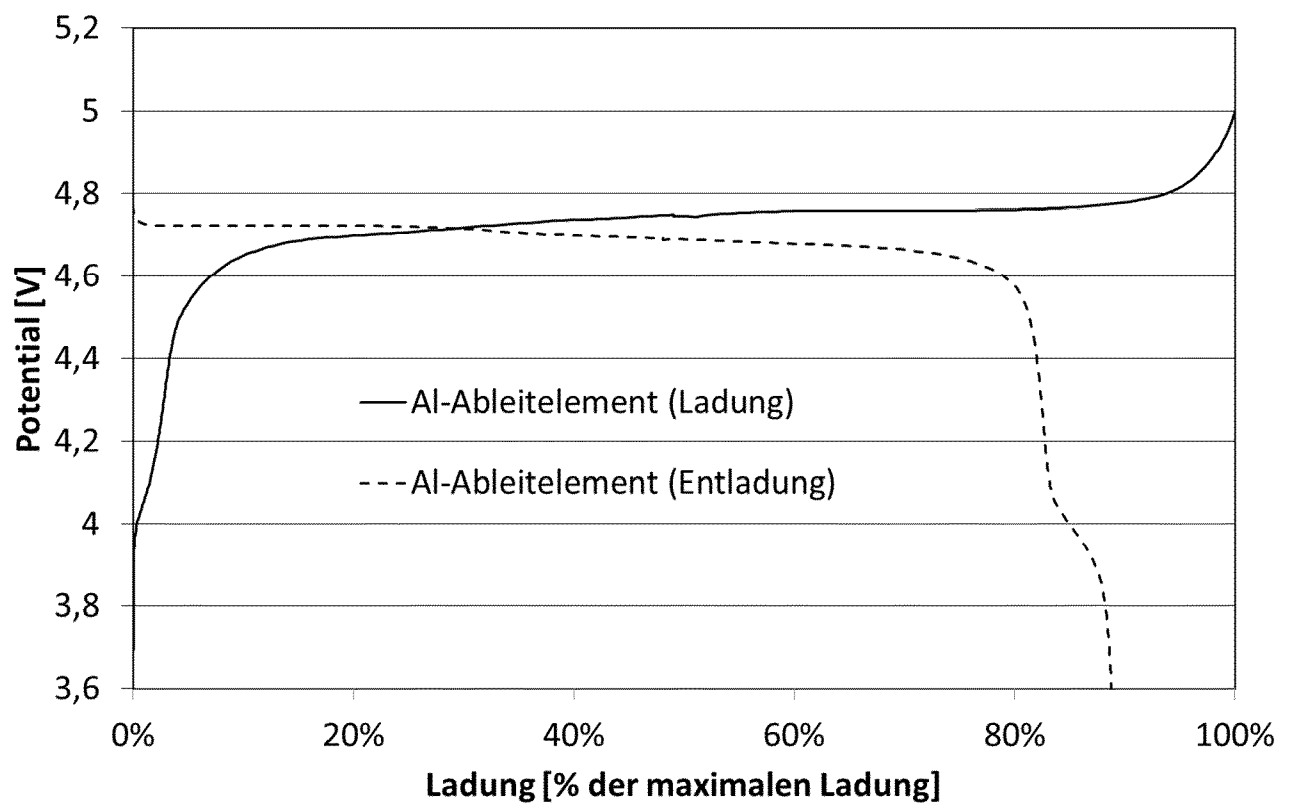


FIG. 16

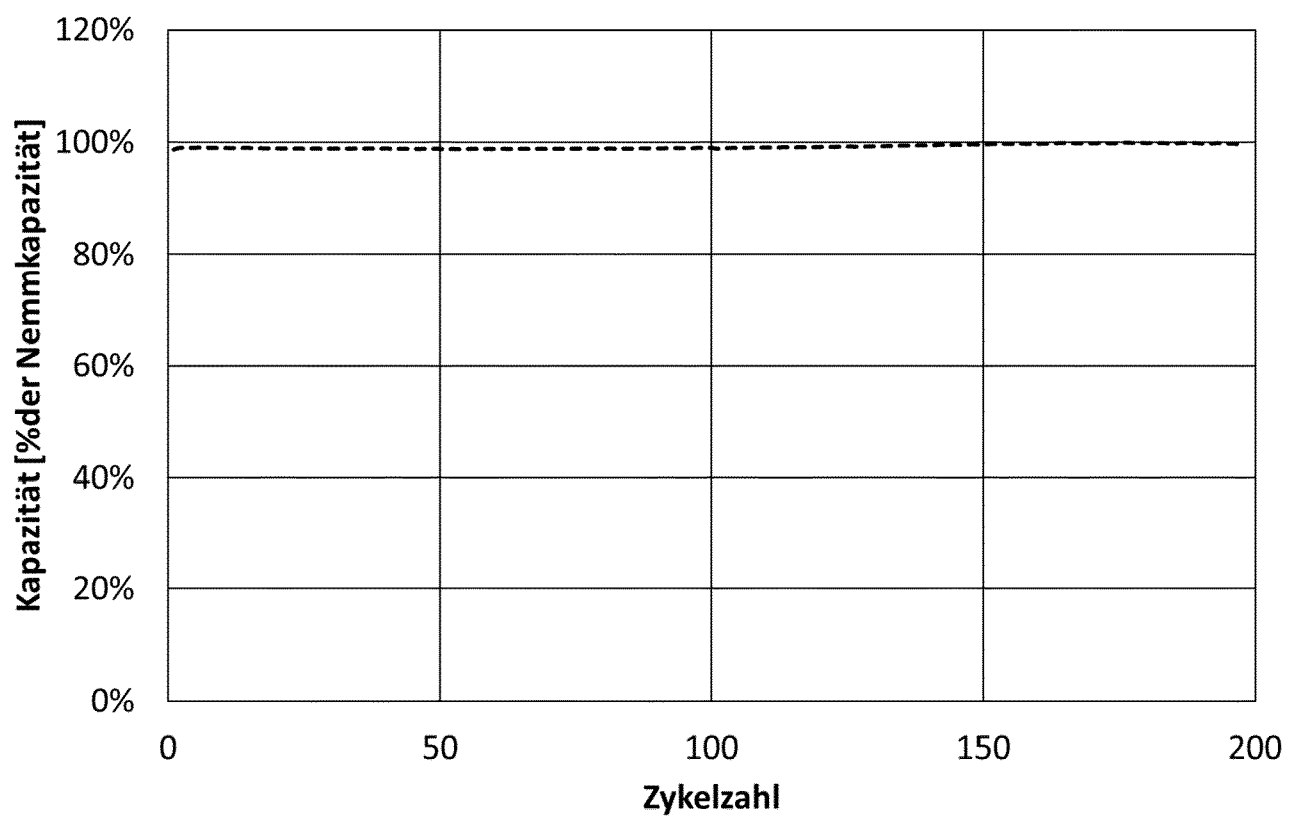


FIG. 17

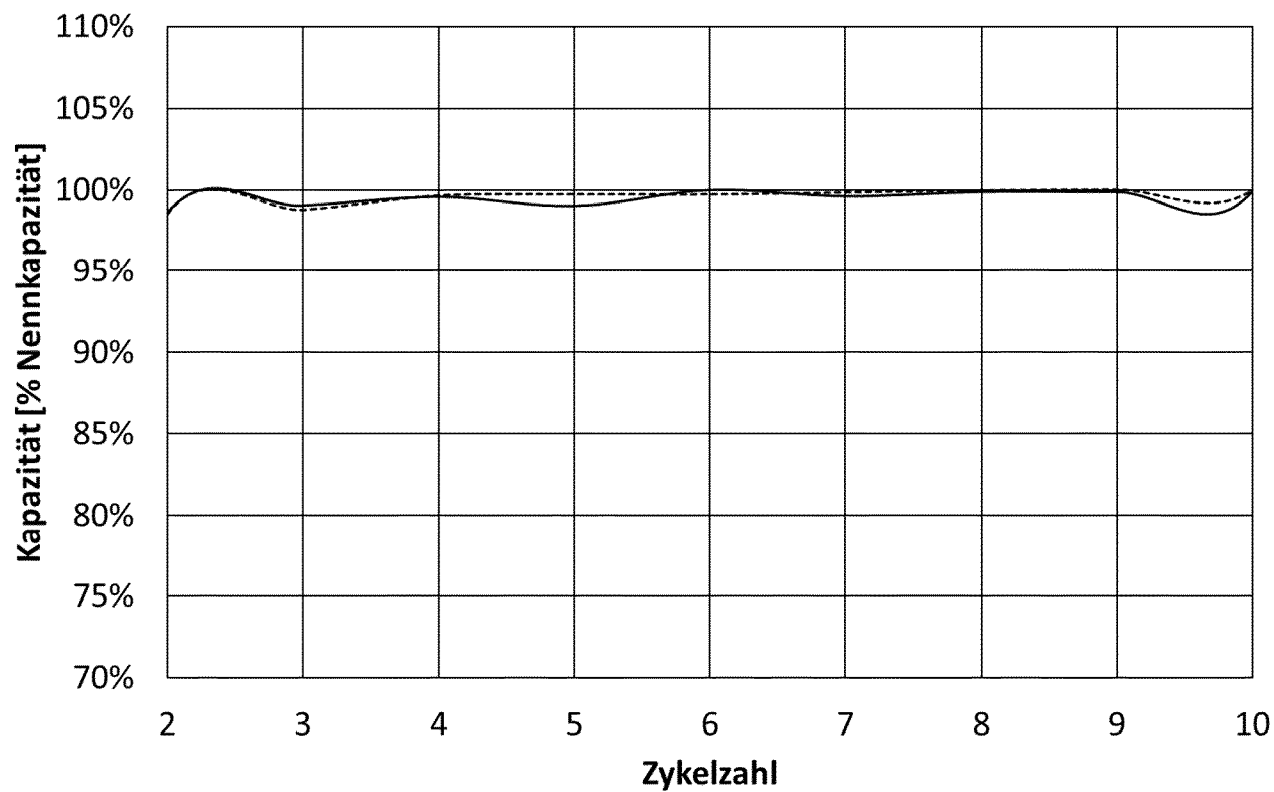


FIG. 18

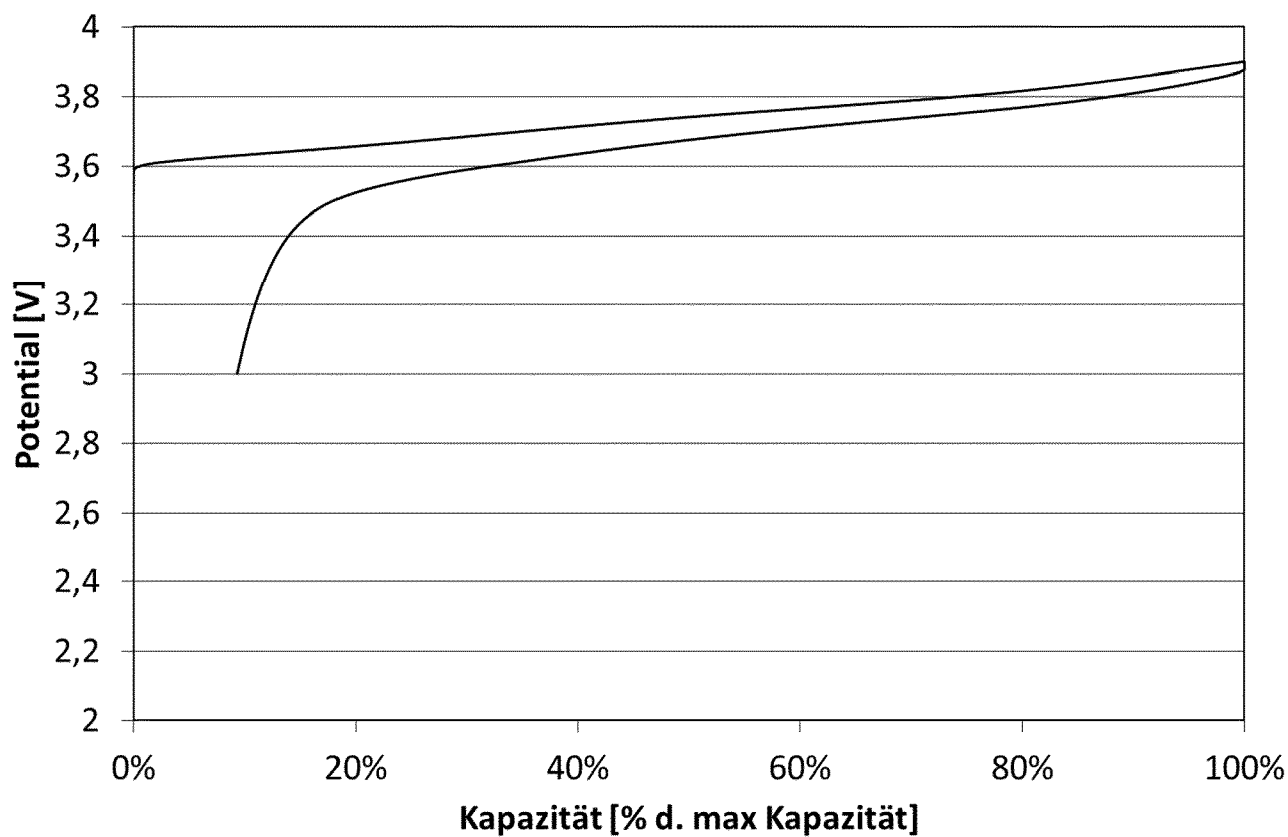


FIG. 19

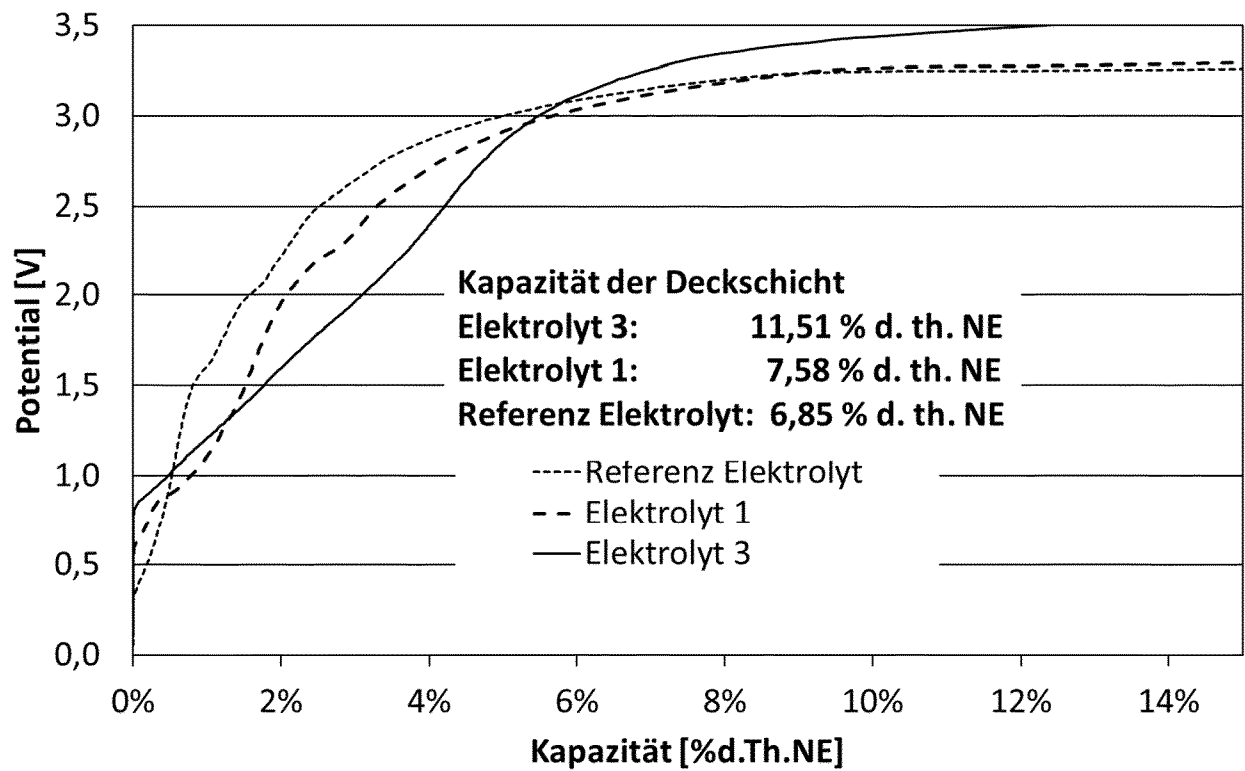


FIG. 20

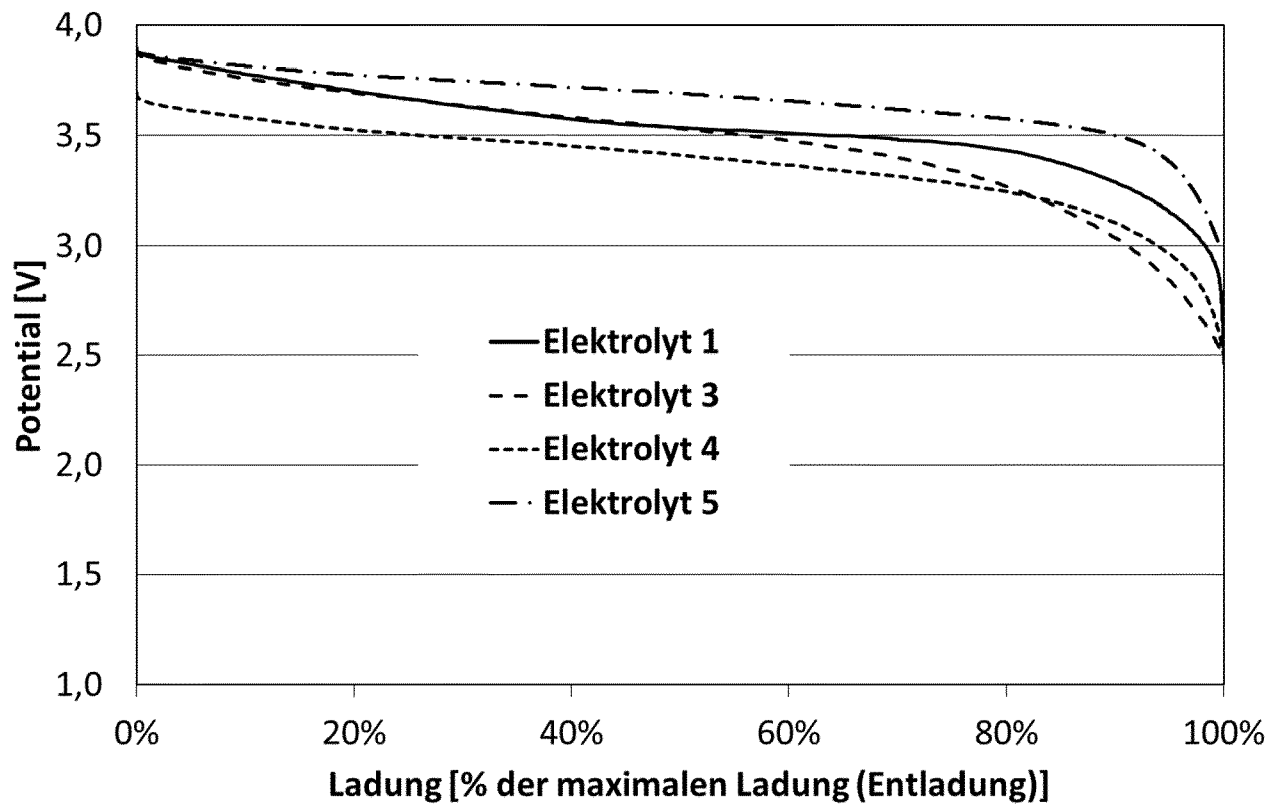


FIG. 21

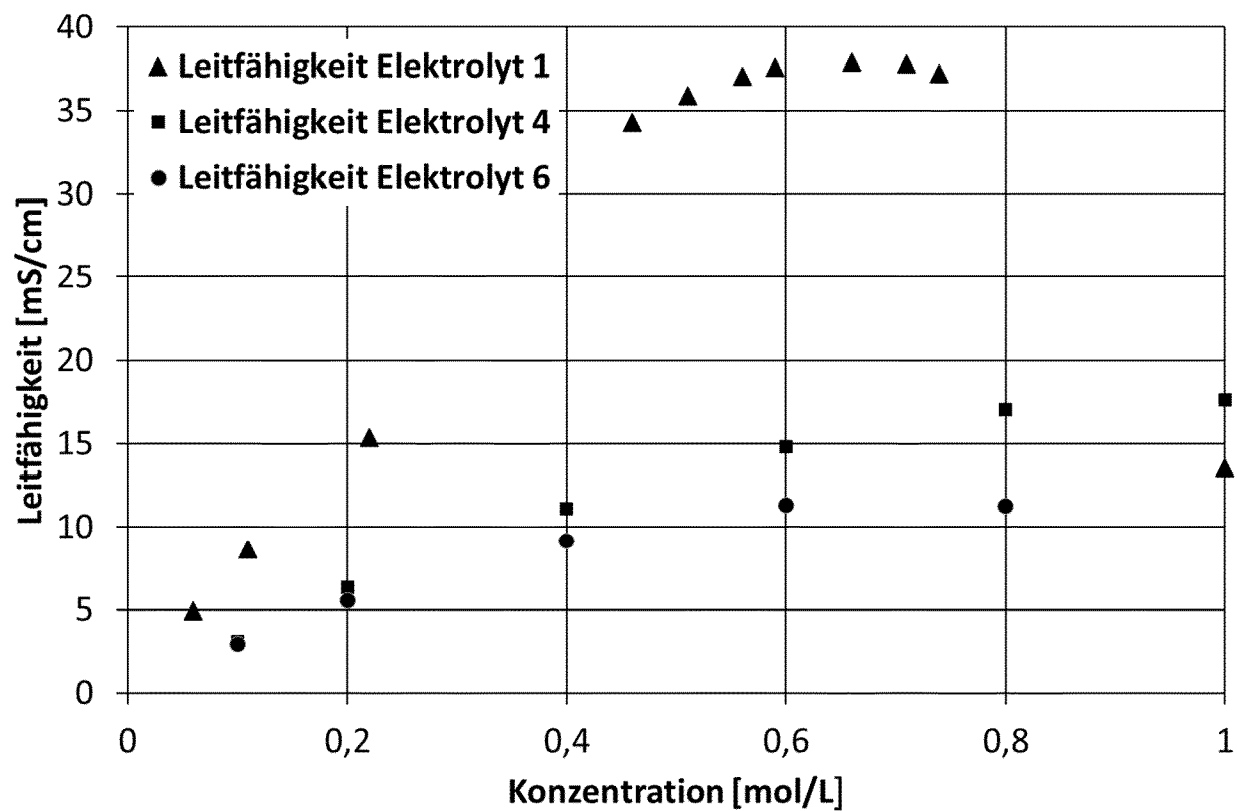


FIG. 22

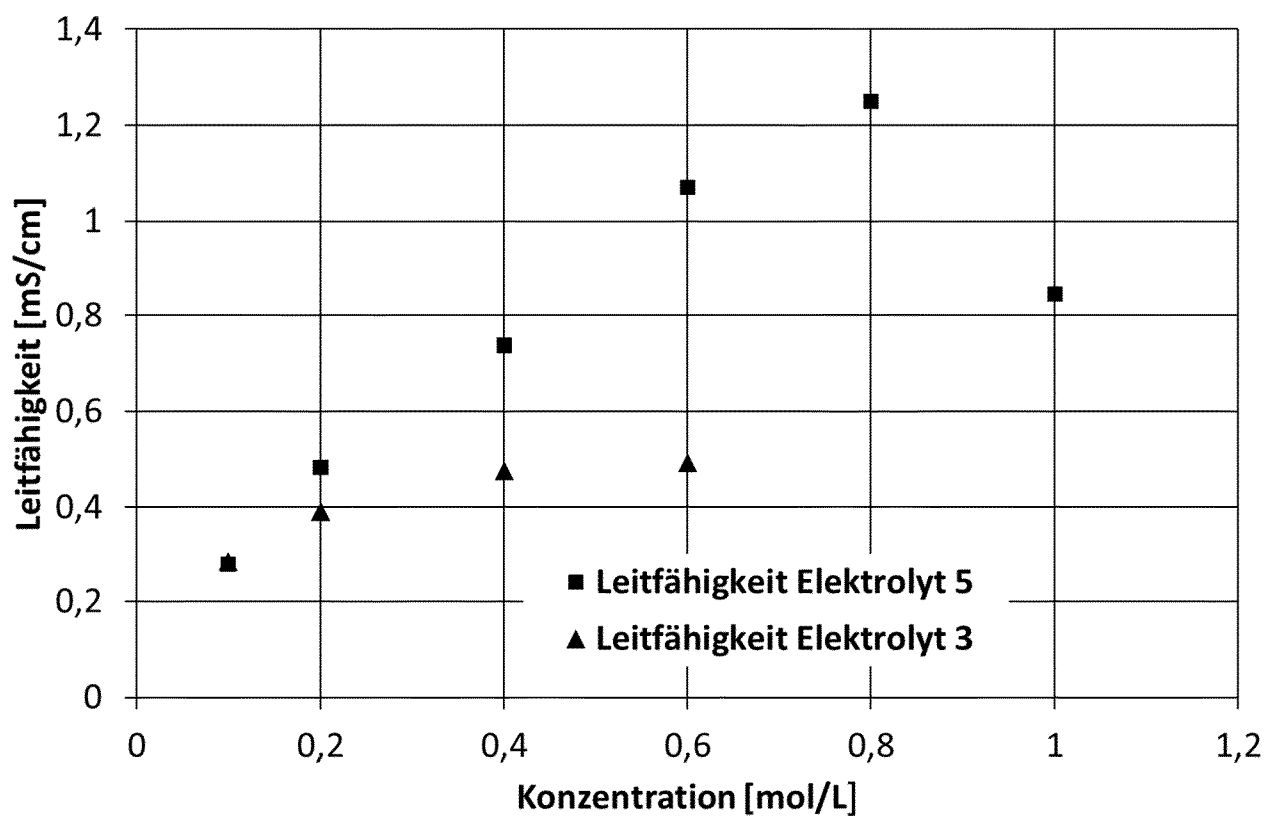


FIG. 23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/051745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0563(2010.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/80**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/133**(2010.01)i; **H01M 4/485**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 10/054**(2010.01)i; **H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 10/0568**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020013667 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; IUCF HYU [KR]) 16 January 2020 (2020-01-16) paragraph [0045]; example 1	1-27
A	WO 2021006704 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; IUCF HYU [KR]) 14 January 2021 (2021-01-14) paragraph [0073]; example 1	1-27
A	EP 3734724 A1 (INNOLITH TECH AG [CH]) 04 November 2020 (2020-11-04) paragraphs [0003], [0024], [0039]; claims 8,10,15	1-27
A	US 2015093632 A1 (PSZOLLA CHRISTIAN [DE] ET AL) 02 April 2015 (2015-04-02) cited in the application paragraphs [0004], [0018]; claims 1,5; table 2	1-27
A	US 4510220 A (GOPIKANTH MYSORE L [US] ET AL) 09 April 1985 (1985-04-09) claim 5; example 1	1-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2022

Date of mailing of the international search report

10 May 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Steinreiber, J

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/051745

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 3772129 A1 (INNOLITH ASSETS AG [CH]) 03 February 2021 (2021-02-03) paragraph [0038]; claims 5-7	1-10,12-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/051745

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020013667	A1	16 January 2020	CN	112042034	A	04 December 2020
				EP	3813174	A1	28 April 2021
				JP	2021521612	A	26 August 2021
				KR	20200007325	A	22 January 2020
				US	2021098826	A1	01 April 2021
				WO	2020013667	A1	16 January 2020
WO	2021006704	A1	14 January 2021	CN	113994514	A	28 January 2022
				EP	3951984	A1	09 February 2022
				KR	20210007483	A	20 January 2021
				WO	2021006704	A1	14 January 2021
EP	3734724	A1	04 November 2020	AU	2020264696	A1	04 November 2021
				CA	3137443	A1	05 November 2020
				CN	113748544	A	03 December 2021
				EP	3734724	A1	04 November 2020
				KR	20210151166	A	13 December 2021
				US	2022052333	A1	17 February 2022
				WO	2020221564	A1	05 November 2020
US	2015093632	A1	02 April 2015	CN	105723546	A	29 June 2016
				DE	102013016560	A1	02 April 2015
				DE	112014004405	A5	14 July 2016
				EP	3050142	A2	03 August 2016
				EP	3435448	A1	30 January 2019
				ES	2699301	T3	08 February 2019
				ES	2774252	T3	20 July 2020
				HU	E042028	T2	28 June 2019
				HU	E048308	T2	28 July 2020
				JP	6971575	B2	24 November 2021
				JP	2016532279	A	13 October 2016
				JP	2019216125	A	19 December 2019
				PL	3050142	T3	30 April 2019
				PL	3435448	T3	15 June 2020
				RU	2016116312	A	29 November 2018
				US	2015093632	A1	02 April 2015
				US	2018131000	A1	10 May 2018
				US	2021104739	A1	08 April 2021
				WO	2015043573	A2	02 April 2015
US	4510220	A	09 April 1985	BE	900054	A	02 January 1985
				DE	3424099	A1	10 January 1985
				FR	2548462	A1	04 January 1985
				JP	H0424824	B2	28 April 1992
				JP	S6037656	A	27 February 1985
				US	4510220	A	09 April 1985
EP	3772129	A1	03 February 2021	AU	2020319679	A1	23 December 2021
				AU	2020319847	A1	23 December 2021
				AU	2020320033	A1	16 December 2021
				AU	2020321601	A1	23 December 2021
				AU	2020322166	A1	23 December 2021
				AU	2020323712	A1	23 December 2021
				BR	112021022989	A2	08 February 2022

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/051745

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		BR 112021022996 A2	12 April 2022
		BR 112021022999 A2	12 April 2022
		BR 112021023001 A2	08 February 2022
		BR 112021023003 A2	08 February 2022
		BR 112021023657 A2	08 February 2022
		CA 3139798 A1	04 February 2021
		CA 3139800 A1	04 February 2021
		CA 3139803 A1	04 February 2021
		CA 3139807 A1	04 February 2021
		CA 3139843 A1	04 February 2021
		CA 3141137 A1	04 February 2021
		CN 113196541 A	30 July 2021
		CN 113196542 A	30 July 2021
		CN 113196543 A	30 July 2021
		CN 113273000 A	17 August 2021
		CN 113348578 A	03 September 2021
		CN 113348579 A	03 September 2021
		DK 3772129 T3	26 July 2021
		DK 3794666 T3	28 February 2022
		EP 3772129 A1	03 February 2021
		EP 3791437 A1	17 March 2021
		EP 3794663 A1	24 March 2021
		EP 3794664 A1	24 March 2021
		EP 3794665 A1	24 March 2021
		EP 3794666 A1	24 March 2021
		ES 2884936 T3	13 December 2021
		ES 2902219 T3	25 March 2022
		ES 2902452 T3	28 March 2022
		ES 2902968 T3	30 March 2022
		ES 2906730 T3	20 April 2022
		ES 2908086 T3	27 April 2022
		HU E055324 T2	29 November 2021
		HU E057151 T2	28 April 2022
		KR 20220007083 A	18 January 2022
		KR 20220007868 A	19 January 2022
		KR 20220007869 A	19 January 2022
		KR 20220007870 A	19 January 2022
		KR 20220008288 A	20 January 2022
		KR 20220011137 A	27 January 2022
		PL 3772129 T3	27 September 2021
		PL 3791437 T3	21 February 2022
		PL 3794663 T3	19 April 2022
		PL 3794664 T3	14 February 2022
		PL 3794665 T3	14 February 2022
		PL 3794666 T3	19 April 2022
		US 2021036358 A1	04 February 2021
		US 2022077461 A1	10 March 2022
		US 2022077494 A1	10 March 2022
		US 2022077511 A1	10 March 2022
		US 2022085408 A1	17 March 2022

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/051745

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 2022085409 A1	17 March 2022
		WO 2021019041 A1	04 February 2021
		WO 2021019042 A1	04 February 2021
		WO 2021019043 A1	04 February 2021
		WO 2021019044 A1	04 February 2021
		WO 2021019045 A1	04 February 2021
		WO 2021019047 A1	04 February 2021

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M10/0563	H01M4/66
	H01M4/133	H01M4/485
	H01M4/587	H01M10/0525
		H01M4/80
		H01M4/505
		H01M10/054
		H01M4/62
		H01M4/525
		H01M10/0567
		H01M4/131
		H01M4/58
		H01M10/0568
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2020/013667 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; IUCF HYU [KR]) 16. Januar 2020 (2020-01-16) Absatz [0045]; Beispiel 1 -----	1-27
A	WO 2021/006704 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; IUCF HYU [KR]) 14. Januar 2021 (2021-01-14) Absatz [0073]; Beispiel 1 -----	1-27
A	EP 3 734 724 A1 (INNOLITH TECH AG [CH]) 4. November 2020 (2020-11-04) Absätze [0003], [0024], [0039]; Ansprüche 8,10,15 ----- --/--	1-27
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. April 2022		10/05/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Steinreiber, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2015/093632 A1 (PSZOLLA CHRISTIAN [DE] ET AL) 2. April 2015 (2015-04-02) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0004], [0018]; Ansprüche 1,5; Tabelle 2 -----	1-27
A	US 4 510 220 A (GOPIKANTH MYSORE L [US] ET AL) 9. April 1985 (1985-04-09) Anspruch 5; Beispiel 1 -----	1-27
X,P	EP 3 772 129 A1 (INNOLITH ASSETS AG [CH]) 3. Februar 2021 (2021-02-03) Absatz [0038]; Ansprüche 5-7 -----	1-10, 12-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/051745

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2020013667 A1	16-01-2020	CN 112042034 A	04-12-2020
		EP 3813174 A1	28-04-2021
		JP 2021521612 A	26-08-2021
		KR 20200007325 A	22-01-2020
		US 2021098826 A1	01-04-2021
		WO 2020013667 A1	16-01-2020
WO 2021006704 A1	14-01-2021	CN 113994514 A	28-01-2022
		EP 3951984 A1	09-02-2022
		KR 20210007483 A	20-01-2021
		WO 2021006704 A1	14-01-2021
EP 3734724 A1	04-11-2020	AU 2020264696 A1	04-11-2021
		CA 3137443 A1	05-11-2020
		CN 113748544 A	03-12-2021
		EP 3734724 A1	04-11-2020
		KR 20210151166 A	13-12-2021
		US 2022052333 A1	17-02-2022
		WO 2020221564 A1	05-11-2020
US 2015093632 A1	02-04-2015	CN 105723546 A	29-06-2016
		DE 102013016560 A1	02-04-2015
		DE 112014004405 A5	14-07-2016
		EP 3050142 A2	03-08-2016
		EP 3435448 A1	30-01-2019
		ES 2699301 T3	08-02-2019
		ES 2774252 T3	20-07-2020
		HU E042028 T2	28-06-2019
		HU E048308 T2	28-07-2020
		JP 6971575 B2	24-11-2021
		JP 2016532279 A	13-10-2016
		JP 2019216125 A	19-12-2019
		PL 3050142 T3	30-04-2019
		PL 3435448 T3	15-06-2020
		RU 2016116312 A	29-11-2018
		US 2015093632 A1	02-04-2015
		US 2018131000 A1	10-05-2018
		US 2021104739 A1	08-04-2021
		WO 2015043573 A2	02-04-2015
US 4510220 A	09-04-1985	BE 900054 A	02-01-1985
		DE 3424099 A1	10-01-1985
		FR 2548462 A1	04-01-1985
		JP H0424824 B2	28-04-1992
		JP S6037656 A	27-02-1985
		US 4510220 A	09-04-1985
EP 3772129 A1	03-02-2021	AU 2020319679 A1	23-12-2021
		AU 2020319847 A1	23-12-2021
		AU 2020320033 A1	16-12-2021
		AU 2020321601 A1	23-12-2021
		AU 2020322166 A1	23-12-2021
		AU 2020323712 A1	23-12-2021
		BR 112021022989 A2	08-02-2022
		BR 112021023001 A2	08-02-2022
		BR 112021023003 A2	08-02-2022
		BR 112021023657 A2	08-02-2022
		CA 3139798 A1	04-02-2021

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/051745

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		CA 3139800 A1	04-02-2021
		CA 3139803 A1	04-02-2021
		CA 3139807 A1	04-02-2021
		CA 3139843 A1	04-02-2021
		CA 3141137 A1	04-02-2021
		CN 113196541 A	30-07-2021
		CN 113196542 A	30-07-2021
		CN 113196543 A	30-07-2021
		CN 113273000 A	17-08-2021
		CN 113348578 A	03-09-2021
		CN 113348579 A	03-09-2021
		DK 3772129 T3	26-07-2021
		DK 3794666 T3	28-02-2022
		EP 3772129 A1	03-02-2021
		EP 3791437 A1	17-03-2021
		EP 3794663 A1	24-03-2021
		EP 3794664 A1	24-03-2021
		EP 3794665 A1	24-03-2021
		EP 3794666 A1	24-03-2021
		ES 2884936 T3	13-12-2021
		ES 2902219 T3	25-03-2022
		ES 2902452 T3	28-03-2022
		ES 2902968 T3	30-03-2022
		HU E055324 T2	29-11-2021
		KR 20220007083 A	18-01-2022
		KR 20220007868 A	19-01-2022
		KR 20220007869 A	19-01-2022
		KR 20220007870 A	19-01-2022
		KR 20220008288 A	20-01-2022
		KR 20220011137 A	27-01-2022
		PL 3772129 T3	27-09-2021
		PL 3791437 T3	21-02-2022
		PL 3794663 T3	19-04-2022
		PL 3794664 T3	14-02-2022
		PL 3794665 T3	14-02-2022
		PL 3794666 T3	19-04-2022
		US 2021036358 A1	04-02-2021
		US 2022077461 A1	10-03-2022
		US 2022077494 A1	10-03-2022
		US 2022077511 A1	10-03-2022
		US 2022085408 A1	17-03-2022
		US 2022085409 A1	17-03-2022
		WO 2021019041 A1	04-02-2021
		WO 2021019042 A1	04-02-2021
		WO 2021019043 A1	04-02-2021
		WO 2021019044 A1	04-02-2021
		WO 2021019045 A1	04-02-2021
		WO 2021019047 A1	04-02-2021