



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117015885 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 07

(21) 申请号 202280012365.9

(22) 申请日 2022.01.26

(30) 优先权数据

21154307.9 2021.01.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/051745 2022.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/161996 DE 2022.08.04

(71) 申请人 英诺锂科技股份公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 L·辛克 L·亨里克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 章敏 张华

(51) Int.Cl.

H01M 10/0563 (2006.01)

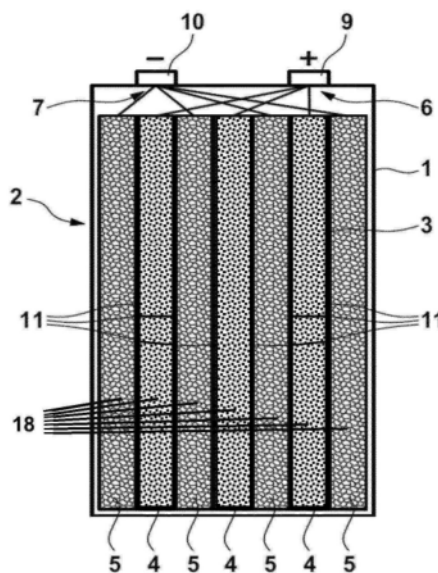
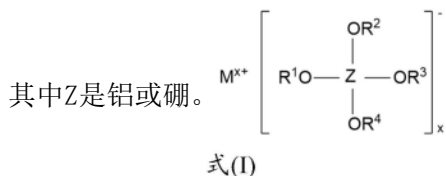
权利要求书4页 说明书25页 附图14页

(54) 发明名称

可再充电电池电芯

(57) 摘要

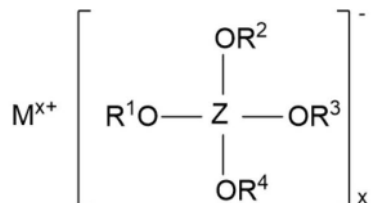
本发明涉及可再充电电池电芯(2、20、40)，其包含活性金属、至少一个具有集流元件(26)的正电极(4、23、44)、至少一个具有集流元件(27)的负电极(5、22、45)、外壳(1、28)和电解质，其中正电极(4、23、40)的集流元件(26)和负电极(5、22、45)的集流元件(27)彼此独立地由选自铝和铜的材料形成，并且其中电解质基于SO₂并且包含至少一种具有式(I)的第一导电盐，其中M是选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属和铝的金属；x是1至3的整数；取代基R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地选自C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₀环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₅-C₁₄杂芳基；和



1. 可再充电电池电芯 (2、20、40), 其包含活性金属、至少一个具有集流元件 (26) 的正电极 (4、23、44)、至少一个具有集流元件 (27) 的负电极 (5、22、45)、外壳 (1、28) 和电解质,

其中正电极 (4、23、40) 的集流元件 (26) 和负电极 (5、22、45) 的集流元件 (27) 彼此独立地由选自铝和铜的材料形成,

并且其中电解质基于 SO_2 并且包含至少一种具有式 (I) 的第一导电盐



式(I)

其中

-M 是选自碱金属、碱土金属、元素周期表第 12 族金属和铝的金属;

-x 是 1 至 3 的整数;

-取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和 C_5 - C_{14} 杂芳基; 和

-其中 Z 是铝或硼。

2. 权利要求 1 或 2 所述的可再充电电池电芯 (2、20、40), 其中正电极 (4、23、44) 的集流元件 (26) 由铝形成。

3. 权利要求 1 或 2 所述的可再充电电池电芯 (2、20、40), 其中负电极 (5、22、45) 的集流元件 (27) 由铜形成。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯 (2、20、40),

其中正电极 (4、23、44) 的集流元件 (26) 和/或负电极 (5、22、45) 的集流元件 (27) 被设计为

-平面的金属板、金属膜或被金属涂覆的塑料膜的形式, 所述金属板、金属膜优选具有穿孔或网状结构,

或

-三维的多孔金属结构的形式, 特别是金属泡沫 (18) 的形式。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯 (2、20、40),

其具有至少 4.0 伏, 更优选至少 4.4 伏, 更优选至少 4.8 伏, 更优选至少 5.2 伏, 更优选至少 5.6 伏, 更优选至少 6.0 伏的电芯电压。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯 (2、20、40),

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

- C_1 - C_6 烷基; 优选 C_2 - C_4 烷基; 特别优选的烷基选自 2-丙基、甲基和乙基;

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

- C_2 - C_6 炔基; 优选 C_2 - C_4 炔基;

- C_3 - C_6 环烷基;

-苯基; 和

- C_5 - C_7 杂芳基。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40), 其中取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少两个相互桥接以形成螯合配体。

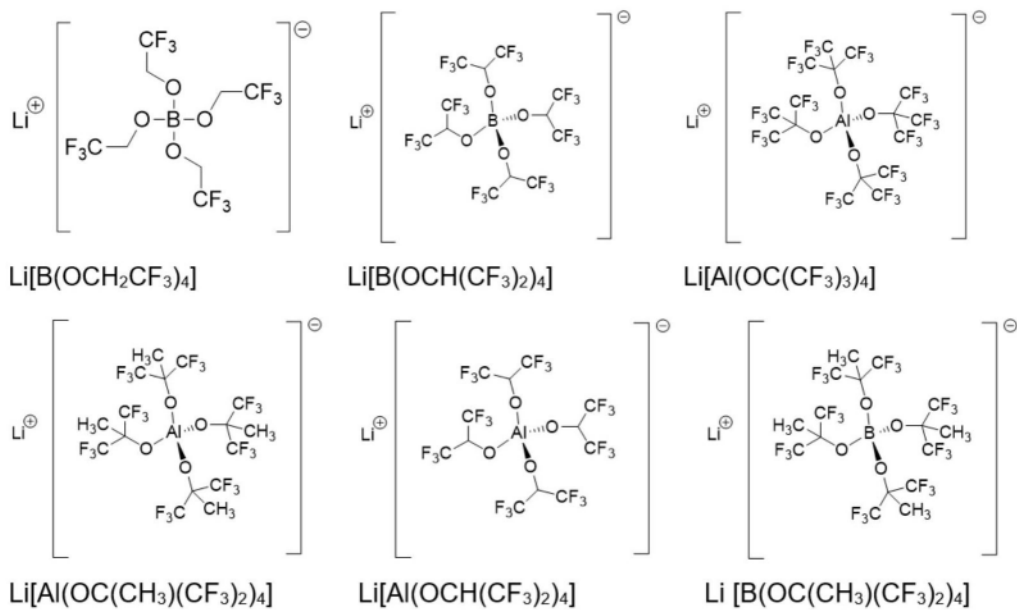
8. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中第一导电盐的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个被至少一个氟原子和/或至少一个化学基团取代, 其中该化学基团选自 C_1 - C_4 -烷基、 C_2 - C_4 -烯基、 C_2 - C_4 -炔基、苯基和苄基。

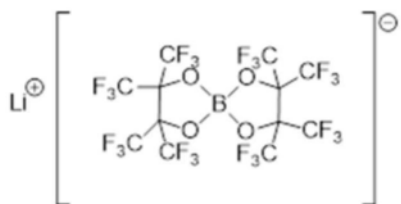
9. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中第一导电盐的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个为 CF_3 -基团或 OSO_2CF_3 -基团。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40), 其中所述第一导电盐选自:



11. 根据权利要求7至10中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40), 其中所述第一导电盐具有下式



LiB(O₂C₂(CF₃)₄)₂。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中所述电解质含有至少一种不同于根据式(I)的第一导电盐的第二导电盐。

13. 根据权利要求12所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中所述电解质的第二导电盐是碱金属化合物, 特别是锂化合物, 其选自铝酸盐, 特别是四卤代铝酸锂、卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中电解质含有至少一种添加剂。

15. 根据权利要求14所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中电解质的添加剂选自碳酸亚乙烯酯及其衍生物、碳酸乙烯基亚乙酯及其衍生物、

碳酸甲基亚乙酯及其衍生物、(双草酸)硼酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、四氟(草酸)磷酸锂、草酸锂、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、环状外亚甲基碳酸酯、砒、环状和无环磺酸盐/酯、无环亚硫酸盐/酯、环状和无环亚磺酸盐/酯、有机酯、无机酸、无环和环状烷烃,所述无环和环状烷烃在1bar下的沸点为至少36℃,芳族化合物、卤化环状和无环磺酰亚胺、卤化环状和无环磷酸酯、卤化环状和无环膦、卤化环状和无环亚磷酸盐/酯、卤化环状和无环磷腈、卤化环状和无环甲硅烷基胺、卤化环状和无环卤化酯、卤化环状和无环酰胺、卤化环状和无环酸酐以及卤化有机杂环。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中电解质具有以下组成

(i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

(ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

(iii) 0至25重量%的第二导电盐和

(iv) 0至10重量%的添加剂,

基于电解质组合物的总重量计。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中第一导电盐的摩尔浓度为0.01mol/l至10mol/l,优选0.05mol/l至10mol/l,更优选0.1mol/l至6mol/l,特别优选0.2mol/l至3.5mol/l,基于电解质的总体积计。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

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

19. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中活性金属为-碱金属,尤其是锂或钠;

-碱土金属,尤其是钙;

-元素周期表第12族金属,特别是锌;或

-铝。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中正电极(4、23、44)包含至少一种化合物作为活性材料,该化合物优选具有组成 $A_x M'_y M''_z O_a$,其中

-A为至少一种选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属或铝的金属;

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

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

-x和y彼此独立地为大于0的数;

-z为大于或等于0的数;和

-a为大于0的数。

21. 根据权利要求20所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

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

22. 根据权利要求20所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中化合物的组成为 $A_x M'_y M''^1_{z1} M''^2_{z2} O_4$, 其中

- M''^1 选自元素周期表第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15和16族的元素;

- M''^2 为磷元素;

-x和y彼此独立地为大于0的数;

-z1为大于0的数;和

-z2的值为1。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中正电极(4、23、44)含有至少一种选自金属氧化物、金属卤化物和金属磷酸盐的金属化合物, 其中该金属化合物的金属优选为元素周期表的原子序数为22至28的过渡金属, 特别是钴、镍、锰或铁。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中正电极(4、23、44)含有至少一种具有尖晶石、层状氧化物、转换化合物或聚阴离子化合物的化学结构的金属化合物。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其中负电极(5、22、45)是插入电极, 其优选包含碳作为活性材料, 特别是以石墨变体的形式。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

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

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

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

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

27. 根据前述权利要求中任一项所述的可再充电电池电芯(2、20、40),

其包括多个负电极(5、22、45)和至少一个, 优选多个正电极(4、23、44), 它们以交替堆叠的方式布置在外壳(1、28)中, 其中正电极(4、23、44)和负电极(5、22、45)优选分别通过隔膜(11、21、13)彼此电隔离。

可再充电电池电芯

[0001] 本发明涉及具有基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯。

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

[0003] 对这种可再充电电池电芯的重要要求是高能量密度。这意味着可再充电电池电芯应包含每重量和体积单位的尽可能多的电能。为此,锂作为活性材料被证明是特别有利的。含有锂作为活性金属的可再充电电池电芯也称为锂离子电芯。这些锂离子电芯的能量密度可以通过增加电极的比容量或通过增加电芯电压来提高。

[0004] 锂离子电芯的正电极和负电极都被设计为插入电极。术语“插入电极”在本发明的含义内被理解是指具有晶体结构的电极,活性金属的离子可以在锂离子电芯的运行期间嵌入其中和从中脱嵌。可再充电电池电芯的活性金属是指当对电芯充电或放电时,其离子在电解质内迁移到负电极或正电极并在那里参与电化学过程的金属。在插入电极的情况下,这意味着电极过程不仅可以发生在电极表面,还可以发生在晶体结构内。在对锂离子电芯充电时,活性金属的离子从正电极脱嵌并嵌入到负电极中。在锂离子电芯放电时,发生相反的过程。这些电化学过程直接或间接导致电子释放到外部电路或从外部电路接收电子。为了使电子可以释放到外部电路或从外部电路接收,锂离子电芯的正和负电极分别具有集流元件。这些集流元件是正电极和负电极的重要组成部分。在第一电极的电极反应中释放的电子(e^-)通过其集流元件释放到外部电路中。第二电极的电极反应所需的电子由该电极的集流元件从外部电路提供。这两个集流元件的良好电子传导性是电池电芯的高电流承载能力的前提条件。集流元件例如可以被设计为平面的金属板的形式或三维的多孔金属泡沫的形式。负电极或正电极的活性材料引入到金属泡沫中或施加到集流元件的平面金属板上。金属泡沫中的活性材料和具有活性材料的平面金属板的涂层是多孔的,以使得所使用的电解质可以渗透到各自的多孔结构中并因此与各自的集流元件接触。电池电芯充电和放电时,电极之间会产生电位差。该电位差可促进集流元件与活性电极材料或电解质的反应。因此,集流元件的材料必须在相应的电位范围内既对所用的活性电极材料、又对所用的电解质呈惰性,而不会发生不希望的副反应。因此,在选择合适的集流元件时,必须考虑所用的电解质和预期的电位范围。在下文中,术语“集流元件”、“集流体”和“集流件”是同义词。

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

定了可再充电电池电芯可以在其范围内可逆运行,也就是说(即)可以重复充电和放电的电压窗口(英语:voltage window)。

[0006] 现有技术中已知的锂离子电芯包含电解质,该电解质由有机溶剂或溶剂混合物和溶解在其中的导电盐组成。导电盐是锂盐,例如六氟磷酸锂(LiPF_6)。例如,溶剂混合物可以包含碳酸亚乙酯。组成为EC:EMC 3:7中的1M LiPF_6 的电解质LP57是此类电解质的一个实例。由于有机溶剂或溶剂混合物,这种锂离子电芯也被称为有机锂离子电芯。

[0007] 除了现有技术中经常用作导电盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)外,还描述了用于有机锂离子电芯的其它导电盐。例如,文献JP4306858B2(以下称为[V1])描述了四烷氧基或四芳氧基硼酸盐形式的导电盐,其可以被氟化或部分氟化。JP2001143750A(以下称为[V2])报道了氟化或部分氟化的四烷氧基硼酸盐和四烷氧基铝酸盐作为导电盐。在两个文献[V1]和[V2]中,所描述的导电盐溶解在有机溶剂或溶剂混合物中并用于有机锂离子电芯中。

[0008] 早就知道,有机锂离子电芯的不希望的过度充电导致电解质组分发生不可逆的分解。在此,有机溶剂和/或导电盐的氧化分解发生在正电极表面。在这种分解过程中产生的反应热和在此产生的气态产物是造成随后所谓的“热失控”(“热失控”的英语)和由此导致的有机锂离子电芯损坏的原因。这些有机锂离子电芯的绝大多数充电协议使用电芯电压作为充电结束的指标。在此,当使用多个容量不匹配的有机锂离子电芯串联连接的多电芯电池包时,该热失控引起的故障尤其可能发生。

[0009] 因此,有机锂离子电芯在其稳定性和长期运行安全方面存在问题。安全风险也特别是由有机溶剂或溶剂混合物的可燃性引起的。如果有有机锂离子电芯着火或甚至爆炸,电解质中的有机溶剂形成可燃材料。为了避免此类安全风险,必须采取额外措施。这些措施尤其包括对有机锂离子电芯充电和放电过程的非常精确的控制以及优化的电池构造。此外,有机锂离子电芯包含在不希望的温度升高时熔化并在此使有机锂离子电芯可以充满熔化塑料的组件。因此避免温度进一步不受控升高。然而,这些措施导致制造有机锂离子电芯的生产成本增加以及导致体积和重量增加。此外,这些措施降低了有机锂离子电芯的能量密度。

[0010] 从现有技术已知的进一步研发规定对于可再充电电池电芯使用基于二氧化硫(SO_2)的电解质代替有机电解质。包含基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯尤其具有高离子电导率。术语“基于 SO_2 的电解质”在本发明中应理解是指不仅包含低浓度的 SO_2 作为添加剂、而且至少部分、大部分或甚至完全通过 SO_2 确保包含在电解质中并实现电荷传输的导电盐的离子迁移的电解质。 SO_2 因此用作导电盐的溶剂。导电盐例如通常是四氯铝酸锂(LiAlCl_4),其与气态 SO_2 形成液态溶剂合物络合物,其中 SO_2 被结合并且蒸气压与纯 SO_2 相比明显降低。形成具有低蒸气压的电解质。与上述有机电解质相比,此类基于 SO_2 的电解质具有不可燃的优点。因此可以排除由于电解质的可燃性而存在的安全风险。

[0011] 例如,EP2534725B1(以下称为[V3])公开了具有基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯,该电解质优选包含四卤代铝酸盐,特别是 LiAlCl_4 作为导电盐。

[0012] 关于集流元件,[V3]报道了“镍或镍合金通常用于来自和通向电极的集流体[...]”。该文件还指出,镍泡沫通常用作电极的集流体。

[0013] US2004/0157129A1(下文称为[V4])也出现了具有基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯。[V4]的发明者发现了集流元件与基于 SO_2 的电解质,特别是与含氯化物的导电盐,

例如 LiAlCl_4 发生不希望的反应。该问题尤其发生在充电时达到非常高的电芯电压(超过4伏)的电池电芯中。该问题通过电池电芯解决,其中至少一个电极的电子传导性集流元件在表面层中包含铬与另一种金属和/或保护金属的合金作为用于保护集流元件免于不希望的反应的反应保护材料。

[0014] EP2534719B1(下文称为[V5])也公开了基于 SO_2 的电解质,其尤其包含 LiAlCl_4 作为导电盐。该 LiAlCl_4 与 SO_2 形成例如式 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 1.5$ 摩尔 SO_2 或 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 6$ 摩尔 SO_2 的络合物。在[V5]中,磷酸铁锂(LiFePO_4)用作正电极。与 LiCoO_2 (4.2V)相比, LiFePO_4 具有较低的充电终止电压(3.7V)。在这种可再充电电池电芯中不会出现不希望的集流体反应的问题,因为没有达到4.1伏的上限电位。

[0015] 基于 SO_2 的电解质的另一个问题是,许多导电盐,尤其是那些已知用于有机锂离子电芯的导电盐不溶于 SO_2 。

[0016] 表2:各种导电盐在 SO_2 中的溶解度

[0017]	导电盐	SO_2 中的溶解度 /mol/L	导电盐	SO_2 中的溶解度 /mol/L
	LiF	$2.1 \cdot 10^{-3}$	LiPF_6	$1.5 \cdot 10^{-2}$
	LiBr	$4.9 \cdot 10^{-3}$	LiSbF_6	$2.8 \cdot 10^{-4}$
	Li_2SO_4	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
	$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
	Li_3PO_4	-	LiBO_2	$2.6 \cdot 10^{-4}$
	Li_3AlF_6	$2.3 \cdot 10^{-3}$	LiAlO_2	$4.3 \cdot 10^{-4}$
	LiBF_4	$1.7 \cdot 10^{-3}$	LiCF_3SO_3	$6.3 \cdot 10^{-4}$
	LiAsF_6	$1.4 \cdot 10^{-3}$		

[0018] 测量表明, SO_2 是许多导电盐,如氟化锂(LiF)、溴化锂(LiBr)、硫酸锂(Li_2SO_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟铝酸三锂(Li_3AlF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)、二氟(草酸)硼酸锂($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、偏硼酸锂(LiBO_2)、铝酸锂(LiAlO_2)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)和氯磺酸锂(LiSO_3Cl)的不良溶剂。这些导电盐在 SO_2 中的溶解度为约 10^{-2} - 10^{-4} mol/L(见表2)。在这些低的盐浓度的情况下,可以认为最多存在仅低的电导率,其不足以使可再充电电池电芯适宜运行。

[0019] 为了进一步改进包含基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯的可能用途和性能,本发明的目的在于提供具有基于 SO_2 的电解质的可再充电电池电芯,其与现有技术中已知的可再充电电池电芯相比

[0020] -具有包括惰性集流元件的电极,其不会与基于 SO_2 的电解质发生反应,即使在较高的充电电位下也稳定;

[0021] -具有包括集流元件的电极,其既不会在高电位下溶解,也不会加速电解质的氧化分解。此外,不得损害形成覆盖层的反应。

[0022] -具有宽的电化学窗口,因此不会在正电极发生电解质氧化分解;

[0023] -负电极上具有稳定的覆盖层,其中覆盖层容量应低,在进一步运行时负电极不会进一步发生电解质还原分解;

[0024] -包含基于SO₂的电解质,其对导电盐具有良好的溶解性,因此是良好的离子导体和电子绝缘体,因此可以促进离子传输并将自放电限制到最低值;

[0025] -包含基于SO₂的电解质,其也对可再充电电池电芯的其它组件,如隔膜、电极材料和电芯包装材料呈惰性,

[0026] -对诸如电、机械或热之类的各种滥用具有稳健性;

[0027] -包含基于SO₂的电解质,其对可再充电电池电芯的电芯组件中的残余水量具有提高的稳定性;

[0028] -具有改进的电性能数据,尤其是高能量密度;

[0029] -具有改进的过充能力和深度放电能力和较低的自放电;

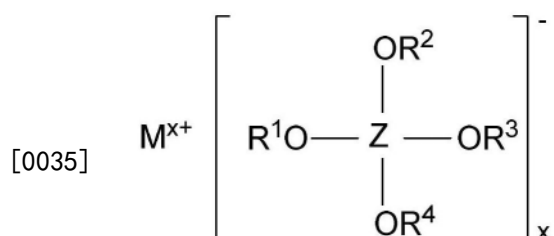
[0030] -表现出延长的使用寿命,特别是大量可用的充电和放电循环,以及

[0031] -具有尽可能低的价格和高的可用性。这对于大型电池或分布广泛的电池尤为重要。

[0032] 这种可再充电电池电芯尤其应该还具有非常好的电能量和性能数据、高运行安全和使用寿命,特别是大量的可用充电和放电循环,而电解质在此在可再充电电池电芯的运行期间不会分解。

[0033] 所述目的通过具有权利要求1的特征的可再充电电池电芯实现。权利要求2至27描述了根据本发明的可再充电电池电芯的有利扩展方案。

[0034] 根据本发明的可再充电电池电芯包含活性金属、至少一个具有集流元件的正电极、至少一个具有集流元件的负电极、外壳和电解质。正电极的集流元件和负电极的集流元件彼此独立地由选自铝和铜的材料形成。电解质基于SO₂并且包含至少一种第一导电盐。该第一种导电盐具有式(I)



式(I)。

[0036] 在式(I)中,M为选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属和铝的金属。 x 为1至3的整数。取代基R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地选自C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₀环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₅-C₁₄杂芳基。中心原子Z是铝或硼。

[0037] 在本发明的上下文中,术语“集流元件”是指电子传导性元件,其用于实现各自电极的活性材料与外部电路的所需电子传导连接。为此,各自的集流元件与参与各自电极的电极反应的活性材料电子传导接触。

[0038] 在根据本发明的可再充电电池电芯中使用的基于SO₂的电解质不仅含有低浓度的SO₂作为添加剂,而且以至少部分、大部分或甚至完全通过SO₂确保包含在电解质中并实现电荷传输的第一导电盐的离子迁移的浓度。第一导电盐溶解在电解质中并在其中表现出非常

好的溶解度。其可以与气态 SO_2 形成液态溶剂合物络合物， SO_2 被结合在其中。在这种情况下，与纯 SO_2 相比，液态溶剂合物络合物的蒸气压明显下降，并且形成具有低蒸气压的电解质。然而，也在本发明的范围内的是，在根据本发明的电解质的制造中，取决于根据式(I)的第一导电盐具有何种化学结构，不会发生蒸气压的降低。在最后提到的情况下优选的是，在根据本发明的电解质的制造中，在低温或在压力下进行操作。电解质还可以包含其化学结构彼此不同的多种式(I)的导电盐。

[0039] 在本发明的上下文中，术语“ $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基”包括具有一至十个碳原子的直链或支化饱和烃基。这些特别包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、异己基、2-乙基己基、正庚基、异庚基、正辛基、异辛基、正壬基、正癸基等。

[0040] 在本发明的上下文中，术语“ $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯基”包括具有两个至十个碳原子的不饱和直链或支化烃基，其中所述烃基具有至少一个C-C双键。这些特别包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-正丁烯基、2-正丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、1-庚烯基、1-辛烯基、1-壬烯基、1-癸烯基等。

[0041] 在本发明的上下文中，术语“ $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基”包括具有两个至十个碳原子的不饱和直链或支化烃基，其中所述烃基具有至少一个C-C三键。这些特别包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-正丁炔基、2-正丁炔基、异丁炔基、1-戊炔基、1-己炔基、1-庚炔基、1-辛炔基、1-壬炔基、1-癸炔基等。

[0042] 在本发明的上下文中，术语“ $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 环烷基”包括具有三至十个碳原子的环状饱和烃基。这些尤其包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环己基、环壬基和环癸基。

[0043] 在本发明的上下文中，术语“ $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基”包括在环中具有六至十四个碳原子的芳族烃基。这些尤其包括苯基(C_6H_5 基团)、萘基(C_{10}H_7 基团)和蒽基(C_{14}H_9 基团)。

[0044] 在本发明的上下文中，术语“ $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ 杂芳基”包括在环中具有五至十四个杂原子的芳族烃基，其中至少一个杂原子被氮、氧或硫原子替代或取代。这些特别包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡喃基、噻喃基等。所有上述烃基各自通过氧原子与根据式(I)的中心原子键合。

[0045] 具有这种电解质的可再充电电池电芯相对于具有现有技术中已知的电解质的可再充电电池电芯的优点在于，其中包含的第一导电盐具有更高的氧化稳定性并且因此在更高的电芯电压下基本上不显示分解。该电解质对氧化稳定，优选至少高达4.0伏的上限电位，更优选至少高达4.2伏的上限电位，更优选至少高达4.4伏的上限电位，更优选至少高达4.6伏的上限电位，更优选至少高达4.8伏的上限电位，最优选至少高达5.0伏的上限电位。因此，当这种电解质用于可再充电电池电芯时，在在可再充电电池电芯的两个电极的工作电位内，即充电终止电压和放电终止电压之间的范围内，仅出现少的电解质分解或甚至完全没有电解质分解。由此，根据本发明的可再充电电池电芯可以具有至少4.0伏，更优选至少4.4伏，更优选至少4.8伏，更优选至少5.2伏，更优选至少5.6伏，特别优选至少6.0伏的充电终止电压。包含这种电解质的可再充电电池电芯的使用寿命明显长于包含现有技术中已知的电解质的可再充电电池电芯。

[0046] 此外，具有这种电解质的可再充电电池还耐低温。在例如 -40°C 的温度下，充电容量的61%仍可放电。电解质在低温下的导电性足以运行电池电芯。此外，具有这种电解质的

可再充电电池电芯相对于残留水量具有增加的稳定性。如果电解质中仍有少量残留水(在ppm范围内),则电解质或第一导电盐与水形成水解产物,其与现有技术中已知的基于 SO_2 的电解质相比对电芯组件具有明显更少的侵略性。因此,与现有技术中已知的基于 SO_2 的电解质相比,电解质中不存在水起着不太重要的作用。根据本发明的电解质的这些优点超越了由根据式(I)的第一导电盐与现有技术已知的导电盐相比具有明显更大的阴离子尺寸所引起的缺点。与 LiAlCl_4 的电导率相比,这种更大的阴离子尺寸导致根据式(I)的第一导电盐的较低电导率。

[0047] 正电极和负电极的集流元件

[0048] 下文描述根据本发明的可再充电电池电芯关于正电极的集流元件和负电极的集流元件的有利扩展方案:

[0049] 根据本发明,正电极和负电极都具有集流元件。这些集流元件用于实现各自电极的活性材料与外部电路的所需电子传导连接。为此,集流元件与参与各自电极的电极反应的活性材料接触。如上所述,根据本发明,正电极的集流元件和负电极的集流元件彼此独立地由选自铝和铜的材料形成。根据本发明的可再充电电池电芯的有利实施方案规定,正电极的集流元件由铝组成。在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,负电极的集流元件由铜形成。正电极的集流元件和/或负电极的集流元件可以被设计为一件式或也可以被设计为多件式。

[0050] 正电极的集流元件和/或负电极的集流元件可以被设计为平面的薄金属板或薄金属膜的形式。薄金属板或薄金属膜可以具有穿孔或网状结构。平面的集流元件也可以被设计为被金属涂覆的塑料膜。该金属涂层优选具有 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的厚度。各自电极的活性材料优选施加到薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜的表面上。活性材料可以施加到平面的集流元件的正面和/或背面上。这种平面的集流元件的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,特别优选 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。当使用平面的集流元件时,各自的电极可以具有至少 $20\mu\text{m}$,优选至少 $40\mu\text{m}$,特别优选至少 $60\mu\text{m}$ 的总厚度。最大厚度优选为最多 $300\mu\text{m}$,优选最多 $150\mu\text{m}$,特别优选最多 $100\mu\text{m}$ 。

[0051] 当使用平面集流元件时,基于各自集流元件的一侧上的涂层计,正电极和/或负电极的面积比容量优选为至少 $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$,其中以下值按此顺序更优选: $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0052] 如果集流元件被设计为平面的薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜的形式,基于一侧上的涂层计,负电极或正电极的活性材料的量,即电极的负载量优选为至少 $1\text{mg}/\text{cm}^2$,优选至少 $3\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $5\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $8\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选至少 $10\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选至少 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0053] 基于一侧的涂层计,电极的最大负载量优选为最多 $150\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选最多 $100\text{mg}/\text{cm}^2$,特别优选最多 $80\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0054] 此外,正电极的集流元件和/或负电极的集流元件还可以被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式。三维的多孔金属结构是如此多孔,以使得各自电极的活性材料可以并入到金属结构的孔隙中。并入或施加的活性材料的量是电极的负载量。如果集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,则各自电极优选具有至少 0.2mm ,更优选至少 0.3mm ,更优选至少 0.4mm ,优选至少 0.5mm ,特别优选至少

0.6mm的厚度。

[0055] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案规定,当使用三维的集流元件(其特别是金属泡沫的形式)时,正电极和/或负电极的面积比容量优选为至少 $2.5\text{mAh}/\text{cm}^2$,其中以下值按此顺序更优选: $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $25\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $35\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $45\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $55\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $65\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $75\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。如果集流元件被设计为三维的多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,则正电极或负电极的活性材料的量,即各自电极的负载量,基于其面积计,为至少 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、优选至少 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 、更优选至少 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ 、更优选至少 $60\text{mg}/\text{cm}^2$ 、更优选至少 $80\text{mg}/\text{cm}^2$ 、最优选至少 $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 。各自电极的这种负载量对可再充电电池电芯的充电过程和放电过程具有积极影响。可再充电电池电芯还可以包括至少一个具有多孔金属结构形式,特别是金属泡沫形式的集流元件的正电极,以及至少一个具有薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜形式的平面集流元件的负电极。替代地,可再充电电池电芯还可以具有至少一个具有多孔金属结构形式,特别是金属泡沫形式的集流元件的负电极,以及至少一个具有薄金属板、薄金属膜或被金属涂覆的塑料膜形式的平面集流元件的正电极。

[0056] 正电极的活性材料可以至少部分或甚至完全覆盖集流元件。此外,负电极的活性材料可以至少部分或甚至完全覆盖集流元件。平面和三维集流元件都可以设计为多件式。为了与集流元件接触,可再充电电池电芯可具有附接至各自集流元件的附加部件,例如接线片、金属丝、金属板等。这些部件可以由与各自的集流元件相同的材料制成,即由铝或铜制成,或者由不同的材料形成。

[0057] 电解质

[0058] 下面关于基于 SO_2 的电解质描述可再充电电池电芯的有利扩展方案。

[0059] 如上所述,第一导电盐的式(I)中的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和 C_5 - C_{14} 杂芳基。在可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,第一导电盐的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自:

[0060] $-\text{C}_1$ - C_6 烷基;优选 C_2 - C_4 烷基;特别优选的烷基选自2-丙基、甲基和乙基;

[0061] $-\text{C}_2$ - C_6 烯基;优选 C_2 - C_4 烯基;特别优选的烯基选自乙烯基和丙烯基;

[0062] $-\text{C}_2$ - C_6 炔基;优选 C_2 - C_4 炔基;

[0063] $-\text{C}_3$ - C_6 环烷基;

[0064] -苯基;和

[0065] $-\text{C}_5$ - C_7 杂芳基。

[0066] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_1 - C_6 烷基”包括具有一至六个烃基团的直链或支化饱和烃基,特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基丙基、正己基和异己基。其中优选 C_2 - C_4 烷基。特别优选地, C_2 - C_4 烷基是2-丙基、甲基和乙基。

[0067] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_2 - C_6 烯基”包括具有两个至六个碳原子的不饱和直链或支化烃基,其中所述烃基具有至少一个C-C双键。这些特别包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-正丁烯基、2-正丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基和1-己烯基,其中优选 C_2 - C_4 烯基。特别优选是乙烯基和1-丙烯基。

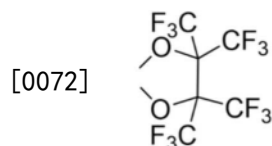
[0068] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_2 - C_6 炔基”包括具有两个至六个碳原子的不饱和直链或支化烃基,其中所述烃基具有至少一个C-C三键。这些特别包括

乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-正丁炔基、2-正丁炔基、异丁炔基、1-戊炔基和1-己炔基。其中优选是 C_2-C_4 炔基。

[0069] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_3-C_6 环烷基”包括具有三至六个碳原子的环状饱和和烃基。这些尤其包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

[0070] 在基于 SO_2 的电解质的有利实施方案的情况中,术语“ C_5-C_7 杂芳基”包括苯基和萘基。

[0071] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少两个相互桥接以形成双齿螯合配体。这样的双齿螯合配体可以例如具有以下结构:



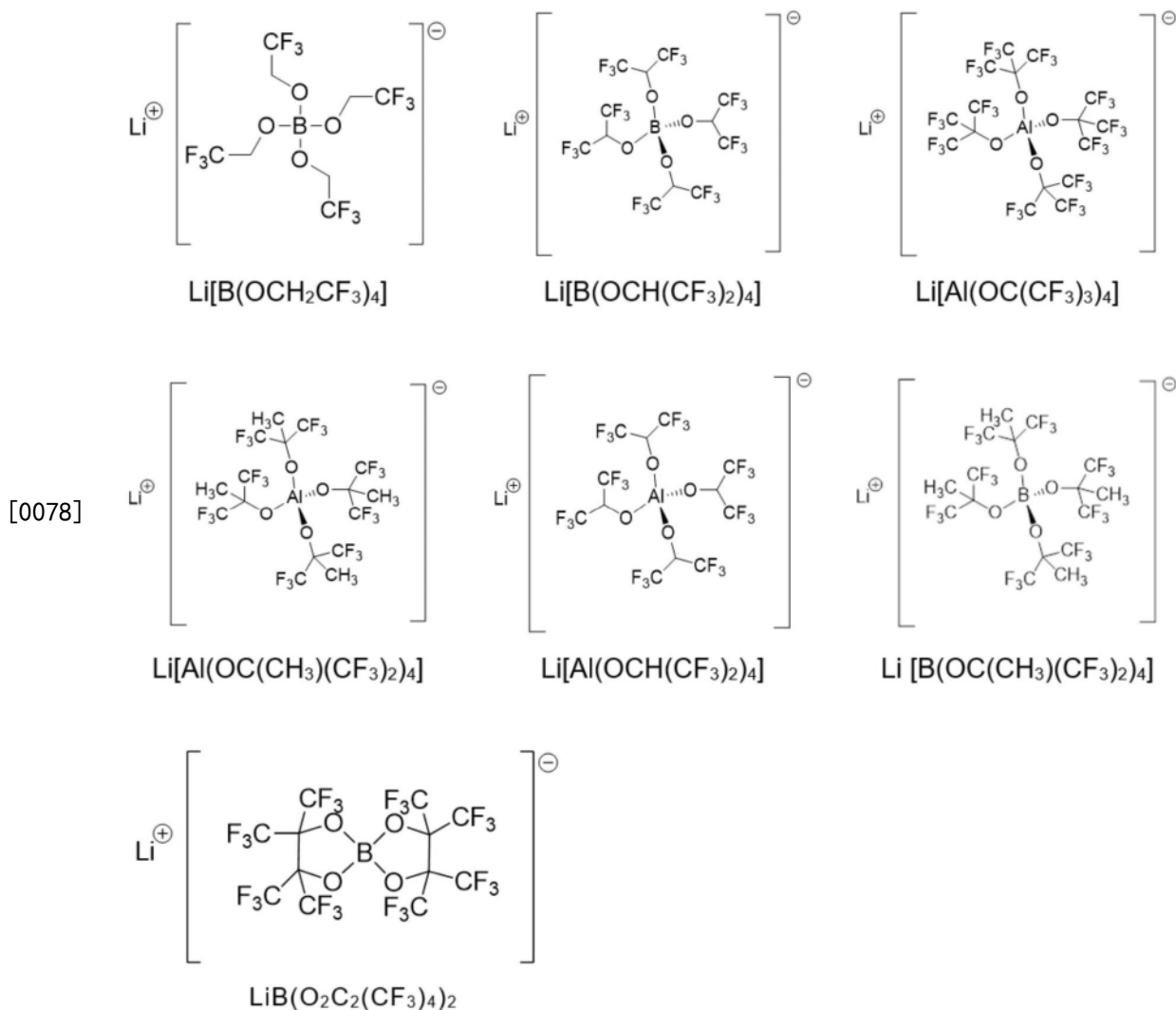
[0073] 优选地,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的三个或甚至四个也可以相互桥接以形成三齿或四齿螯合配体。螯合配体与中心原子Z配位形成螯合络合物。术语“螯合络合物”——或也简称为螯合物——是指多齿配体(具有多于一个自由电子对)占据中心原子上的至少两个配位点(键合位点)的络合化合物。中心原子是带正电的金属离子 Al^{3+} 或 B^{3+} 。配体和中心原子通过配位键连接,这意味着结合电子对仅由配体提供。

[0074] 根据本发明的可再充电电池电芯的一个有利扩展方案具有至少4.0伏,优选至少4.4伏,更优选至少4.8伏,更优选至少5.2伏,更优选至少5.6伏,特别优选至少6.0伏的电芯电压。

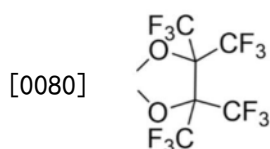
[0075] 为了改进第一导电盐在基于 SO_2 的电解质中的溶解度,在可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 被至少一个氟原子和/或被至少一个化学基团取代,其中该化学基团选自 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_2-C_4 -炔基、苯基和苄基。化学基团 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_2-C_4 -炔基、苯基和苄基具有与上述烃基相同的性质或化学结构。在这一上下文中,取代是指取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的各原子或原子团被氟原子和/或被化学基团取代。

[0076] 第一导电盐在基于 SO_2 的电解质中的特别高的溶解度可以通过以下方式实现:取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是 CF_3 -基团或 OSO_2CF_3 -基团。

[0077] 在可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,第一导电盐选自:



[0079] 最后提到的总式 $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_4)_2$ 的第一导电盐具有两个各自双齿的螯合配体,其结构如下



[0081] 其与中心原子 B^{3+} 配位形成螯合络合物。为此,各自两个全氟化烷氧基取代基通过C-C单键相互桥接。

[0082] 为了使电解质的电导率和/或其它性质适应所需值,在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,电解质具有至少一种不同于根据(I)的第一导电盐的第二导电盐。这意味着,除了第一导电盐之外,电解质还可以包含一种或多种在其化学组成和其化学结构方面不同于第一导电盐的第二导电盐。

[0083] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,第二导电盐是碱金属化合物,尤其是锂化合物。碱金属化合物或锂化合物选自铝酸盐、卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐。第二导电盐优选是四卤代铝酸锂,特别是 LiAlCl_4 。

[0084] 此外,在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,电解质包含至少一种添加剂。该添加剂优选选自碳酸亚乙烯酯及其衍生物、碳酸乙烯基亚乙酯及其衍生

物、碳酸甲基亚乙酯及其衍生物、(双草酸)硼酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、四氟(草酸)磷酸锂、草酸锂、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、环状外亚甲基碳酸酯、砒、环状和无环磺酸盐/酯、无环亚硫酸盐/酯、环状和无环亚磺酸盐/酯、有机酯、无机酸、无环和环状烷烃,所述无环和环状烷烃在1bar下的沸点为至少36℃,芳族化合物、卤化环状和无环磺酰亚胺、卤化环状和无环磷酸酯、卤化环状和无环膦、卤化环状和无环亚磷酸盐/酯、卤化环状和无环磷腈、卤化环状和无环甲硅烷基胺、卤化环状和无环卤化酯、卤化环状和无环酰胺、卤化环状和无环酸酐以及卤化有机杂环。

[0085] 基于电解质组合物的总重量计,在可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,电解质具有以下组成:

[0086] (i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

[0087] (ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

[0088] (iii) 0至25重量%的第二导电盐和

[0089] (iv) 0至10重量%的添加剂。

[0090] 如上所述,电解质不仅可以包含一种根据式(I)的第一导电盐和一种第二导电盐,而且还可以分别包含多种根据式(I)的第一导电盐和多种第二导电盐。在后一种情况下,上述百分比还包括多种第一导电盐和多种第二导电盐。第一导电盐的摩尔浓度为0.01mol/l至10mol/l,优选0.05mol/l至10mol/l,更优选0.1mol/l至6mol/l,特别优选0.2mol/l至3.5mol/l,基于电解质的总体积计。

[0091] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案规定,电解质含有至少0.1摩尔SO₂,优选至少1摩尔SO₂,更优选至少5摩尔SO₂,更优选至少10摩尔SO₂,特别优选至少20摩尔SO₂/摩尔导电盐。电解质还可以包含非常高摩尔比例的SO₂,其中可以给出2600摩尔SO₂/摩尔导电盐的优选上限值,并且1500、1000、500和100摩尔SO₂/摩尔导电盐的上限按此顺序更优选。术语“/摩尔导电盐”在此基于包含在电解质中的所有导电盐。具有SO₂和导电盐之间的这种浓度比的基于SO₂的电解质的优点在于,与现有技术中已知的例如基于有机溶剂混合物的电解质相比,它们可以溶解更大量的导电盐。在本发明的范围内,令人惊奇地发现,具有相对低浓度的导电盐的电解质虽然具有与其相关的较高蒸气压,但是有利的,特别是在其在可再充电电池电芯的多个充电和放电循环中的稳定性方面。电解质中的SO₂浓度影响其电导率。因此,通过选择SO₂浓度,电解质的电导率可以适配使用该电解质运行的可再充电电池电芯的计划用途。SO₂和第一导电盐的总含量可以大于电解质重量的50重量百分比(重量%),优选大于60重量%,更优选大于70重量%,更优选大于80重量%,更优选大于85重量%,更优选大于90重量%,更优选大于95重量%或更优选大于99重量%。

[0092] 基于可再充电电池电芯中包含的电解质的总量计,电解质可以包含至少5重量%的SO₂,其中20重量%的SO₂、40重量%的SO₂和60重量%的SO₂的值更优选。电解质也可以含有最多95重量%的SO₂,其中按顺序优选的是80重量%的SO₂和90重量%的SO₂的最大值。

[0093] 在本发明的范围内,电解质优选仅具有小百分比或甚至没有百分比的至少一种有机溶剂。有机溶剂(例如以一种溶剂或多种溶剂的混合物的形式存在)在电解质中的比例可以优选为电解质重量的最多50重量%。电解质重量的最多40重量%、最多30重量%、最多20重量%、最多15重量%、最多10重量%、最多5重量%或最多1重量%的较低比例是特别优选的。更优选地,电解质不含有机溶剂。由于有机溶剂的比例仅低或甚至完全不存在,电

解质几乎不可燃或根本不可燃。这提高了使用这种基于 SO_2 的电解质运行的可再充电电池电芯的运行安全。特别优选地,基于 SO_2 的电解质基本上不含有机溶剂。

[0094] 基于电解质组合物的总重量计,在可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,电解质具有以下组成:

[0095] (i) 5至99.4重量%的二氧化硫,

[0096] (ii) 0.6至95重量%的第一导电盐,

[0097] (iii) 0至25重量%的第二导电盐,

[0098] (iv) 0至10重量%的添加剂,和

[0099] (v) 0至50重量%的有机溶剂。

[0100] 活性金属

[0101] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯关于活性金属的有利扩展方案:

[0102] 在可再充电电池电芯的一个有利扩展方案中,活性金属是

[0103] -碱金属,特别是锂或钠;

[0104] -碱土金属,特别是钙;

[0105] -元素周期表第12族金属,特别是锌;或

[0106] -铝。

[0107] 正电极

[0108] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯关于正电极的有利扩展方案:

[0109] 根据本发明的可再充电电池电芯的第一个有利扩展方案规定,正电极可充电至少至4.0伏的上限电位,优选至4.4伏的电位,更优选至少4.8伏的电位,更优选至少至5.2伏的电位,更优选至少至5.6伏的电位,特别优选至少至6.0伏的电位。

[0110] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极包含至少一种活性材料。其可以存储活性金属的离子并在电池电芯的运行期间释放和再次接收活性金属的离子。

[0111] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极包含至少一种嵌入化合物。在本发明的上下文中,术语“嵌入化合物”应理解为是指上述插入材料的子类别。这种嵌入化合物充当具有相互连接的空位的主体基质。活性金属的离子可以在可再充电电池电芯的放电期间扩散到这些空位中并嵌入在那里。在活性金属的离子的这种嵌入时,在主体基质中仅很少或完全没有发生结构变化。

[0112] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极包含至少一种转换化合物作为活性材料。在本发明的上下文中,术语“转换化合物”应理解为是指在电化学活性期间形成其它材料;即在电池电芯的充电和放电期间化学键断裂并重新连接的材料。在接收或释放活性金属的离子期间,转换化合物的基质中会发生结构变化。

[0113] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,活性材料具有组成 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 。在这个组成 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 中,

[0114] -A是至少一种选自碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属或铝的金属,

[0115] -M'是至少一种选自元素Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn的金属;

[0116] -M''是至少一种选自元素周期表第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15和16族元素的元素;

[0117] -x和y彼此独立地是大于0的数;

[0118] -z是大于或等于0的数;和

[0119] -a是大于0的数。

[0120] A优选是金属锂,即该化合物可以具有组成 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 。

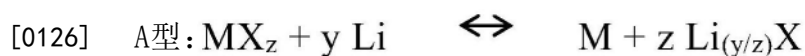
[0121] 这一组成 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 中的指数y和z在此是指分别由M'和M''表示的所有金属和元素。例如,如果M'包括两种金属M'¹和M'²,则以下适用于指数y:y=y₁+y₂,其中y₁和y₂代表金属M'¹和M'²的指数。必须这样选择指数x、y、z和a,以使得该组成内存在电荷中性。其中M'包括两种金属的化合物的实例是组成为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{y_1}\text{Mn}_{y_2}\text{Co}_z\text{O}_2$ 的锂镍锰钴氧化物,其中M'¹=Ni,M'²=Mn且M''=Co。其中z=0,即不具有其它金属或元素M''的化合物的实例是氧化钴锂 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_a$ 。例如,如果M''包括两种元素,一方面是金属M''¹且另一方面是磷作为M''²,则以下适用于指数z:z=z₁+z₂,其中z₁和z₂代表金属M''¹和磷(M''²)的指数。必须这样选择指数x、y、z和a,以使得该组成内存在电荷中性。其中A包含锂,M'包含金属M'¹和磷作为M''²的化合物的实例是锂铁锰磷酸盐 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{z_1}\text{P}_{z_2}\text{O}_4$,其中A=Li,M'=Fe,M''¹=Mn且M''²=P且z₂=1。在另一种组成中,M''可以包括两种非金属,例如氟作为M''¹和硫作为M''²。这种化合物的实例是锂铁氟硫酸盐 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_{z_1}\text{S}_{z_2}\text{O}_4$,其中A=Li,M'=Fe,M''¹=F和M''²=P。

[0122] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,M'由金属镍和锰组成并且M''是钴。其在此可以是式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{y_1}\text{Mn}_{y_2}\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)的组成,即具有层状氧化物结构的锂镍锰钴氧化物。这些锂镍锰钴氧化物活性材料的实例是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)。锂镍锰钴氧化物的其它化合物可具有组成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.52}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.58}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.28}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.64}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.72}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_2$ 或其组合。使用这些化合物,可以制造电芯电压超过4.6伏的可再充电电池的正电极。

[0123] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案规定,活性材料是富含锂和锰的金属氧化物(英语:Lithium-andManganese-Rich OxideMaterial)。该金属氧化物可具有组成 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 。因此,M'在上述式 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_a$ 中表示金属锰(Mn)。指数x在此大于或等于1,指数y大于指数z或大于指数z₁+z₂+z₃等之和。例如,如果M''包括指数z₁和z₂的两种金属M''¹和M''²(例如 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$,其中M''¹=Ni,z₁=0.175且M''²=Co,z₂=0.1),则以下适用于指数y:y>z₁+z₂,指数z大于或等于0且指数a大于0。必须这样选择指数x、y、z和a,以使得该组成内存在电荷中性。富含锂和锰的金属氧化物也可用式 $m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{LiM}'\text{O}_2$ 描述,其中0<m<1。这种化合物的实例是 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

[0124] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,该组成具有式 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ 。这些化合物是尖晶石结构。例如,A可以是锂,M'可以是钴并且M''是锰。在这种情况下,活性材料是锂钴锰氧化物(LiCoMnO_4)。 LiCoMnO_4 可用于制造电芯电压超过4.6伏的可再充电电池电芯的正电极。该 LiCoMnO_4 优选不含 Mn^{3+} 。在另一个实例中,M'可以是镍并且M''可以是锰。在这种情况下,活性材料是锂镍锰氧化物(LiNiMnO_4)。两种金属M'和M''的摩尔比例可以变化。例如,锂镍锰氧化物可以具有组成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0125] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极包含至少一种活性材料作为活性材料,其是转换化合物。转换化合物在接收活性金属,例如锂或钠期间发生固体氧化还原反应,其中材料的晶体结构发生变化。这随着化学键的断裂和重组而发生。转换化合物的完全可逆反应可以例如如下:



[0128] 转换化合物的实例是 FeF_2 、 FeF_3 、 CoF_2 、 CuF_2 、 NiF_2 、 BiF_3 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 AgCl 、 LiCl 、 S 、 Li_2S 、 Se 、 Li_2Se 、 Te 、 I 和 LiI 。

[0129] 在另一个有利扩展方案中,该化合物具有组成 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''^1_{z1}\text{M}''^2_{z2}\text{O}_4$,其中 M''^1 选自元素周期表第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16族元素, M''^2 为元素磷,x和y彼此独立是大于0的数,z1是大于0的数且z2的值为1。组成为 $\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''^1_{z1}\text{M}''^2_{z2}\text{O}_4$ 的化合物是所谓的锂金属磷酸盐。特别地,该化合物的组成为 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{z1}\text{P}_{z2}\text{O}_4$ 。锂金属磷酸盐的实例是磷酸铁锂(LiFePO_4)或锂铁锰磷酸盐($\text{Li}(\text{Fe}_y\text{Mn}_{z1})\text{PO}_4$)。锂铁锰磷酸盐的实例是组成为 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{PO}_4$ 的磷酸盐。锂铁锰磷酸盐的实例是组成为 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{PO}_4$ 的磷酸盐。其它组成的锂金属磷酸盐也可用于根据本发明的电池电芯。

[0130] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案规定,正电极包含至少一种金属化合物。该金属化合物选自金属氧化物、金属卤化物和金属磷酸盐。该金属化合物的金属优选为元素周期表的原子序数22至28的过渡金属,特别是钴、镍、锰或铁。

[0131] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案规定,正电极包含至少一种金属化合物,其具有尖晶石、层状氧化物、转换化合物或聚阴离子化合物的化学结构。

[0132] 在本发明的范围内的是,正电极包含至少一种所述化合物或这些化合物的组合作为活性材料。这些化合物的组合应理解是指包含至少两种所述材料的正电极。

[0133] 在根据本发明的电池电芯的另一有利扩展方案中,正电极具有至少一种粘合剂。该粘合剂优选是氟化粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯和/或由四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯形成的三元共聚物。然而,它也可以是由共轭羧酸的单体结构单元或由该共轭羧酸的碱金属、碱土金属或铵盐或其组合形成的聚合物组成的粘合剂。此外,粘合剂还可以由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成。此外,粘合剂还可以是选自羧甲基纤维素的粘合剂。粘合剂优选以基于正电极的总重量计最多20重量%,更优选最多15重量%,更优选最多10重量%,更优选最多7重量%,更优选最多5重量%,特别优选最多2重量%的浓度存在于正电极中。

[0134] 负电极

[0135] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯关于负电极的有利扩展方案:

[0136] 可再充电电池电芯的另一有利扩展方案规定,负电极是插入电极。该插入电极包含插入材料作为活性材料,活性金属离子可以在可再充电电池电芯的充电期间嵌入其中并且活性金属离子可以在可再充电电池电芯的放电期间从中脱嵌。这意味着,电极过程不仅可以发生在负电极表面,还可以发生在负电极内部。例如,如果使用基于锂的导电盐,则锂离子可以在可再充电电池电芯的充电期间嵌入到插入材料中并且在可再充电电池电芯的放电期间从中脱嵌。负电极优选包含碳作为活性材料或插入材料,特别是以变体石墨的形

式。然而,也在本发明的范围内的是,碳以天然石墨(片状促进剂或圆形)、合成石墨(中间相石墨)、石墨化的中间相炭微球(MCMB)、碳包覆石墨或无定形碳的形式存在。

[0137] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案中,负电极包含不含碳的嵌锂阳极活性材料,例如钛酸锂(例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。

[0138] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,负电极包含与锂形成合金的阳极活性材料。其例如是储锂金属和金属合金(例如 Si 、 Ge 、 Sn 、 SnCo_xC_y 、 SnSi_x 等)以及储锂金属和金属合金的氧化物(例如 SnO_x 、 SiO_x 、 Sn 、 Si 的氧化物玻璃等)。

[0139] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,负电极包含转换阳极活性材料。所述转换阳极活性材料可以是例如锰氧化物(MnO_x)、铁氧化物(FeO_x)、钴氧化物(CoO_x)、镍氧化物(NiO_x)、铜氧化物(CuO_x)形式的过渡金属氧化物或氢化镁(MgH_2)、氢化钛(TiH_2)、氢化铝(AlH_3)和硼、铝和镁基三元氢化物形式的金属氢化物等。

[0140] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利扩展方案中,负电极包含金属,尤其是金属锂。

[0141] 根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,负电极是多孔的,其中孔隙率优选最多50%,更优选最多45%,更优选最多40%,更优选最多35%,更优选最多30%,更优选最多20%,特别优选最多10%。孔隙率表示相对于负电极总体积的空腔体积,其中空腔体积由所谓的孔隙或空腔形成。这种孔隙率增加了负电极的内表面积。此外,孔隙率降低了负电极的密度并因此降低了其重量。负电极的各孔隙可以在运行期间优选被电解质完全填充。

[0142] 在根据本发明的电池电芯的另一个有利扩展方案中,负电极具有至少一种粘合剂。该粘合剂优选是氟化粘合剂,特别是聚偏二氟乙烯和/或由四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯形成的三元共聚物。然而,其也可以是由共轭羧酸的单体结构单元或由该共轭羧酸的碱金属、碱土金属或铵盐或其组合形成的聚合物组成的粘合剂。此外,粘合剂还可以由基于单体苯乙烯和丁二烯结构单元的聚合物组成。此外,粘合剂还可以是选自羧甲基纤维素的粘合剂。粘合剂优选以基于负电极的总重量计最多20重量%,更优选最多15重量%,更优选最多10重量%,更优选最多7重量%,更优选最多5重量%,特别优选最多2重量%的浓度存在于负电极中。

[0143] 在根据本发明的电池电芯的另一个有利扩展方案中,负电极具有至少一种导电添加剂。导电添加剂应优选具有低重量、高耐化学性和高比表面积,导电添加剂的实例是颗粒碳(炭黑、SuperP、乙炔黑)、纤维状碳(碳纳米管CNT、碳(纳米)纤维)、细分散石墨和石墨烯(纳米片)。

[0144] 可再充电电池电芯的结构

[0145] 下面描述根据本发明的可再充电电池电芯在其结构方面的有利扩展方案:

[0146] 为了进一步改进可再充电电池电芯的功能,根据本发明的可再充电电池电芯的另一个有利扩展方案规定,可再充电电池电芯包括交替堆叠布置在外壳中的多个负电极和多个正电极。在这种情况下,正电极和负电极优选分别通过隔膜彼此电隔离。

[0147] 然而,可再充电电池电芯也可以被设计为卷绕式电芯,其中电极由与隔膜材料一起卷绕的薄层组成。一方面,隔膜在空间和电气方面将正电极和负电极隔开,另一方面,它们尤其可透过活性金属的离子。以这种方式,产生大的电化学反应表面,其实现相应的高电

流输出。

[0148] 隔膜可由无纺布、膜、机织物、针织物、有机材料、无机材料或其组合形成。有机隔膜可由未取代的聚烯烃(例如聚丙烯或聚乙烯)、部分至完全卤素取代的聚烯烃(例如部分至完全氟取代的,特别是PVDF、ETFE、PTFE)、聚酯、聚酰胺或聚砜组成。包含有机和无机材料组合的隔膜是例如玻璃纤维纺织材料,其中玻璃纤维带有合适的聚合物涂层。该涂层优选包含含氟聚合物,例如聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)、全氟乙烯-丙烯(FEP)、THV(四氟乙烯、六氟乙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物)、全氟烷氧基聚合物(PFA)、氨基硅烷、聚丙烯或聚乙烯(PE)。隔膜也可以折叠存在于可再充电电池电芯的外壳中,例如以所谓的“Z折叠”的形式。在这种Z折叠的情况下,带状隔膜通过或围绕电极以Z形方式折叠。此外,隔膜也可以被设计为隔膜纸。

[0149] 也在本发明的范围内的是,隔膜也可被设计为封套形式,其中各个正电极或各个负电极被封套包封。封套可由无纺布、膜、机织物、针织物、有机材料、无机材料或其组合形成。

[0150] 正电极的封套导致可再充电电池电芯中的更均匀的离子迁移和离子分布。离子分布越均匀,特别是在负电极中,则负电极被活性材料的可能负载量越高,因此可再充电电池电芯的可用容量越高。同时,避免了可能与活性金属的不均匀负载和由此产生的分离相关的风险。这些优点尤其在可再充电电池电芯的正电极被封套包封时显现。

[0151] 电极和封套的面积大小可以优选地彼此匹配,以使得电极的封套的外部尺寸和未包封的电极的外部尺寸至少在一个尺寸上匹配。

[0152] 封套的面积尺寸可以优选大于电极的面积尺寸。在这种情况下,封套延伸超出电极的边界。因此,封套的覆盖电极两面的两个层可以在正电极的边缘处通过边缘连接部而相互接合。

[0153] 在根据本发明的可再充电电池电芯的另一有利实施方案中,负电极具有封套,而正电极没有封套。

[0154] 下面使用附图、实施例和实验更详细地描述和解释本发明的其它有利性能。

[0155] 图1:显示了根据本发明的可再充电电池电芯的第一实施例的截面图;

[0156] 图2:显示了图1的第一实施例的金属泡沫的三维多孔结构的电子显微照片作为详细图;

[0157] 图3:显示了根据本发明的可再充电电池电芯的第二实施例的截面图;

[0158] 图4:显示了图3的第二实施例的细节;

[0159] 图5:显示了根据本发明的可再充电电池电芯的第三实施例的分解图;

[0160] 图6:显示了在充电期间填充有实施例1的参照电解质的具有包括铜和镍集流元件的石墨电极的两个测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.在负电极上形成覆盖层期间的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0161] 图7:显示了具有包括铜和镍集流元件的石墨电极的两个测试全电芯的放电容量vs.循环数,其中测试全电芯填充有参照电解质;

[0162] 图8:显示了在充电期间填充有电解质1的具有包括铜和镍集流元件的石墨电极的两个测试全电芯的以[V]为单位的电位vs.在负电极上形成覆盖层期间的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0163] 图9:显示了具有包括铜和镍集流元件的石墨电极的两个测试全电芯的放电容量vs.循环数,其中测试全电芯填充有电解质1;

[0164] 图10:显示了图9的测量后的铜集流元件的照片;

[0165] 图11:显示了具有包括铜集流元件的石墨电极的半电芯的充电和放电过程中以伏为单位的电位曲线vs.循环的电荷百分比,其中该半电芯填充有电解质5;

[0166] 图12:显示了具有包括铝集流元件的半电芯的电位和电流强度vs.时间,其中该半电芯填充有参照电解质或电解质1;

[0167] 图13:显示了在图12的具有参照电解质的半电芯中进行实验之前的铝集流元件;

[0168] 图14:显示了在图12的具有参照电解质的半电芯中进行实验之后的铝集流元件;

[0169] 图15:显示了在图12的具有电解质1的半电芯中进行实验之后的铝集流元件;

[0170] 图16:显示了具有包括铝集流元件的正电极的半电芯的充电和放电过程中以伏为单位的电位曲线vs.第一次循环的电荷百分比,其中该半电芯填充有电解质1;

[0171] 图17:显示了具有包括铝集流元件的正电极的测试全电芯的放电容量vs.循环数,其中该测试全电芯填充有电解质1;

[0172] 图18:显示了具有包括铝集流元件的正电极和包括铜集流元件的负电极的两个全电芯的放电容量vs.循环数,其中所述全电芯填充有电解质1并且充电终止电压为4.3和4.6伏;

[0173] 图19:显示了具有包括铝集流元件的正电极的半电芯的充电和放电过程中以伏为单位的电位曲线vs.第一次循环的电荷百分比,其中该半电芯填充有电解质5;

[0174] 图20:显示了填充有来自实施例2的电解质1和3以及来自实施例1的参照电解质的三个测试全电芯在负电极充电过程中以[V]为单位的电位vs.在负电极上形成覆盖层期间的容量,该容量基于负电极的理论容量计;

[0175] 图21:显示了填充有来自实施例2的电解质1、3、4和5且包含锂镍锰钴氧化物(NMC)作为活性电极材料的四个测试全电芯在放电过程中以伏为单位的电位曲线vs.电荷百分比;

[0176] 图22:显示了来自实施例2的电解质1、4和6以[mS/cm]为单位的电导率vs.化合物1、4和6的浓度;和

[0177] 图23:显示了来自实施例2的电解质3和5以[mS/cm]为单位的电导率vs.化合物3和5的浓度。

[0178] 图1显示了根据本发明的可再充电电池电芯2的第一实施例的截面图。该可再充电电池电芯2被设计为棱柱形电芯并且尤其具有外壳1。该外壳1包围电极装置3,该电极装置包括三个正电极4和四个负电极5。正电极4和负电极5交替堆叠布置在电极装置3中。然而,外壳1也可以容纳更多的正电极4和/或负电极5。通常优选的是,负电极5的数量比正电极4的数量多一个。其结果是,电极堆的外端面由负电极5的电极表面形成。电极4、5通过电极接头6、7与可再充电电池电芯2的相应的连接触点9、10连接。可再充电电池电芯2这样填充有基于 SO_2 的电解质,以使得电解质尽可能完全地渗入到所有孔隙或空腔中,特别是在电极4、5内。电解质在图1中不可见。在本实施例中,正电极4含有嵌入化合物作为活性材料。该嵌入化合物是具有尖晶石结构的 LiCoMnO_4 。在本实施例中,电极4、5被设计为扁平的,即作为厚度相对于其面积尺寸更小的层。它们分别通过隔膜11彼此隔开。可再充电电池电芯2的外壳

1被设计为基本长方体的,其中电极4、5和外壳1的在截面图中示出的壁垂直于附图平面延伸并且基本笔直且平坦地形成。然而,可再充电电池电芯2也可以被设计为卷绕式电芯,其中电极由与隔膜材料一起卷绕的薄层组成。隔膜11一方面在空间和电气方面将正电极4和负电极5隔开,另一方面尤其可透过活性金属的离子。以这种方式,产生大的电化学反应活性表面,其实现相应的高电流输出。电极4、5还各自具有集流元件,其用于实现各自电极的活性材料所需的电子传导连接。该集流元件与参与各自电极4、5的电极反应的活性材料(图1中未示出)接触。集流元件被设计为多孔金属泡沫18的形式。金属泡沫18在电极4、5的厚度尺寸上延伸。正电极4和负电极5的活性材料被分别并入到该金属泡沫18的孔隙中,以使得其在金属结构的整个厚度上均匀填充其孔隙。为了改进机械强度,正电极4含有粘合剂。这种粘合剂是含氟聚合物。负电极5包含碳作为活性材料,其呈作为插入材料适合于接收锂离子的形式。负电极5的结构与正电极4相似。在本第一实施例中,正电极4的集流元件由铝形成,负电极5的集流元件由铜形成。

[0179] 图2显示了图1的第一实施例的金属泡沫18的三维多孔结构的电子显微照片。借助所示标尺可知,孔隙P平均具有大于100 μm 的直径,即相对大。

[0180] 图3显示了根据本发明的可再充电电池电芯20的第二实施例的截面图。该第二实施例与图1所示的第一实施例的不同之处在于,电极装置包括一个正电极23和两个负电极22。它们各自通过隔膜21彼此隔开并且被外壳28包围。正电极23具有平面金属膜形式的集流元件26,正电极23的活性材料24施加到其两面上。负电极22也包括平面金属膜形式的两个集流元件27,负电极22的活性材料25施加到其两面上。替代地,边缘电极,即封闭电极堆的电极的平面集流元件可以仅在一面上涂覆有活性材料。未涂覆的那面面向外壳28的壁。电极22、23经由电极接头29、30与可再充电电池电芯20的相应连接触点31、32连接。

[0181] 图4显示了平面金属膜,其在图3的第二实施例中分别用作正电极23和负电极22的集流元件26、27。这种金属膜具有穿孔或网状结构,其厚度为20 μm 。

[0182] 图5显示了根据本发明的可再充电电池电芯40的第三实施例的分解图。该第三实施例与上面解释的两个实施例的不同之处在于,正电极44被封套13包封。在此,封套13的面积尺寸大于正电极44的面积尺寸,正电极的边界14在图5中以虚线画出。封套13的覆盖正电极44两面的两个层15、16在正电极44的环绕边缘处通过边缘连接部17相互接合。两个负电极45未被包封。电极44和45可以通过电极接头46和47接触。

[0183] 实施例1:制造参照电解质

[0184] 用于下述实施例的参照电解质通过专利文献EP2954588B1(以下称为[V6])中描述的方法制造。首先,将氯化锂(LiCl)在120 $^{\circ}\text{C}$ 下在真空中干燥三天。铝颗粒(Al)在450 $^{\circ}\text{C}$ 下在真空中干燥两天。LiCl、氯化铝(AlCl_3)和Al以1:1.06:0.35的 AlCl_3 :LiCl:Al的摩尔比在具有实现气体逸出的开口的玻璃瓶中相互混合。此后,将该混合物分阶段进行热处理以制造盐熔体。冷却后,过滤所形成的盐熔体,然后冷却至室温,最后供入 SO_2 ,直至形成 SO_2 与 LiAlCl_4 的所需摩尔比。以这种方式形成的参照电解质的组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$,其中x取决于所供入的 SO_2 的量。

[0185] 实施例2:制造用于电池电芯的基于 SO_2 的电解质的六个实施例1、2、3、4、5和6

[0186] 对于下列实验,制造基于 SO_2 的电解质的六个实施例1、2、3、4、5和6(以下称为电解质1、2、3、4、5和6)。为此,首先根据以下文献[V7]、[V8]和[V9]中描述的制造方法制造五种

不同的根据式(I)的第一导电盐:

[0187] [V7], I. Krossing, Chem. Eur. J. 2001, 7, 490;

[0188] [V8] S. M. Ivanova 等人, Chem. Eur. J. 2001, 7, 503;

[0189] [V9] Tsujioka 等人, J. Electrochem. Soc., 2004, 151, A1418“.

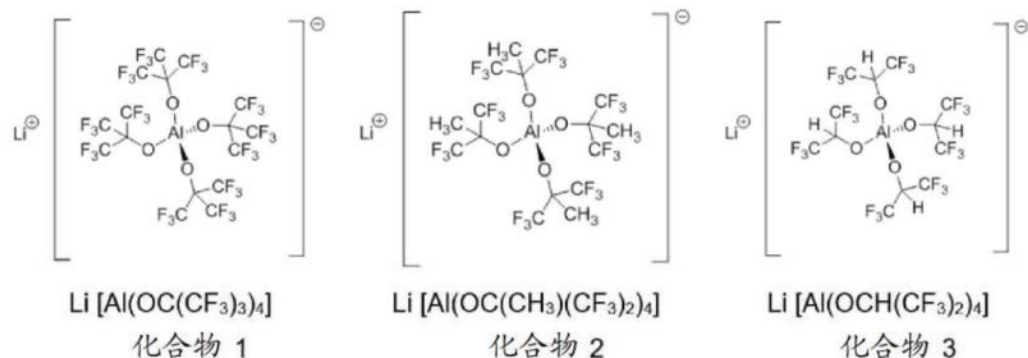
[0190] 这六种不同的根据式(I)的第一导电盐以下称为化合物1、2、3、4、5和6。它们源自多氟烷氧基铝酸盐家族,并根据以下反应方程式由 LiAlH_4 和相应的醇 R-OH 开始在己烷中制备,其中 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ 。



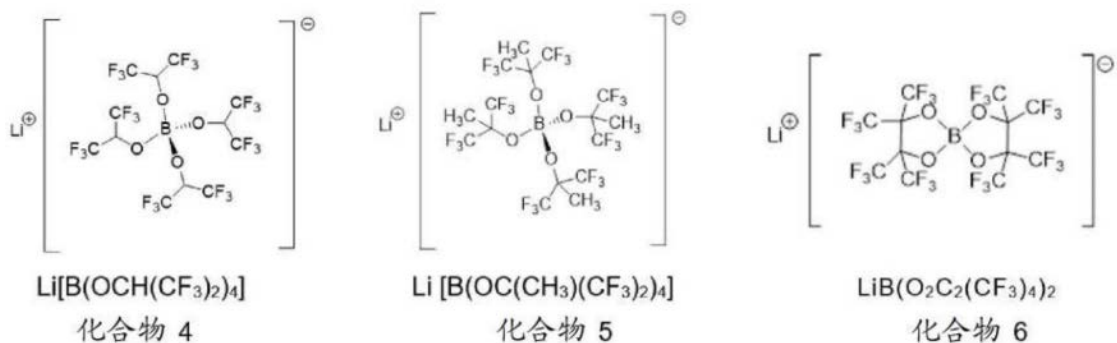
[0192] 根据以下文献[V10]中描述的制造方法从相应的二醇 HO-R-OH 开始制造螯合络合物:

[0193] [V10] Wu Xu 等人, Electrochem. Solid-State Lett. 2000, 3, 366-368.

[0194] 结果,形成具有如下总式或结构式的下面所示的化合物1、2、3、4、5和6:



[0195]



[0196] 为了纯化,首先将化合物1、2、3、4、5和6重结晶。由此,从第一导电盐中去除反应物 LiAlH_4 的残余物,因为该反应物可能与 SO_2 中可能存在的痕量水一起导致形成火花。

[0197] 然后将化合物1、2、3、4、5和6溶解在 SO_2 中。在此发现,化合物1、2、3、4、5和6在 SO_2 中溶解良好。

[0198] 电解质1、2、3、4、5和6的制造在低温或压力下根据下面列出的方法步骤1-4进行:

[0199] 1) 在带有立管的各自的压力烧瓶中预先放置各自的化合物1、2、3、4、5和6,

[0200] 2) 将压力烧瓶抽真空,

[0201] 3) 使液体 SO_2 流入和

[0202] 4) 重复步骤2+3,直至添加了目标量的 SO_2 。

[0203] 化合物1、2、3、4、5、6在电解质1、2、3、4、5、6中的各自浓度为 0.6 mol/l (基于1升电

解质计的摩尔浓度),除非在实验描述中另外描述。下面描述的实验通过电解质1、2、3、4、5和6以及参照电解质进行。

[0204] 实施例3:制造测试全电芯

[0205] 下文描述的实验中使用的测试全电芯是可再充电电池电芯,其具有两个负电极和一个正电极,它们各自被隔膜隔开。正电极包含活性材料、导电促进剂、粘合剂和集流元件。正电极的活性材料在各自的实验中被提名。负电极包含作为活性材料的石墨、粘合剂以及集流元件。如果在实验中提到,负电极也可以包含导电添加剂。正电极和负电极的集流元件的材料为铝和铜,在各自的实验中被提名。集流材料镍用作现有技术的参照材料。研究的目的是尤其是确认集流材料铝和铜用于根据本发明的电池电芯中的正电极和负电极的用途。表3显示了对各种集流材料进行何种实验。

[0206] 测试全电芯各自填充有实验所需的电解质,即填充有参照电解质或电解质1、2、3、4、5或6。对于每个实验,制造了多个,即两个至四个相同的测试全电芯。实验中介绍的结果在每种情况下各自是针对相同测试全电芯获得的测量值的平均值。

[0207] 实施例4:测试全电芯中的测量

[0208] 覆盖层容量:

[0209] 在负电极上形成覆盖层的第一次循环中消耗的容量是电池电芯品质的重要标准。该覆盖层在测试全电芯第一次充电时在负电极上形成。对于该覆盖层形成,锂离子被不可逆地消耗(覆盖层容量),因此测试全电芯的较少可循环容量可用于随后的循环。用于在负电极上形成覆盖层所消耗的以理论值的%表示的覆盖层容量根据下述公式计算:

[0210] 覆盖层容量[理论值的%] = $(Q_{\text{lad}}(\text{xmAh}) - Q_{\text{ent}}(\text{ymAh})) / Q_{\text{NEL}}$

[0211] Q_{lad} 描述了各自实验中预定的以mAh为单位的电荷量; Q_{ent} 描述了当测试全电芯随后放电时获得的以mAh为单位的电荷量。 Q_{NEL} 是所用负电极的理论容量。例如,在石墨的情况下,计算出的理论容量为372mAh/g的值。

[0212] 放电容量:

[0213] 例如,对于测试全电芯中的测量,确定经循环数的放电容量。为此,测试全电芯以特定的充电电流强度充电至特定的上限电位。保持相应的上限电位,直至充电电流下降到特定值。此后,以特定的放电电流强度放电,直至特定的放电电位。这种充电方法称为I/U充电。根据所需的循环数重复该过程。

[0214] 上限电位或放电电位以及各自的充电或放电电流强度在实验中被提名。实验中还描述了充电电流必须下降到的值。术语“上限电位”与术语“充电电位”、“充电电压”、“充电终止电压”和“电位上限”同义使用。这些术语是指使用电池充电装置为电芯或电池充电达到的电压/电位。电池优选以C/2的电流速率和22℃的温度充电。

[0215] 术语“放电电位”与术语“下限电芯电压”同义使用。这是指使用电池充电装置为电芯或电池放电达到的电压/电位。优选地,电池以C/2的电流速率和22℃的温度放电。放电容量由放电电流和直至满足放电终止标准时的时间获得。附图中显示了放电容量的平均值vs.循环数。这些放电容量的平均值通常基于起始容量的100%进行归一化并各自以标称容量的百分比表示。

[0216] 以下实验研究了由镍、铜或铝形成的集流元件的性质。根据[V3],由镍制成的集流元件通常用于来自现有技术的电解质 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$,其在下文中称为参照电解质。由镍制成

的集流元件在下文中称为镍集流元件(参见实施例1)。因此,一方面在参照电解质 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 中进行实验,另一方面在也可以是根据本发明的可再充电电池电芯的组成部分的各种电解质中进行实验。文献中已知的铜和铝的电导率优于镍的电导率(见表1)。因此在本发明的范围内优选由铜和铝制成的集流元件。

[0217] 表1:铜、铝和镍的电导率

材料	电导率 $\sigma/20^\circ\text{C}$
	[S/m]
铜	$5.80\text{E}+07$
铝	$3.70\text{E}+07$
镍	$1.40\text{E}+07$

[0219] 实验1:在具有组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 4.5\text{SO}_2$ 的参照电解质的测试全电芯中用于负电极的由镍和铜制成的集流元件的特性

[0220] 制造包含石墨作为活性材料的负电极。这些负电极不含粘合剂。第一负电极的集流元件由铜泡沫形式的铜组成。第二负电极包含镍泡沫形式的镍集流元件。镍是现有技术中用于集流元件的材料,其用于具有组成为 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 的电解质的可再充电电池电芯中。

[0221] 将具有铜集流元件的两个负电极与包含磷酸铁锂作为活性电极材料的正电极组装在一起以形成根据实施例3的第一测试全电芯1。通过包含镍集流元件的负电极,构造根据实施例3的第二测试全电芯2。测试全电芯1和2均填充有根据实施例1的具有组成 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 4.5\text{SO}_2$ 的参照电解质。

[0222] 首先,在第一次循环中,确定根据实施例4的覆盖层容量。图6显示了对负电极充电时测试全电芯的以伏为单位的电位vs.以[%]为单位的容量,其基于负电极的理论容量计,其中实线对应于测试全电芯1且虚线对应于测试全电芯2。

[0223] 所示的两条曲线显示了具有上述测试全电芯1和2的各自多个实验的平均结果。首先,测试全电芯以15mA的电流充电,直至达到125mAh (Q_{lad}) 的容量。然后将测试全电芯以15mA放电直至达到2.5伏的电位。在此确定放电容量(Q_{ent})。

[0224] 由于负电极中缺少粘合剂,测定的覆盖层电容[以负电极的容量理论值的%计]高于例如在包含粘合剂的电极情况下测定的覆盖层容量的值。在具有包括铜泡沫集流元件的石墨电极的测试全电芯1中,覆盖层容量为19.8%,在具有包括镍泡沫集流元件的石墨电极的测试全电芯2中,覆盖层容量为15.5%。

[0225] 为了确定放电容量(参见实施例4),将两个测试全电芯1和2以C/2的充电速率充电直至3.8伏的上限电位。此后,放电以C/2的放电速率进行直至2.5伏的放电电位。

[0226] 图7显示了两个测试全电芯1和2的放电容量的平均值vs.循环数,其中实线对应于测试全电芯1且虚线对应于测试全电芯2。进行了190次循环。这些放电容量的平均值分别以标称容量的百分比[标称容量的%]表示。

[0227] 两个测试全电芯1和2的放电容量的曲线显示了均匀的下降曲线。然而,在具有包括铜泡沫集流元件的石墨电极的测试全电芯中,容量下降明显更大。例如,测试全电芯1(镍集流元件)在第190次循环时的容量仍为70%,而测试全电芯2(铜集流元件)的容量在第190次循环时的容量仅还为64%。

[0228] 在参照电解质中,具有镍集流元件的负电极显示了比具有铜集流元件的负电极更

低的覆盖层容量和更好的循环特性。[V3]中的陈述也证实了这一点,因为镍是 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 电解质中常见的集流元件。

[0229] 实验2:在包含电解质1的测试全电芯中用于负电极的由镍和铜制成的集流元件的特性

[0230] 同样,制造包含石墨作为活性材料的负电极。第一负电极的集流元件由多孔铜泡沫形式的铜组成。第二负电极包含多孔镍泡沫形式的镍集流元件。

[0231] 将具有铜泡沫作为集流元件的两个负电极与包含锂镍锰钴氧化物(NMC622)作为活性电极材料的正电极组装在一起以形成根据实施例3的第一测试全电芯。还通过包含镍泡沫作为集流元件的负电极构造根据实施例3的第二测试全电芯。两个测试全电芯都填充有根据实施例2的电解质1。

[0232] 首先,在第一次循环中,确定根据实施例4的覆盖层容量。

[0233] 图8显示了对负电极进行充电期间两个测试全电芯的以伏为单位的电位vs.以[%]为单位的容量,其基于负电极上的理论容量计。所示的两条曲线各自显示了使用上述测试全电芯进行的多个实验的平均结果,其中实线对应于具有包括铜集流元件的石墨电极的测试全电芯,且虚线对应于包括具有镍集流元件的石墨电极的测试全电芯。首先,测试全电芯以15mA的电流充电,直至达到125mAh(Q_{lad})的容量。然后将测试全电芯以15mA放电,直至达到2.5伏的电位。由此确定放电容量(Q_{ent})。

[0234] 在具有包括铜集流元件的石墨电极的测试全电芯中,覆盖层容量为6.7%,而在具有包括镍集流元件的石墨电极的测试全电芯中,覆盖层容量为7.3%。在使用铜集流元件时,覆盖层容量小于在使用镍集流元件时的覆盖层容量。

[0235] 为了确定放电容量(参见实施例4),将两个测试全电芯以C/2的充电速率充电直至4.4伏的上限电位。此后,以C/2的放电速率进行放电,直至2.5伏的放电电位。

[0236] 图9显示了两个测试全电芯的放电容量的平均值vs.循环数,其中实线对应于具有包括铜集流元件的石墨电极的测试全电芯,且虚线对应于具有包括镍集流元件的石墨电极的测试全电芯。这些放电容量的平均值各自以标称容量的百分比[标称容量的%]表示。这两个测试全电芯的放电容量的曲线显示了均匀的几乎直线的曲线。在这两个测试全电芯中只能看到轻微的容量下降。例如,这两个测试全电芯在第200次循环时的容量仍为95%(镍集流元件)和94%(铜集流元件)。

[0237] 图10显示了上述图9的测量后的铜集流元件的照片。从该图10可以看出,在实验过程中铜集流元件没有腐蚀。

[0238] 在电解质1中,具有镍集流元件的负电极和具有铜集流元件的负电极显示出低覆盖层容量和良好的循环特性。实验后在铜集流元件处没有看到腐蚀。

[0239] 实验3:在包含电解质5和电解质6的半电芯中用于负电极的由铜制成的集流元件的特性

[0240] 同样,制造包含石墨作为活性材料的负电极。电极的集流元件由铜膜形式的铜组成。实验在包含金属锂作为对电极和参比电极的半电芯中进行。工作电极是要研究的包括铜集流元件的石墨电极。该半电芯一方面填充有电解质5,另一方面填充有电解质6。该半电芯以0.02C的充电/放电速率充电直至0.03伏的电位,并放电直至0.5伏的电位。图11显示了半电芯在电解质5中的第四次循环和在电解质6中的第二次循环的各自充电曲线和放电曲

线的电位,其中实线对应于充电曲线的电位且虚线对应于放电曲线的电位。充电和放电曲线显示了稳定的电池典型特性。铜集流元件适合作为电解质5和6中负电极的集流元件并且表现出稳定的特性。

[0241] 实验4:在包含参照电解质和包含根据本发明的电解质1的半电芯实验中由铝制成的集流元件的特性

[0242] 通过这些实验,应当研究铝集流元件在电流负载下在参照电解质和电解质1中的长期稳定性。这些实验在包含金属锂作为对电极和参比电极的半电芯中进行。工作电极在每种情况下各自是要研究的铝板形式的铝集流元件。半电芯一方面填充有组成为 $\text{LiAlCl}_4 \times 1.5\text{SO}_2$ 的参照电解质和另一方面填充有电解质1。

[0243] 在参照电解质中包括铝集流元件的半电芯中,施加0.1mA的恒定电流约300小时的时间。图12中的虚线显示了90小时的时间内的电流强度(在图表右侧具有相应刻度)和产生的电位(左侧的刻度)。在整个时间内观察到约3.9伏的电位。实验结束后,将铝集流元件从半电芯中移除并进行研究。

[0244] 在电解质1中包括铝集流元件的半电芯中,也首先施加0.1mA的恒定电流。在约2分钟后已达到5.0V的实验目标电位。然后电流减少到0.5 μA ,并每10h逐渐增加到1 μA 、2 μA 、3 μA 、4 μA 、6 μA 、8 μA 、10 μA 和12 μA 的电流强度。图12中的实线显示了在90小时的时间内的电流强度(在图表的右侧具有相应刻度)和产生的电位(左侧的刻度)。实验后,在此将铝集流元件从半电芯中移除并进行研究。

[0245] 图13示例性地显示了铝集流元件,其在测量开始时被引入各自的半电芯中。在图14中,在实验之后在包含参照电解质的半电芯中可以看到铝集流元件。在包含参照电解质的半电芯中的实验后,铝板的边缘和表面处可以看到明显的腐蚀。这种腐蚀还反映在铝集流元件的61.5%的非常大的重量损失上。在电流负载下,铝在参照电解质中不稳定。在图15中,在包含电解质1的半电芯中的实验后,可以看到铝集流元件。与测量开始时相比,在铝板上没有看到不同,即在集流元件上没有发现腐蚀。在根据本发明的电解质1中,铝在电流负载下非常稳定。

[0246] 实验5:包含电解质1的测试全电芯和半电芯中用于正电极的由铝制成的集流元件的特性

[0247] 为了进一步研究由铝制成的集流元件,对它们涂覆活性正电极材料。制造包含 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)作为活性材料的正电极。LNMO是活性材料,其可充电直至例如5伏的高上限电位。电极的集流元件由铝板形式的铝组成。通过正电极,构造包含锂电极作为对电极和作为参比电极的半电芯。该半电芯填充有电解质1。为了测定放电容量(参见实施例4),将半电芯以0.1C的充电/放电速率充电或放电至5伏的电位。

[0248] 图16显示了包括铝集流元件的半电芯的第一次循环的充电曲线(实线)和放电曲线(虚线)的电位vs.容量。充电和放电曲线显示了稳定的电池典型特性。铝集流元件在电解质1中作为正电极的集流元件非常稳定。

[0249] 实验6:在包含电解质1的测试全电芯中用于正电极的由铝制成的集流元件的特性

[0250] 为了进一步测试铝集流元件的稳定性,构造测试全电芯,其具有包含镍锰钴氧化物(NMC622)作为活性材料和包括铝膜作为集流元件的正电极,以及两个负电极。这些负电极包含石墨作为活性材料以及包括镍集流元件。为了测定放电容量(参见实施例4),将测试

全电芯以0.1C的充电速率充电直至4.4伏的上限电位。然后以0.1C的放电速率放电直至2.8伏的放电电位。图17显示了经200次循环的放电容量曲线。测试全电芯显示了非常稳定的特性,其具有几乎水平的容量曲线。由此可以确认,铝集流元件在电解质1中作为正电极的集流元件非常稳定。

[0251] 实验7:在包含电解质的全电芯1中用于正电极的由铝制成的集流元件与用于负电极的由铜制成的集流元件的组合的特性

[0252] 为了测试包含根据本发明的电解质1的全电芯中用于正电极的由铝制成的集流元件与用于负电极的由铜制成的集流元件的组合的特性,构造包括24个负电极和23个正电极的全电芯。正电极包含镍锰钴氧化物(NMC622)作为活性材料和包括铝膜作为集流元件。负电极包含石墨作为活性材料和包括铜膜作为集流元件。为了确定放电容量(参见实施例4),将全电芯0.1C的充电速率充电直至4.3V和4.6V的不同上限电位。充电容量被限制为理论电芯容量的50%。然后以0.1C的放电速率放电直至2.8伏的放电电位。图18显示了基于具有4.3V的上限电位的全电芯和具有4.6V的上限电位的全电芯的最大容量进行归一化的放电容量经10次循环的曲线。这些全电芯显示了非常稳定的特性,它们具有几乎水平的容量曲线,即使在使用更高的上限电位测量时也是如此。因此可以确认,用于正电极的铝集流元件与用于负电极的铜集流元件的组合在包含电解质1的全电芯中非常稳定。

[0253] 实验8:包含电解质5的半电芯中用于正电极的由铝制成的集流元件的特性

[0254] 制造包含镍锰钴氧化物(NMC811)作为活性材料的正电极。正电极的集流元件由铝膜形式的铝组成。实验在包含金属锂作为对电极和参比电极的半电芯中进行。工作电极是要研究的包括铝集流元件的正电极。该半电芯填充有电解质5。为了确定放电容量(参见实施例4),将半电芯以0.02C的充电/放电速率充电直至3.9伏的电位并放电直至3伏的电位。图19显示了包括铝集流元件的半电芯在充电期间和第二次循环时的电位vs.容量。充电和放电曲线显示了稳定的电池典型特性。铝集流元件作为正电极的集流元件在电解质5中非常稳定。

[0255] 实验8:研究电解质1、3、4和5

[0256] 为了研究电解质1、3、4和5,进行了各种实验。一方面,测定了电解质1和3以及参照电解质的覆盖层容量,另一方面,测定了电解质1、3、4和5中的放电容量。

[0257] 为了测定覆盖层容量,三个测试全电芯填充有实施例2中描述的电解质1和3以及实施例1中描述的参照电解质。三个测试全电芯包含磷酸铁锂作为正电极活性材料。

[0258] 图20显示了在对负电极充电时测试全电芯的以伏为单位的电位vs.容量,该容量基于负电极的理论容量计。所示的两条曲线显示了使用上述测试全电芯进行的各自多个实验的平均结果。首先,测试全电芯以15mA的电流充电,直至达到125mAh(Q_{lad})的容量。然后将测试全电芯以15mA放电,直至达到2.5伏的电位。在此确定放电容量(Q_{ent})。

[0259] 电解质1和3的绝对容量损失为7.58%和11.51%,参照电解质的绝对容量损失为6.85%。根据本发明的两种电解质中形成覆盖层的容量略高于参照电解质的情况。与使用高达5伏的高压阴极的可能性组合,绝对容量损失的7.5%-11.5%的值是很好的结果。对于放电实验,根据实施例3的四个测试全电芯填充有实施例2中描述的电解质1、3、4和5。测试全电芯具有锂镍锰钴氧化物(NMC)作为正电极的活性材料。为了确定放电容量(参见实施例4),测试全电芯以15mA的电流强度充电直至125mAh的容量。此后,以15mA的电流强度放电直

至2.5伏的放电电位。

[0260] 图21显示了放电过程中的电位曲线vs.以%为单位的放电电荷量[最大电荷(放电)的%]。所有测试全电芯都显示了平坦的放电曲线,这是电池电芯良好运行所必需的。

[0261] 实验9:测定电解质1、3、4、5和6的电导率

[0262] 为了测定电导率,制备具有不同浓度的化合物1、3、4、5和6的电解质1、3、4、5和6。对于所述不同化合物的每个浓度,通过使用导电测量方法确定电解质的电导率。在此,在调温后将四电极传感器保持接触在溶液中,并在0.02-500mS/cm的测量范围内进行测量。

[0263] 图22显示了电解质1、4和6的电导率vs.化合物1、4和6的浓度。在电解质1的情况下,在0.6mol/L-0.7mol/L的化合物1浓度下存在电导率最大值,其值为约37.9mS/cm。相比之下,现有技术中已知的有机电解质,例如LP30(1MLiPF₆/EC-DMC(重量比1:1))的电导率仅为约10mS/cm。对于电解质4,在导电盐浓度为1mol/L时,达到最大值为18mS/cm。电解质6在导电盐浓度为0.6mol/L时显示了最大值为11mS/cm。

[0264] 图23显示了电解质3和5的电导率vs.化合物3和5的浓度。在电解质5的情况下,在导电盐浓度为0.8mol/L时达到1.3mS/cm的最大值。电解质3在导电盐浓度为0.6mol/L时表现出其0.5mS/cm的最高电导率。尽管电解质3和5显示出较低的电导率,但对测试半电芯(如实验3中所述)或测试全电芯(如实验8中所述)进行充电或放电是良好可行的。

[0265] 实验10:低温特性

[0266] 为了确定电解质1与参照电解质相比的低温特性,根据实施例3制造两个测试全电芯。一个测试全电芯填充有组成为LiAlCl₄*6SO₂的参照电解质,另一个测试全电芯填充有电解质1。包含参照电解质的测试全电芯包含磷酸铁锂(LEP)作为活性材料,包含电解质1的测试电芯包含锂镍锰钴氧化物(NMC)作为正电极的活性材料。测试全电芯在20℃下充电至3.6伏(LEP)和4.4伏(NMC),并在各自要研究的温度下再次放电至2.5伏。将20℃下达到的放电容量评估为100%。用于放电的温度以10°K的温度梯度降低。所得的放电容量以20℃下放电容量的%表示。由于低温放电几乎与正电极和负电极中使用的活性材料无关,因此结果可以转用于活性材料的所有组合。表5显示了结果。

[0267] 包含电解质1的测试全电芯显示出非常好的低温特性。在-20℃下,仍达到容量的82%,在-30℃下,仍达到73%。即使在-40℃的温度下,仍能放电出容量的61%。相比之下,包含参照电解质的测试全电芯仅显示了低至-10℃的放电能力。在此达到21%的容量。在更低温度下,包含参照电解质的电芯无法再放电。

[0268] 表5:根据温度的放电容量

[0269]	温度	电解质 1 的放电容量	参照电解质的放电容量
	20℃	100%	100%
	10℃	99%	99%
	0℃	95%	46%
	-10℃	89%	21%
	-20℃	82%	不适用
	-30℃	73%	不适用

[0270]

-35℃	68%	不适用
-40℃	61%	不适用

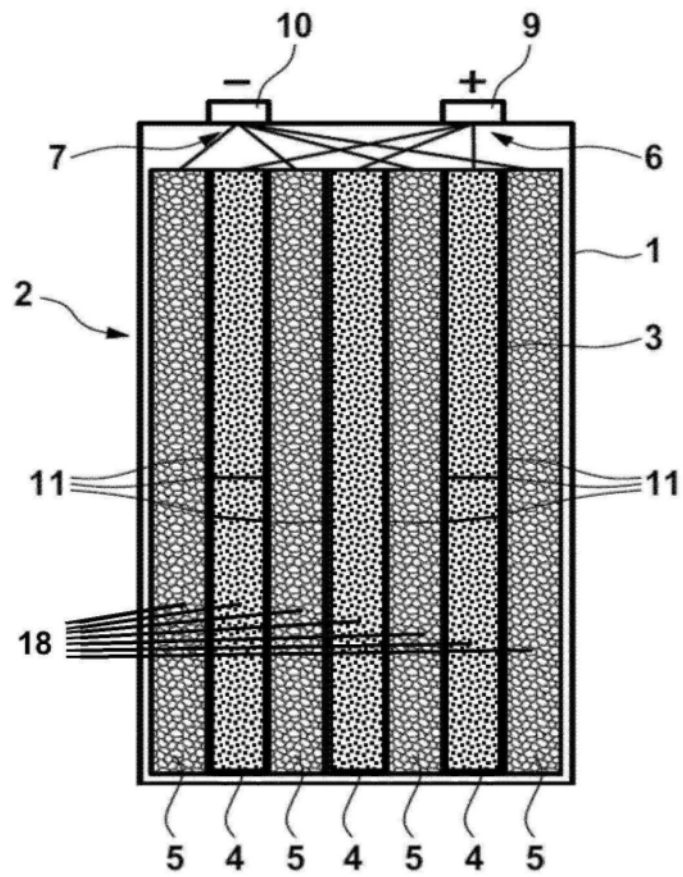


图1

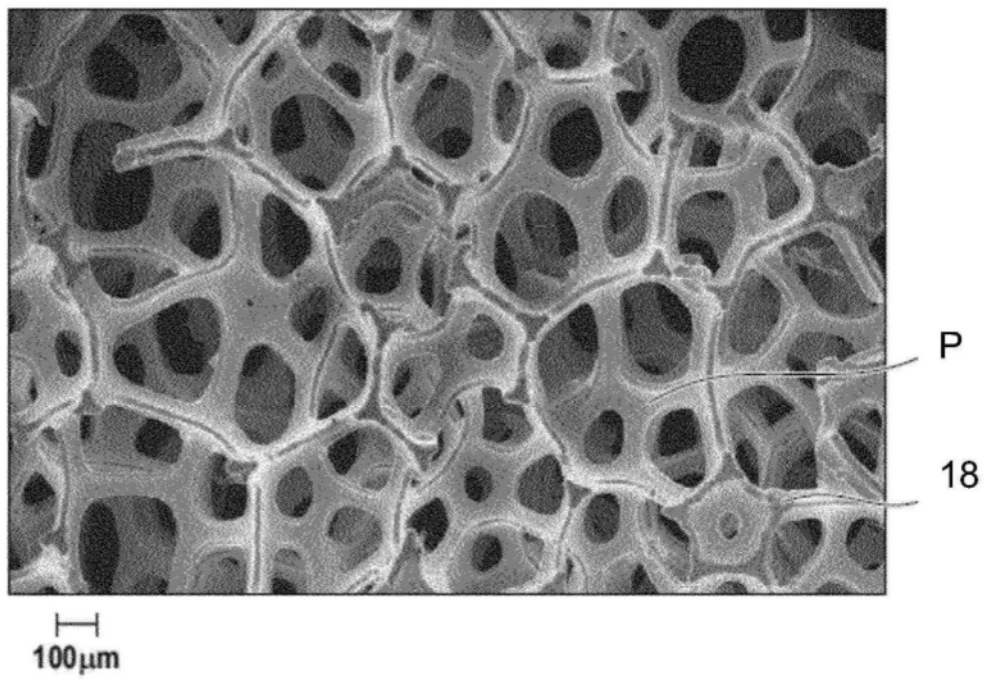


图2

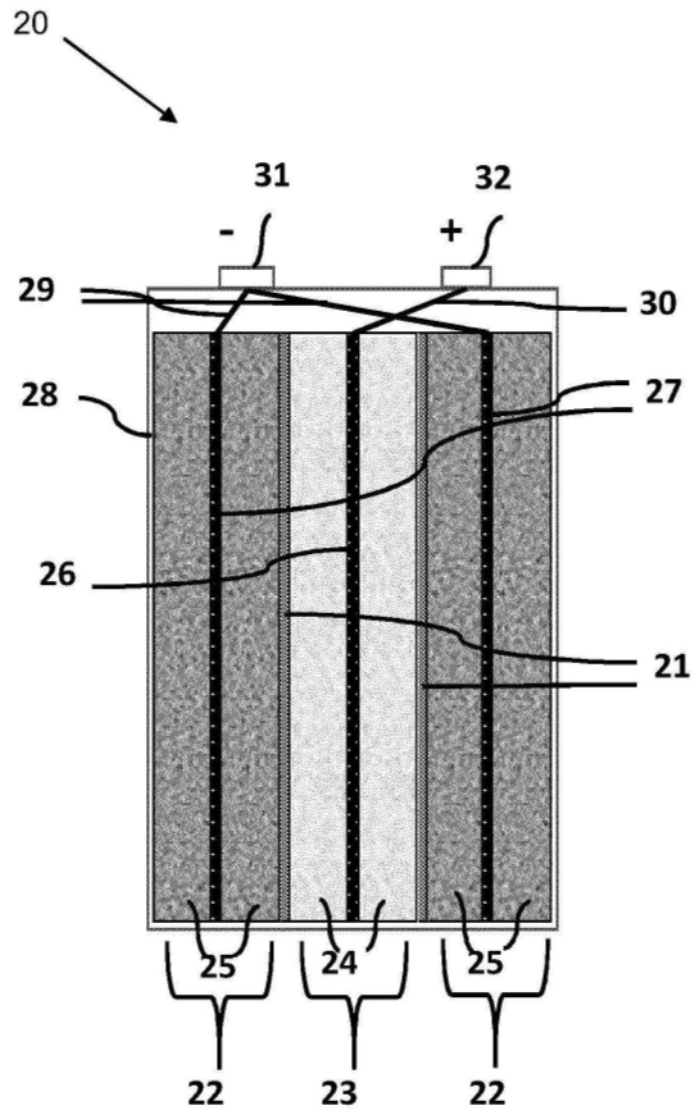


图3

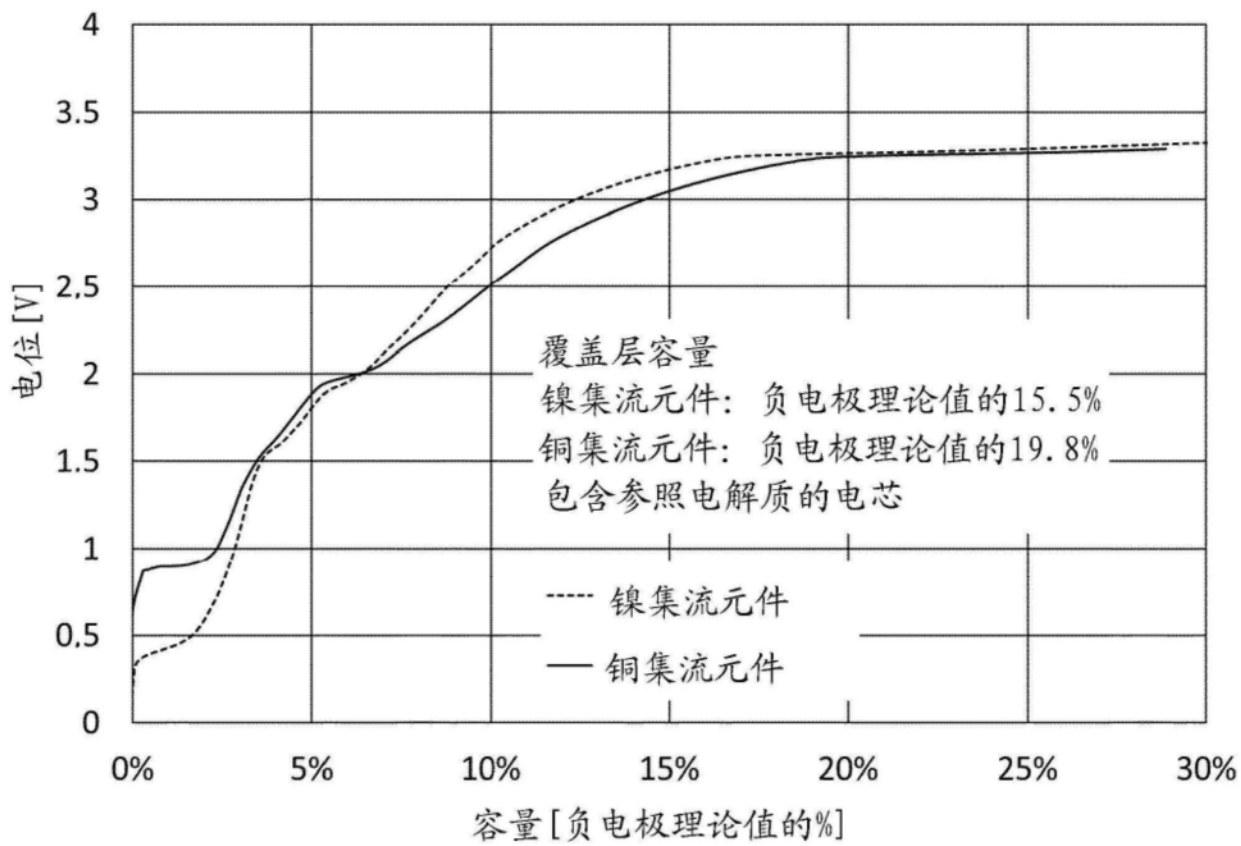


图6

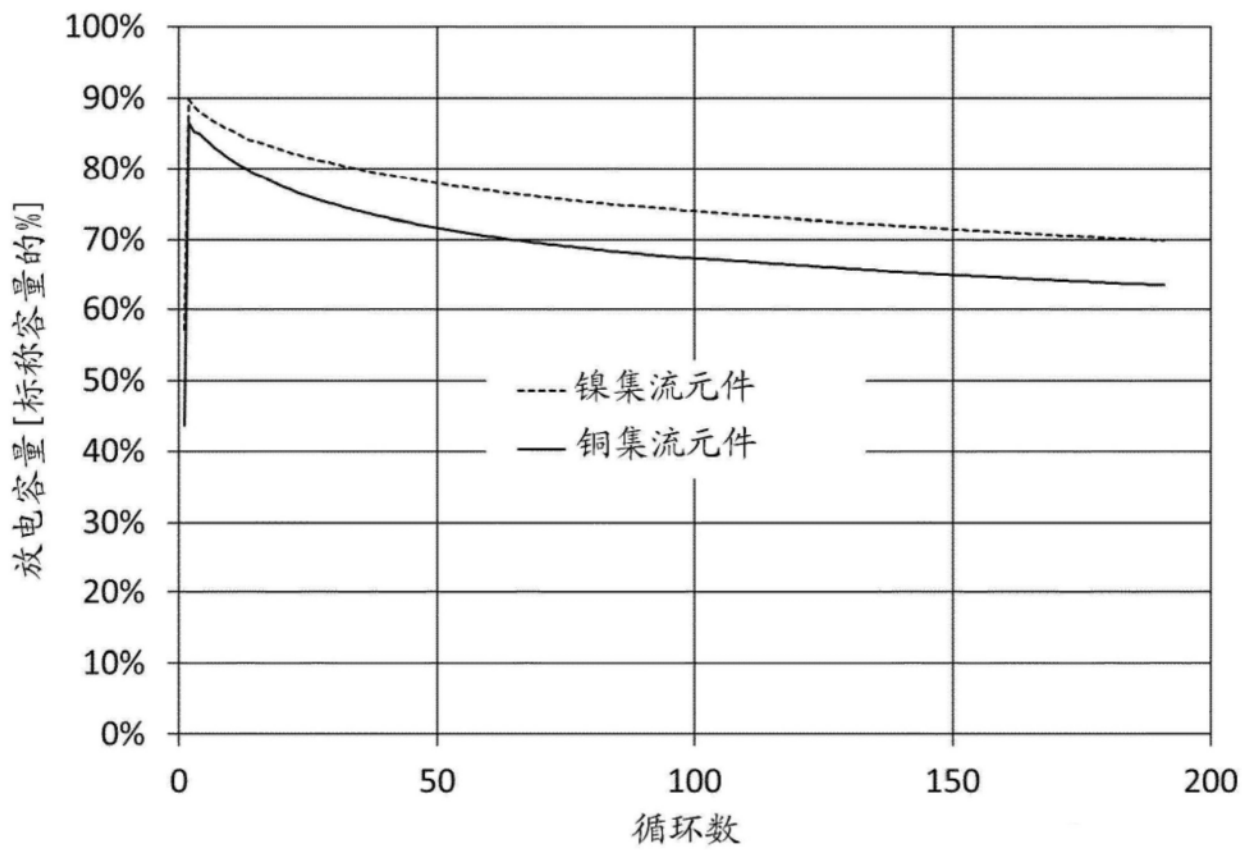


图7

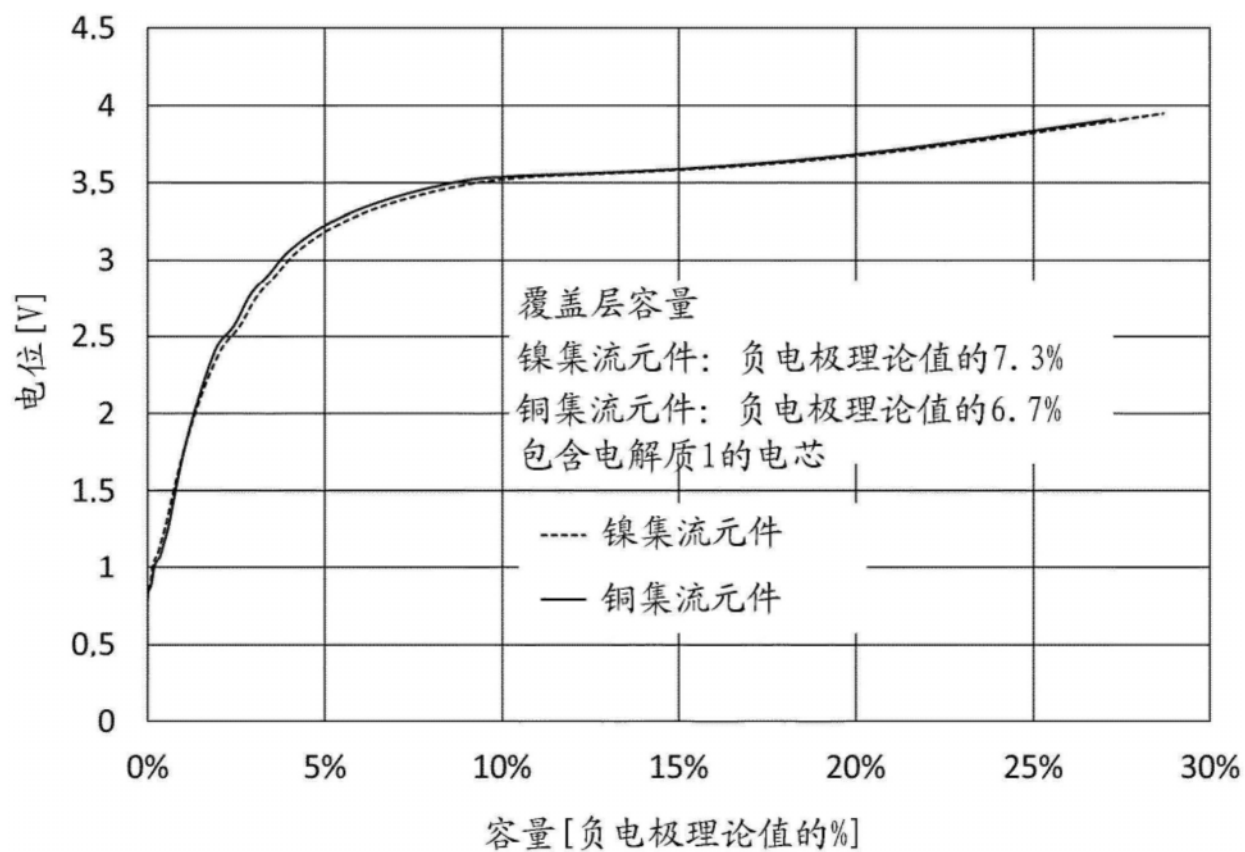


图8

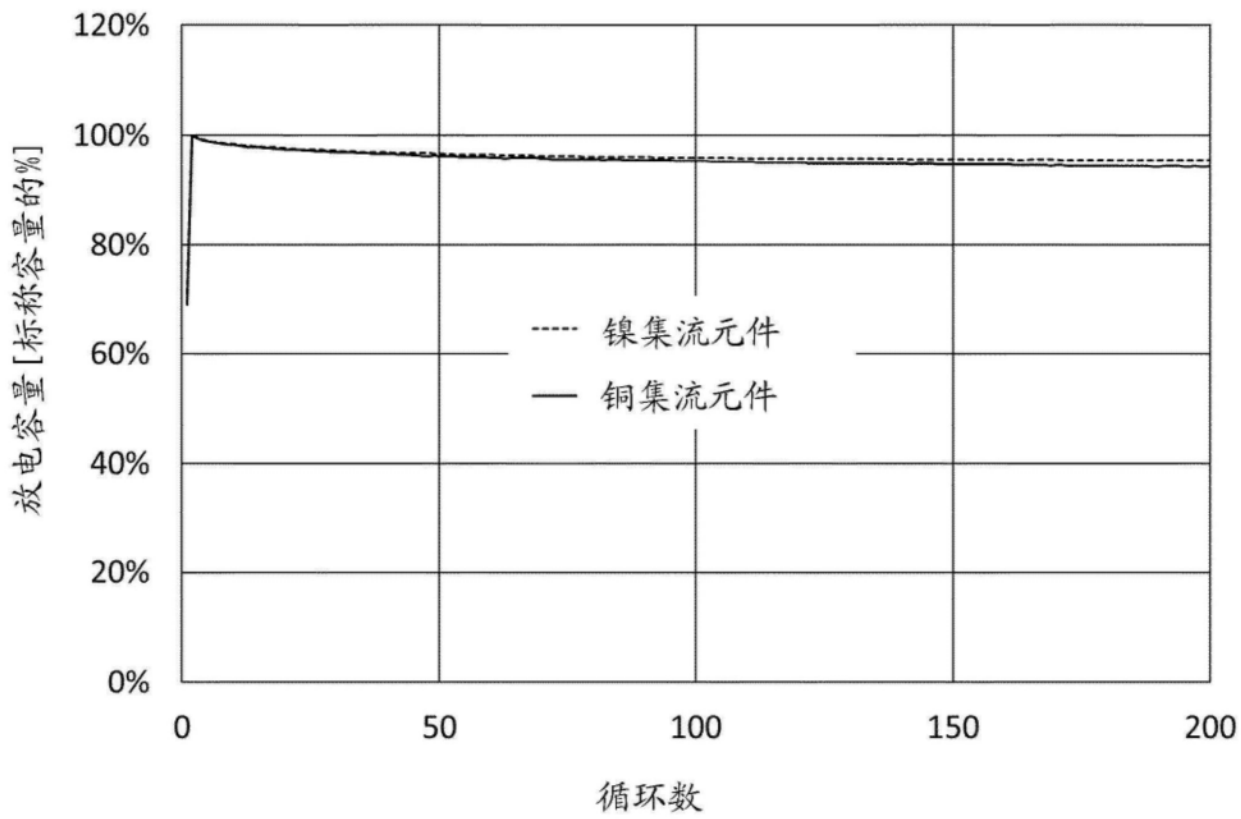


图9

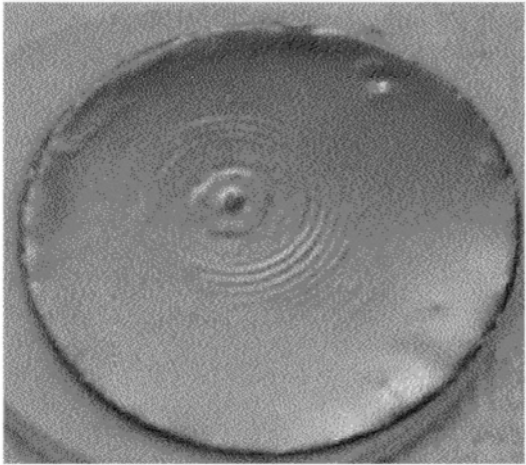


图10

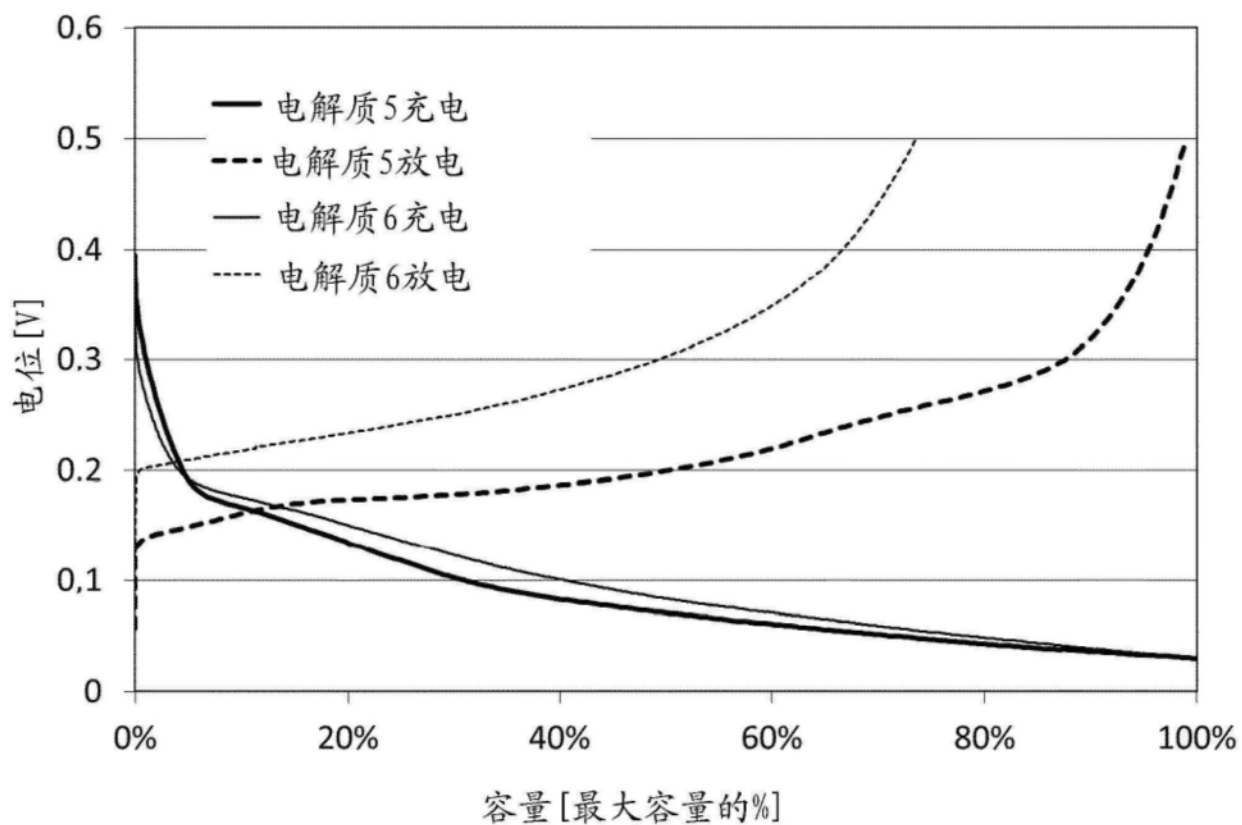


图11

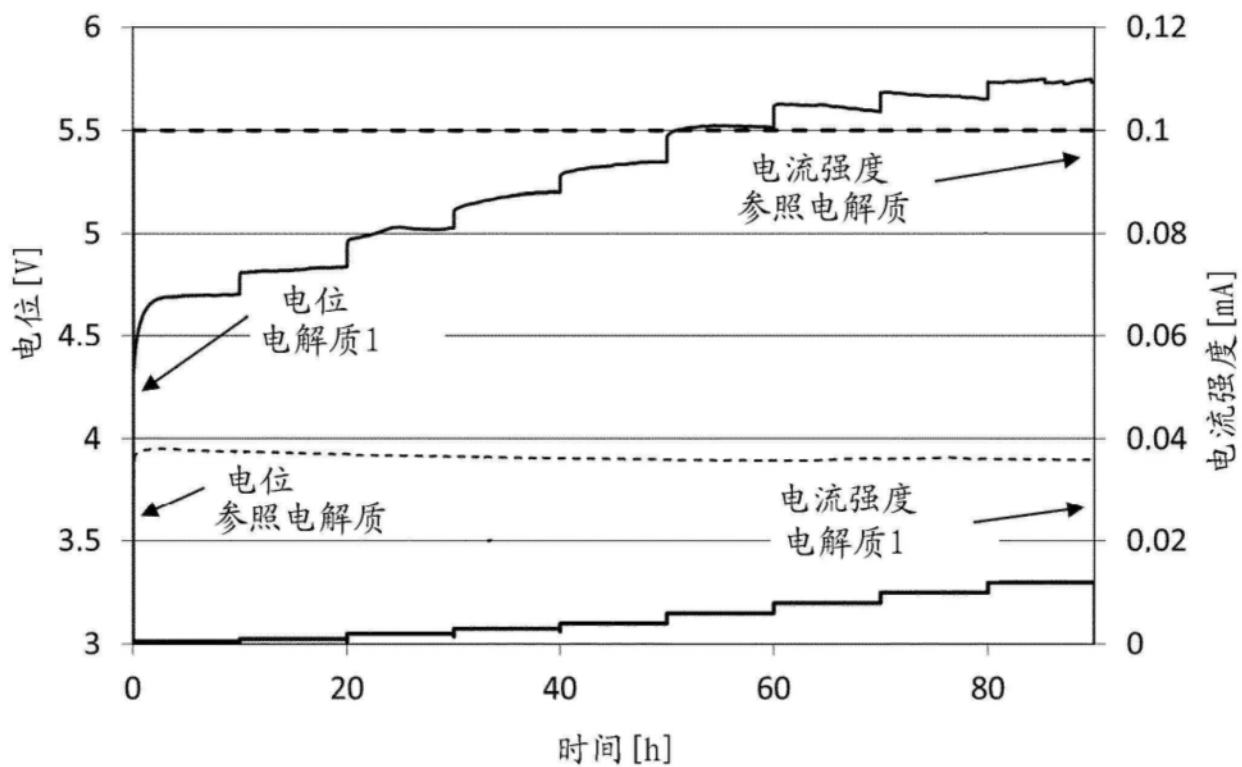


图12

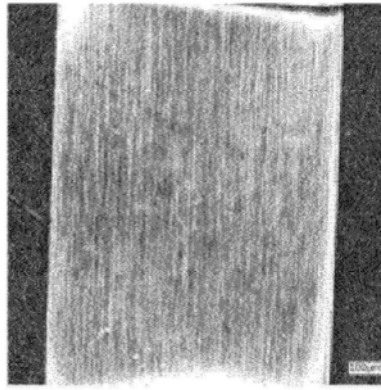


图13

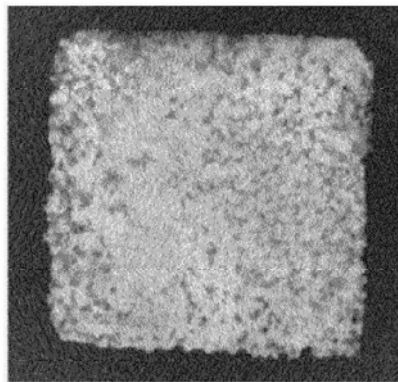


图14

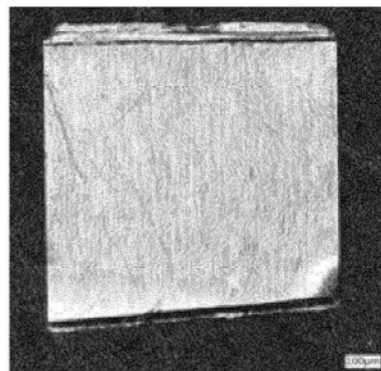


图15

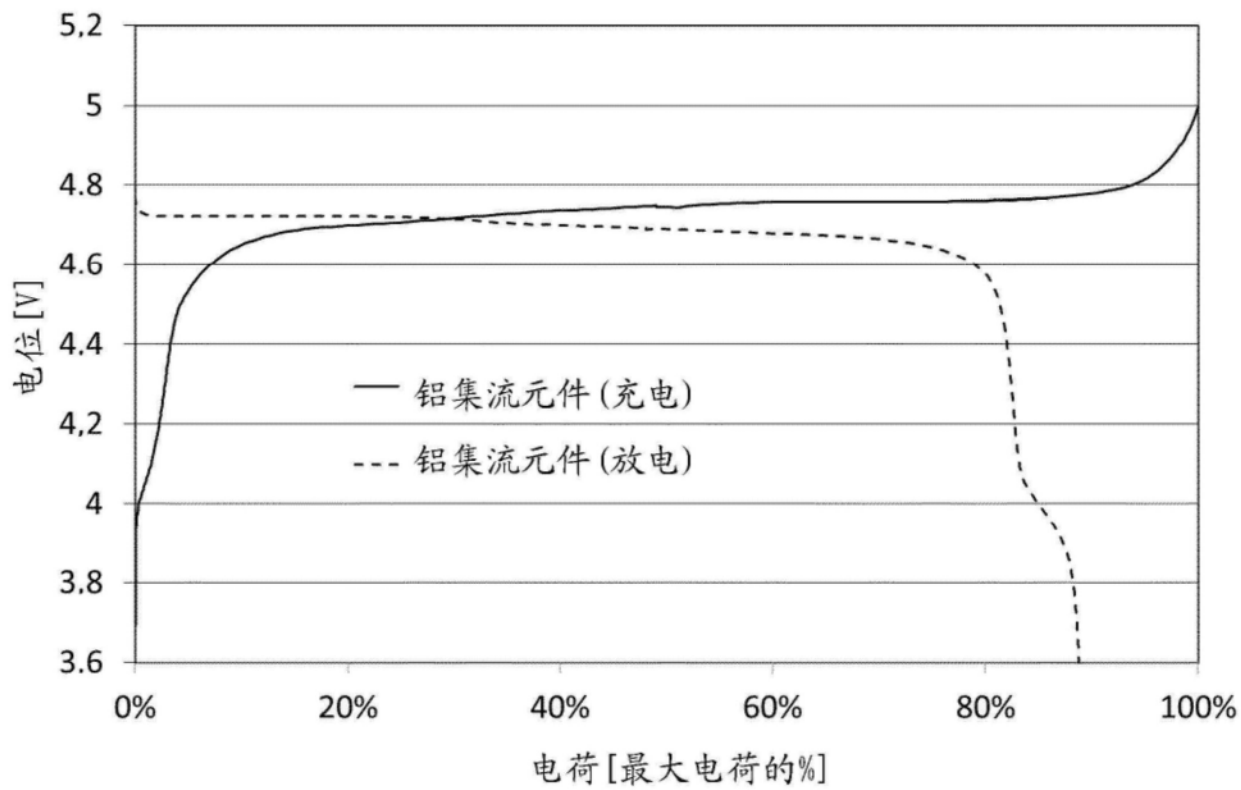


图16

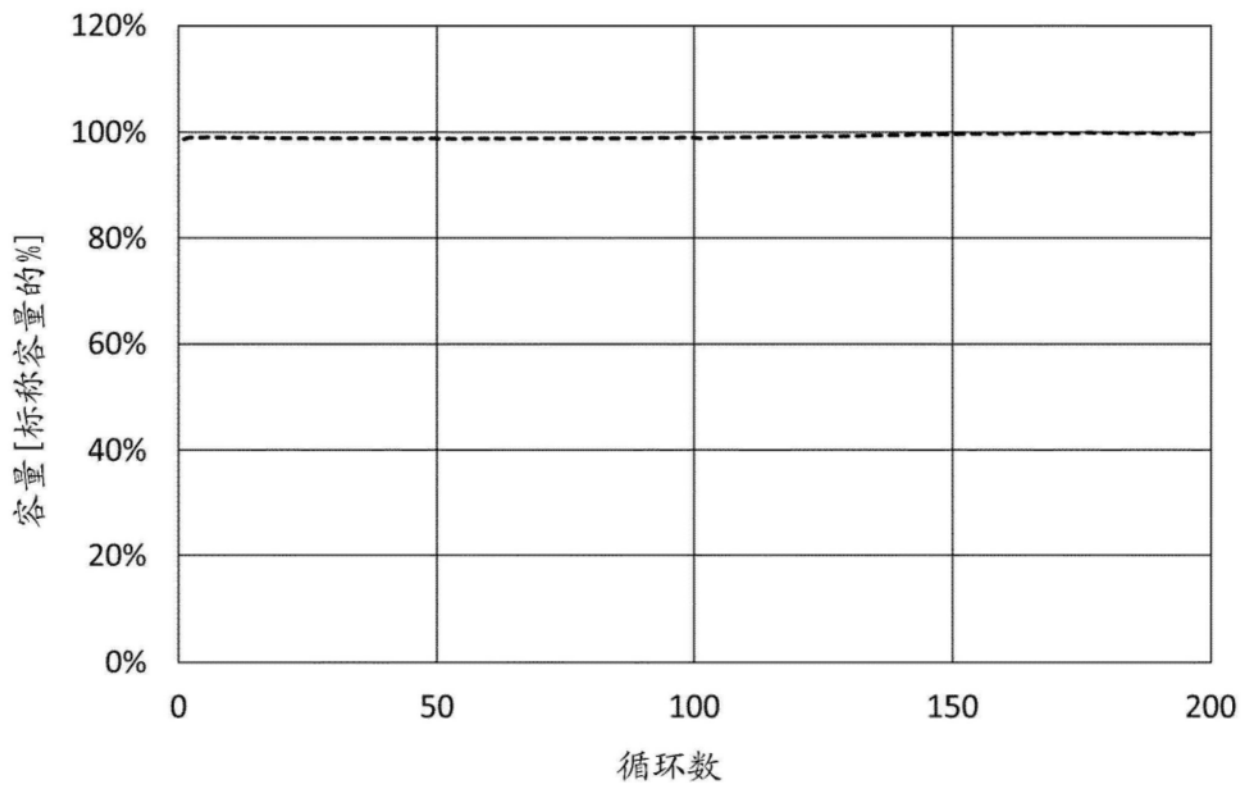


图17

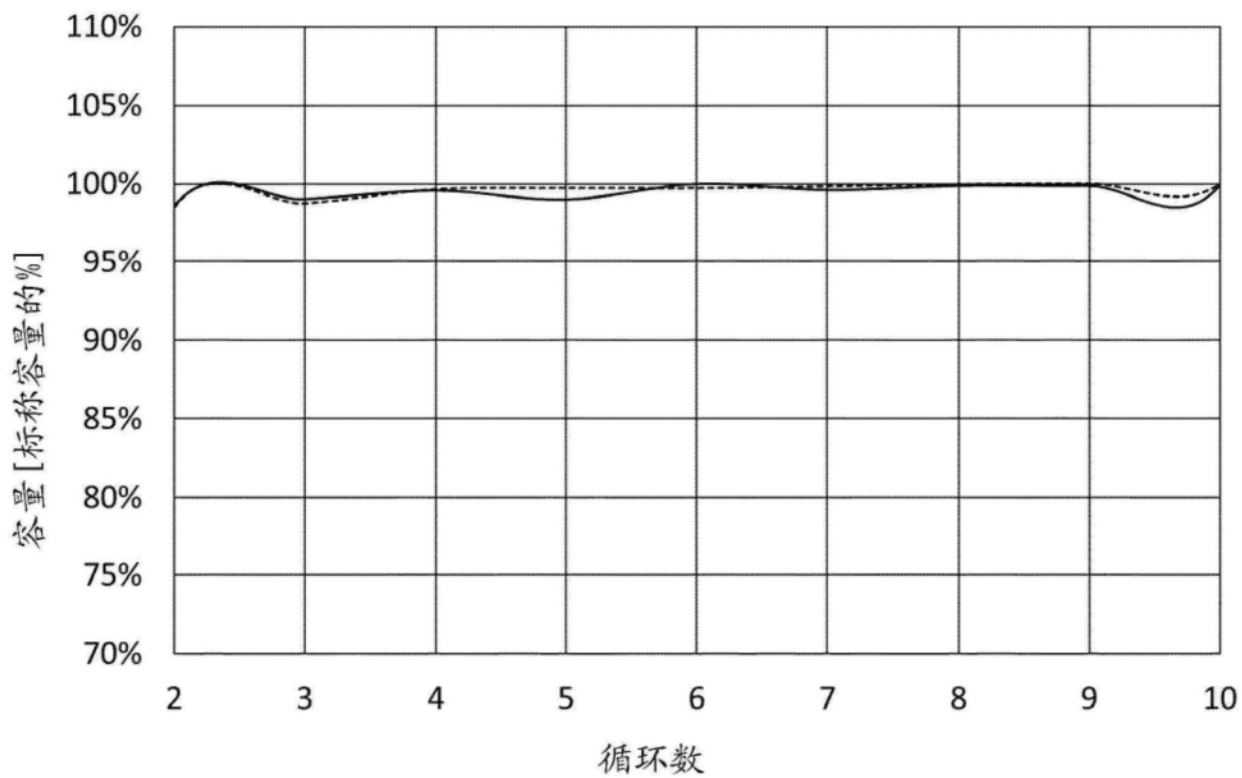


图18

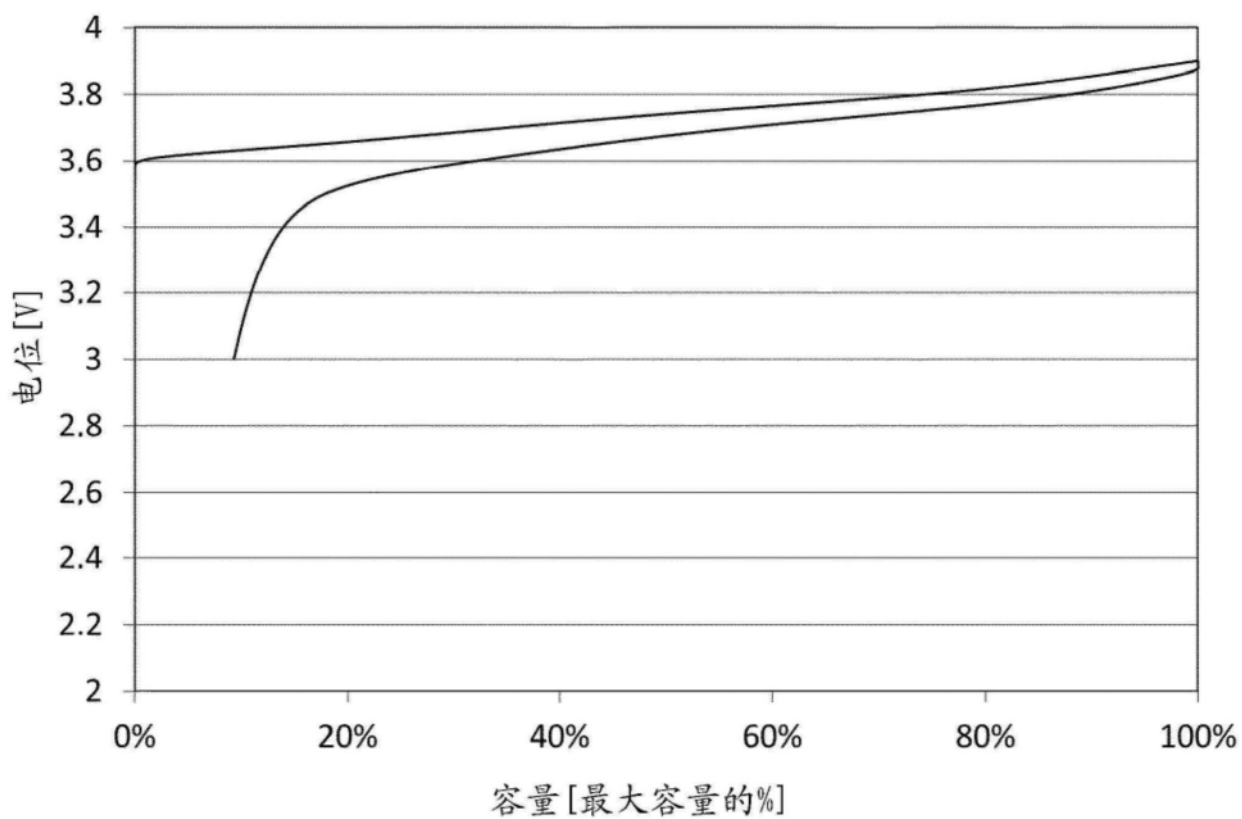


图19

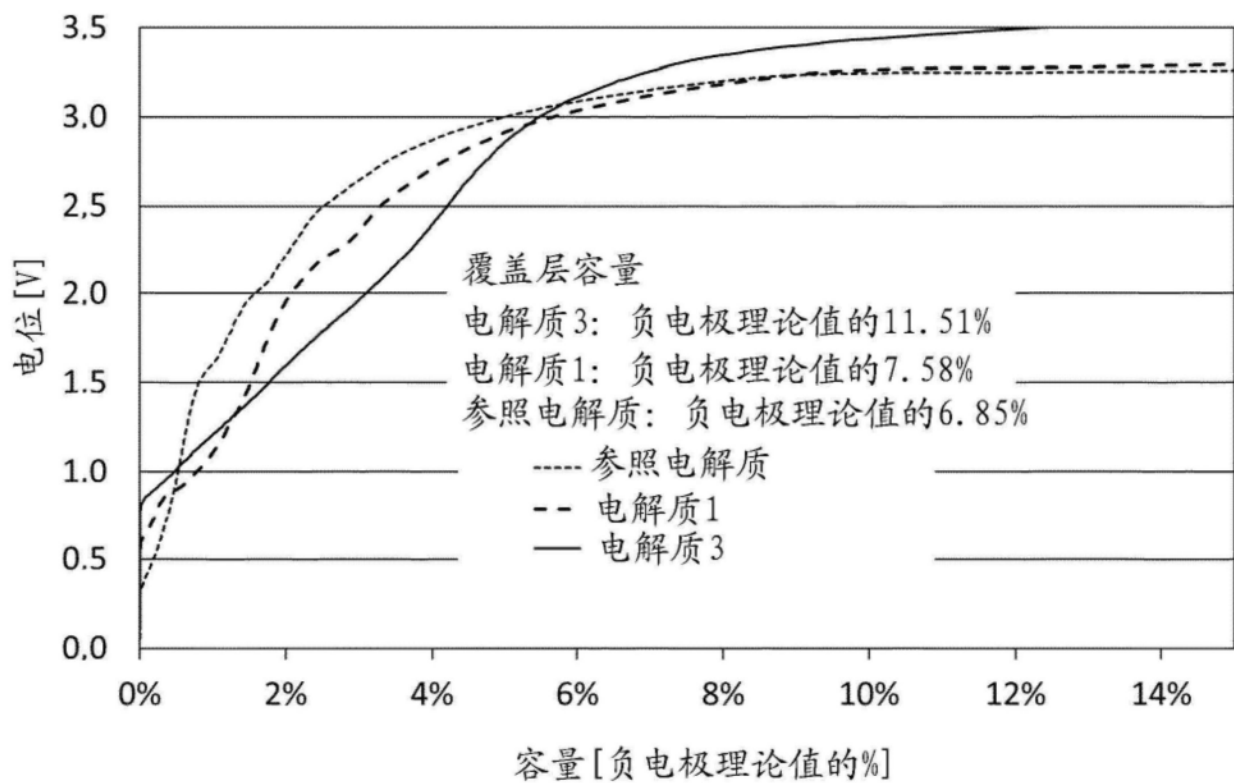


图20

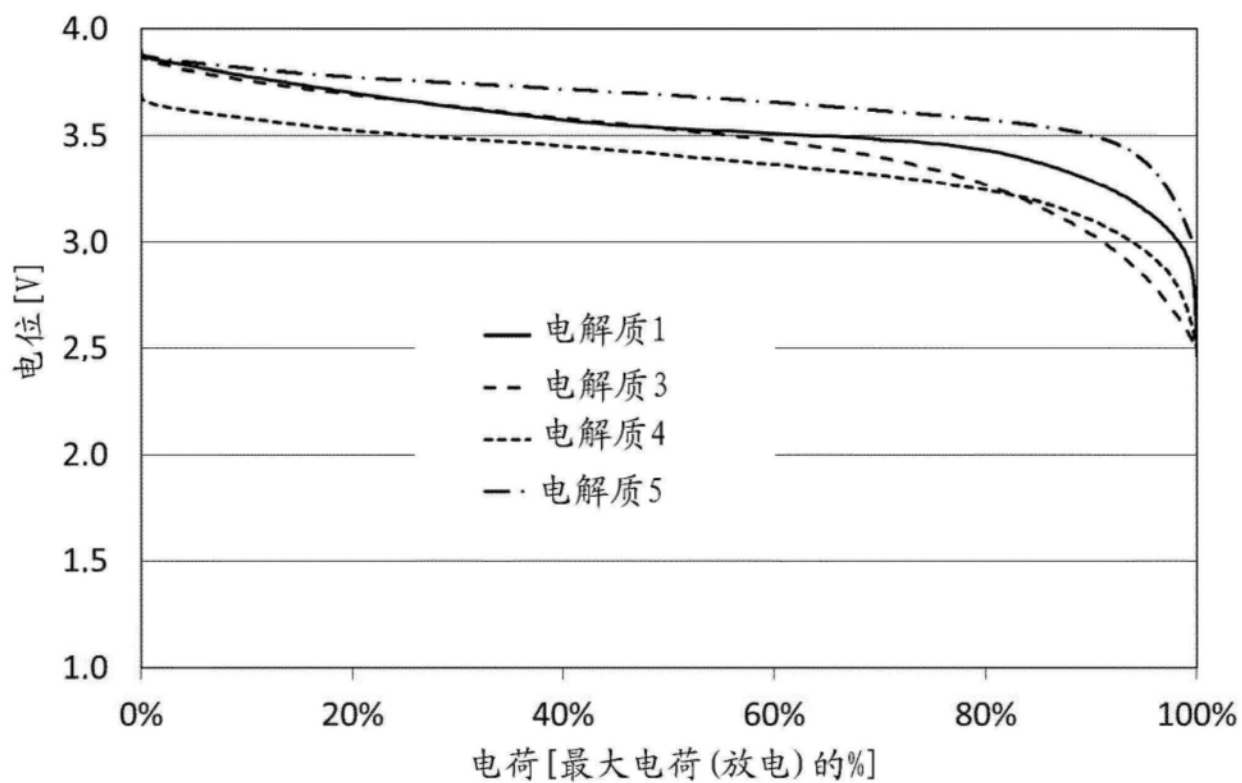


图21

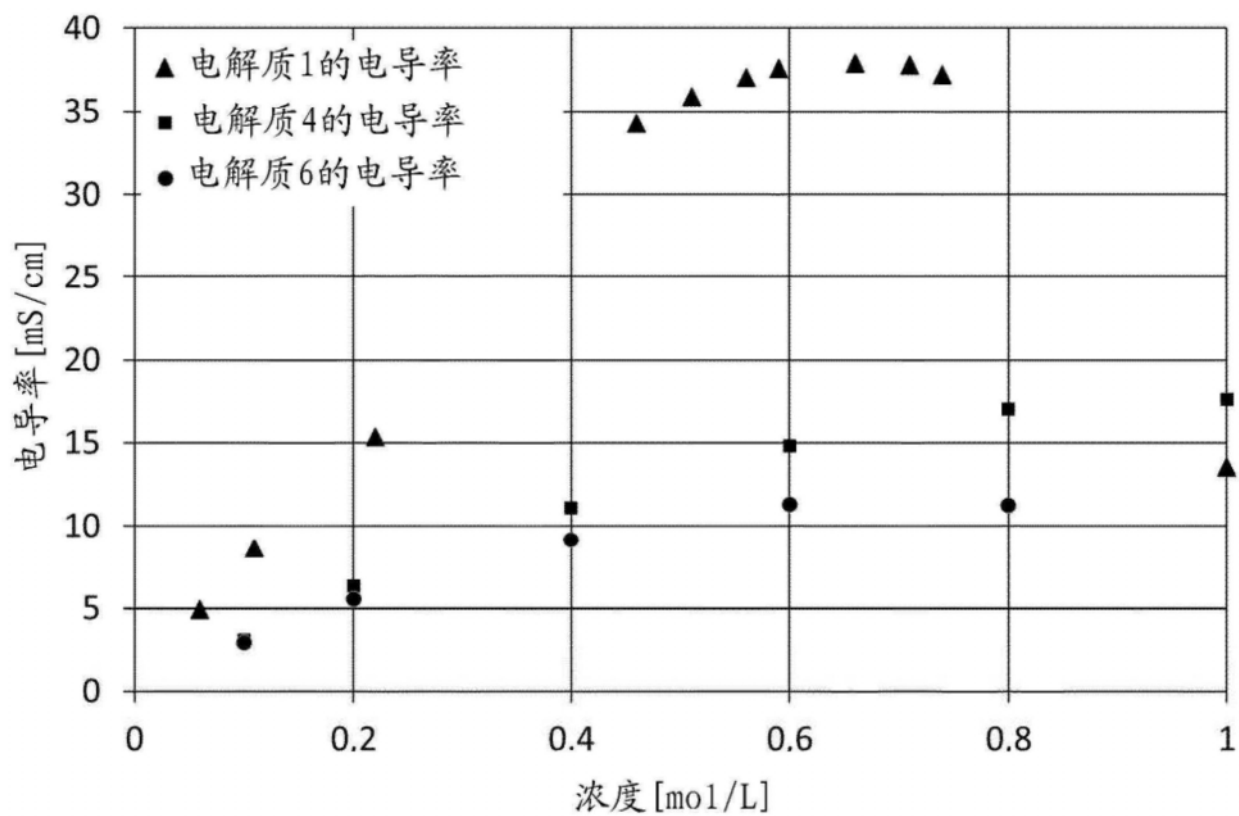


图22

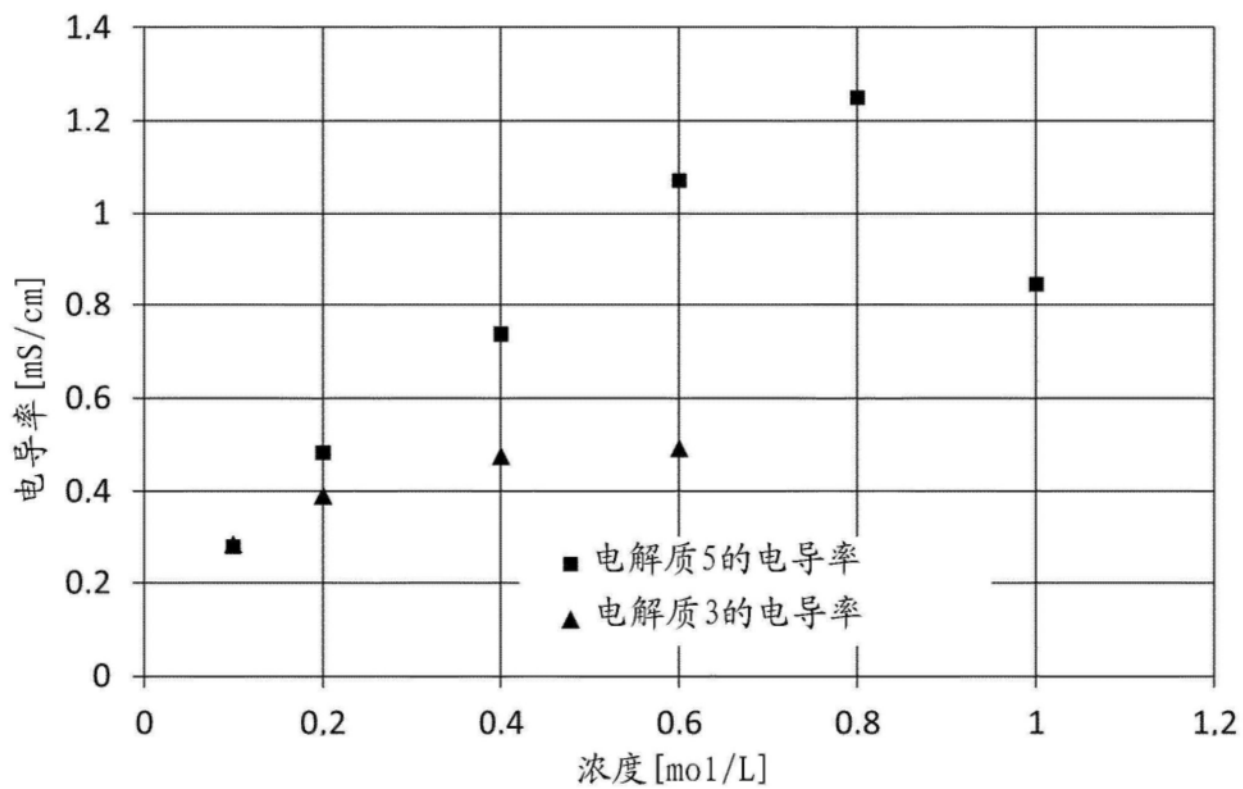


图23