



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 031 477 A1** 2008.09.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 031 477.0**

(22) Anmeldetag: **06.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **18.09.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 10/40** (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2007 011 839.4 12.03.2007

(74) Vertreter:

Leonhard Olgemöller Fricke, 80331 München

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(72) Erfinder:

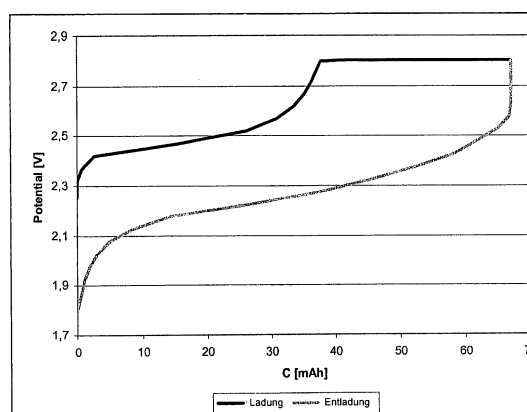
**Würsig, Andreas, Dr., 25524 Itzehoe, DE; Gulde,
Peter, Dr., 25524 Itzehoe, DE; Neumann, Gerold,
Dr., 25469 Halstenbek, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrolyte für elektrochemische Bauelemente**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Elektrolytmischung, gekennzeichnet dadurch, dass ein Leitsalz in einem Gemisch aus mindestens einem Lösemittel und mindestens einem Additiv gelöst wird, wobei ein oder mehrere Lösemittel verwendet werden, die nicht Ethylencarbonat umfassen, ein Leitsalz eingesetzt wird, das für die Anwendung in elektrochemischen Bauelementen mit Lithiumionenleitung geeignet ist, und dass jedes Additiv in einer Konzentration von höchstens 10 Volumenprozent vorhanden ist. Diese Elektrolytmischung eignet sich insbesondere zur Verwendung in einem elektrochemischen Bauelement, dessen negative Elektrode Lithiumtitanat und ein elektronenleitendes Material, z. B. Ruß, enthält. Dementsprechend betrifft die Erfindung weiterhin einen Schichtverbund, beispielsweise in einem Lithium-Akkumulator, mit einer Lithiumtitanat enthaltenden negativen Elektrodenfolie, einer positiven Elektrodenfolie, die für den Einsatz in Lithiumionen-Akkumulatoren geeignet ist, und einer Separator- oder Festkörperelektrolytschicht, der mit der erfindungsgemäßen Elektrolytmischung getränkt ist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Lösemitteln, gemischt mit verschiedenen Additiven, in elektrochemischen Bauelementen mit Lithium-Ionentransport, insbesondere in Lithium-Akkumulatoren mit Lithium-Titan-Oxid-Spinellen in der negativen Elektrode. Unter Lithium-Akkumulatoren wird hier verstanden, dass der Batteriekörper aus einer Sequenz einzelner Folien besteht, die jeweils die für die Verwendung in einer Batterie bzw. in einem Akkumulator erforderlichen elektrochemischen Eigenschaften haben (elektronenleitend und/oder ionenleitend sind) und in denen der Ladungstransport innerhalb der Zelle über Lithium-Ionen abläuft. Die ionische Leitfähigkeit wird vorzugsweise über die Tränkung der Folien mit einem in dem Lösemittel gelösten Leitsalz hergestellt. Insbesondere die Wahl des Lösemittels ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Stand der Technik:

[0002] Elektrochemische Bauelemente auf der Basis von Folientechnologien herzustellen, wird seit Beginn der siebziger Jahre praktiziert. Die Vorteile einer Herstellung in Folientechnologie liegen auf der Hand: Die Folientechnologie ist ein sehr wirtschaftliches Fertigungsverfahren, das ein hohes Maß an Formgebungsfreiheit bietet. Neben der Möglichkeit des Aufrollens lassen sich auch ohne großen Aufwand wechselnde andere Geometrien realisieren. Zudem gewährleistet diese Technologie eine sehr große Kontaktfläche zwischen den einzelnen Schichten unterschiedlicher Funktionalität wie z. B. zwischen Elektroden und Elektrolyt in Akkumulatoren im Bezug auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material. Daraus resultieren in dieser Anwendung besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften.

[0003] In der Patentliteratur sind eine Reihe von Verfahren zum Herstellen solcher Folien beschrieben worden. US 5.219.680 beschreibt beispielsweise die Zusammensetzung einer Kohlenstoff-/Polymer-Elektrode bestehend aus Kohlenstoffpartikeln, die in einer Polymermatrix gebunden sind. Um die ionische Leitfähigkeit in der Anodenfolie zwischen den Kohlenstoffpartikeln herzustellen, wird diese Anode mit einem Flüssigelektrolyten befüllt. Dieser wird in Poren bzw. im Polymer aufgenommen. Die Verwendung von Kohlenstoffen bzw. Graphiten in der negativen Elektrode von Lithium-Ionen- bzw. Lithium-Polymer-Akkumulatoren ist heute Stand der Technik. Dabei werden in der Regel in der positiven Elektrode Verbindungen wie LiCoO_2 oder LiMn_2O_4 eingesetzt. Diese Materialien werden in fertigungstechnisch vergleichbarer Weise wie in US 5.219.680 für die negative Elektrode beschrieben in Folien überführt. Für den Elektrolyten sind verschiedene Wege zur Herstellung beschrieben worden. So gibt es die Möglichkeit, Flüssigelektrolyte zu gelifizieren und sie so in Folien umzuarbeiten. Ein solcher Weg ist z. B. in US 5.009.970 beschrieben worden. Eine andere Vorgehensweise besteht darin, eine Folie mit feinporiger Schwammstruktur herzustellen und diese nach Fertigstellung des Folienverbundes durch Imprägnierung in einem Flüssigelektrolyt ionisch leitfähig zu machen. Dieses Verfahren ist in US 5.464.000 offen gelegt worden. Darüber hinaus beschreibt DE 198 39 217.6 die Möglichkeit, Feststoffionenleiter in eine Polymermatrix einzubinden und so eine Elektrolytfolie herzustellen.

[0004] In der Kombination der voranstehend genannten Elektrodenmaterialien werden Akkumulatoren erhalten, die entsprechend ihrer Position in der elektrochemischen Spannungsreihe Ruhespannungen von ca. 4 V und unter Belastung eine mittlere Spannung von ca. 3,65 V bereitstellen. Sie besitzen eine hohe Energiedichte im Vergleich zu Blei-, Nickelcadmium- bzw. Nickelmetallhydridakkumulatoren und kommen deshalb in vielfältigen Anwendungen insbesondere bei portablen elektronischen Systemen zum Einsatz. Die bereitgestellte Spannung passt zudem recht genau zu den Betriebsspannungsanforderungen moderner mikroelektronischer Schaltkreise, wie sie z. B. Mobiltelefonen eingebaut werden.

[0005] Die Verwendung von Kohlenstoffen bzw. Graphiten in der negativen Elektrode von Lithium-Ionen-/Lithium-Polymer-Akkumulatoren bringt jedoch drei materialbedingte Nachteile mit sich.

(1) Kohlenstoffe/Graphite erfahren während der Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen eine erhebliche Volumenänderung, die in der Größenordnung von einigen Prozent liegt. Diese permanente Expansion und Kontraktion im Betrieb des Akkumulators führt zum Verlust der Kontakte zwischen den Kohlenstoffpartikeln innerhalb der Anode, so dass eine zunehmende Zahl von Kohlenstoffpartikeln nicht mehr zur Speicherung von Lithiumionen beitragen kann, da sie den Kontakt zur Matrix verlieren. Darüber hinaus verschlechtert sich der Kontakt zum Ableitgitter. Diese Effekte wirken sich nach außen in Form einer abnehmenden Kapazität sowie in einer Erhöhung des Innenwiderstandes aus.

(2) Insbesondere bei der Erstaufladung eines Lithiumakkumulators, die auch als Formierung bezeichnet wird, mit kohlenstoffbasierter Anode und unter Einbeziehung eines Flüssigelektrolyten baut sich an der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel eine Deckschicht aus, die in der Fachliteratur mit der Bezeichnung Solid Electrolyte Interface (SEI) belegt ist. Diese bildet sich aus einer chemischen Zersetzung der Lösemittel un-

ter Einbeziehung von Lithiumionen. Bei einer ungünstigen Wahl von Lösemitteln wächst diese Deckschicht mit jedem Lade-/Entladezyklus weiter und behindert die Wanderung der Lithiumionen bei der Ein- und Auslagerung aus den Kohlenstoffpartikeln. Darüber hinaus kann die Volumenänderung im Kohlenstoff beim Ein- und Ausbau von Lithiumionen zu einem Aufreißen der Deckschicht führen mit der Folge, dass die Deckschicht kontinuierlich weiter wächst. Neben dem nicht zu vermeidenden Verlust an Lithium zumindest bei der Formierung können eine Erhöhung des Innenwiderstandes (Durchtrittswiderstand in den Deckschichten) und bei Weiterwachsen der Deckschichten kontinuierlich Kapazitätsverluste auftreten. Alle Effekte, die zu Kapazitätsverlusten in der Batterie führen, werden unter dem Oberbegriff „Fading“ zusammengefasst. Dabei findet man heute in guten kommerziell erhältlichen Lithiumionen- oder Lithiumpolymerakkumulatoren, dass nach 500 Lade-/Entladezyklen noch 80% der Kapazität nach dem Formierschritt vorhanden ist. Beim Formieren sind Kapazitätsverluste zwischen 5% und 10% der theoretisch zu erwartenden Kapazität üblich. Hierfür ist nach heutigem Erkenntnisstand in erster Linie der Kohlenstoff in der Anode verantwortlich.

(3) Kohlenstoffbasierte Elektroden bergen ein Sicherheitsrisiko in sich, da es aufgrund der Potentialverhältnisse gegenüber metallischem Lithium sehr schnell zur Abscheidung von fein verteiltem, metallischem Lithium kommen kann, z. B. bei Überladung.

[0006] Auch die standardmäßig in Lithiumionen-Batterien verwendeten Elektrolyte auf Basis von Ethylencarbonat (EC) sind mit einigen Nachteilen verbunden. Denn da dieses organische Lösungsmittel bereits knapp oberhalb von Raumtemperatur in einen festen Aggregatzustand übergeht und auch schon bei darunter liegenden Temperaturen eine hohe Viskosität und damit niedrige Ionenleitfähigkeit aufweist, muss es mit einem Viskositätsniedriger gemischt werden. Dazu wird häufig Dimethylcarbonat (DMC) eingesetzt. Diese Kombination ist aber nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich (ca. -10° bis ca. $+60^{\circ}\text{C}$) verwendbar. Tabelle 1 stellt die Schmelz- bzw. Siedetemperaturen verschiedener Lösemittel gegenüber. Hervorzuheben ist der deutlich erweiterte Temperaturbereich von Gamma-Butyrolacton (GBL) bzw. Propylencarbonat (PC) gegenüber den Lösemitteln, die heute standardmäßig in Lithium-Akkumulatoren zum Einsatz kommen.

Lösungsmittel	Fp [$^{\circ}\text{C}$]	Kp [$^{\circ}\text{C}$]
Ethylencarbonat EC	39	248
Propylencarbonat PC	-49	240
Dimethylcarbonat DMC	3	90
Ethylmethylcarbonat EMC	-55	108
Diethylcarbonat DEC	-43	127
Gamma-Butyrolacton GBL	-43	203

Tabelle 1

[0007] In der Kombination von Kohlenstoffen als aktivem negativem Elektrodenmaterial mit Standardelektrolyten ist die für eine dauerhafte Zykelstabilität unter gängigen Betriebsbedingungen notwendige robuste SEI mit reinem GBL bzw. PC allerdings nicht gewährleistet.

[0008] In Anwendungen mit besonderen Anforderungen, insbesondere bezüglich Hoch- und Tieftemperaturfestigkeit, wird man deshalb vorzugsweise ein Alternativmaterial zur Kombination Kohlenstoff/Graphit mit EC-basierten Elektrolyten einsetzen.

[0009] Im US-Patent 6,929,885 B2 wird über die Probleme verschiedener Lösungsmittel-Zusammensetzungen in Lithium-Sekundärbatterien mit Kohlenstoff als negativer Elektrode und einem Lithiumoxid oder -mischoxid als positiver Elektrode berichtet. γ -Butyrolacton (GBL) als Lösemittel führe zwar zu guten Lade-Entlade-Charakteristiken; die Zykeleigenschaften seien jedoch nicht zufriedenstellend. Wenn zusätzlich Ethylencarbonat (EC) und Vinylencarbonat (VC) zugesetzt werden, seien die Zykeleigenschaften gut; es werde jedoch Gasbildung bei höheren Temperaturen beobachtet. Verbesserte Eigenschaften erhalte man allerdings, wenn eine Mischung aus EC und GBL als Hauptkomponente mit VC und Vinylethylencarbonat eingesetzt werden.

[0010] Aufgrund einer relativ starken und andauernden reduktiven Degradation von GBL bei Potentialen, wie sie in graphitbasierten Lithiumakkumulatoren typischerweise erreicht werden, ist jedoch ein stabiles Zyklisieren in solchen Batterien unter Verwendung von GBL als Hauptkomponente nicht möglich. Im Allgemeinen kann ein starkes Fading der Entladekapazität beobachtet werden.

[0011] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Batterie- bzw. Akkumulatorsystem bereitzustellen, dessen Elektroden- und Elektrolytmaterialien so aufeinander eingestellt sind, dass die vorgenannten Nachteile vermieden werden.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Wahl von spezifisch aufeinander abgestimmten Materialien für die negative Elektrode und das Elektrolyt-Lösemittel.

[0013] Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, dass es – unter der Voraussetzung der Wahl geeigneter Lösemittel – günstig ist, als Anodenmaterial Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) einzusetzen. Zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit wird diesem Anodenmaterial ein Elektronenleiter beigegeben, beispielsweise ein (Leitfähigkeits-)Ruß. Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als negatives Elektrodenmaterial bietet gegenüber Graphit einige entscheidende Vorteile. Es weist eine Spannung gegenüber positiven Elektroden mit LiCoO_2 oder LiMn_2O_4 von 2,3 V auf, hat allerdings mit ca. 160 Ah/kg eine geringere Energiedichte als kohlenstoffbasierte negative Elektroden. Es vermeidet jedoch weitestgehend deren o. g. Nachteile. Die Volumenexpansion bzw. -kontraktion beim Be- bzw. Entladen liegt unter 1% und ist damit vernachlässigbar. Eine kurze Darstellung der Eigenschaften der Lithiumtitanate findet sich in J. O. Besenhard (Ed.), „Handbook of Battery Materials“, Wiley-VCH, 1999, S. 316–317.

[0014] Auch die Neigung zur Bildung von Deckschichten sowie die Gefahr der metallischen Lithiumabscheidung ist deutlich geringer, denn das Lithiumeinlagerungspotential des Lithiumtitanates ist deutlich positiver im Vergleich zu graphit-/kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien. Die reduzierte Ruhespannung in Zellen mit Lithiumtitanat in der negativen Elektrode trägt zudem in vorteilhafter Weise den Ansprüchen vieler elektronischer Systeme Rechnung, die entweder jetzt schon oder zukünftig bei geringeren Spannungen betrieben werden sollen und in denen bei zu hohen Betriebsspannungen die Spannung unter Leistungsverlust heruntertransformiert werden müsste.

[0015] Lithiumtitanat wird im US-Patent 5,766,796 als Material für eine angeblich deckschichtfreie Anode vorgeschlagen. Als elektronenleitender Zusatz wird Acetylenruß eingesetzt. Die Anode wird mit LiM_nO_4 oder dergleichen als Kathode und einem Elektrolyten aus EC und Propylencarbonat (PC), in dem ein Lithiumsalz wie LiPF_6 gelöst ist, kombiniert.

[0016] Ob ein Akkumulator aus den vorgenannten Materialien tatsächlich deckschichtfrei ist, darf bezweifelt werden. Der Anstieg des Widerstands von 3 Ω auf 3,2 Ω nach 150 Zyklen ist jedenfalls kein Beweis hierfür. Denn es gibt durchaus relativ gut ionenleitende Deckschichten; es ist außerordentlich schwierig, diese aufzuspüren oder gar zu analysieren. Unabhängig davon ist jedoch die Verwendung von EC, jedenfalls in größeren Anteilen, als Lösemittel für den Elektrolyten aus den vorgenannten Gründen ungeeignet.

[0017] Erfindungsgemäß – und völlig überraschend – wurde festgestellt, dass andere, in Kombination mit anderen Anodenmaterialien bereits früher eingesetzte Lösungsmittel dann zu einem ausgezeichneten Zyklusverhalten bei sehr guter Temperaturstabilität führen, wenn ein Lösemittelgemisch eingesetzt wird, in welchem mindestens ein Lösemittel-Bestandteil in einem Anteil von höchstens 10 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des fertiggestellten Elektrolyten, vorhanden ist. Dieses Lösemittel wird nachstehend zur Unterscheidung als Additiv bezeichnet. Vorzugsweise ist ein oder sind mehrere solcher Additive in Mengen von jeweils maximal 5 Vol.-% vorhanden, noch stärker bevorzugt von maximal 2 Vol.-% und am stärksten bevorzugt von maximal 1 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Volumen des fertigen Elektrolyten. Die Gesamtmenge der Additive sollte 15 Vol.-% vorzugsweise 10 Vol.-%, stärker bevorzugt 5 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt 2 Vol.-% nicht übersteigen. In der Regel ist ein Additiv ausreichend; gegebenenfalls können aber auch zwei oder sogar noch mehr Additive zugesetzt werden. Die Hauptkomponente(n) des Lösemittels ist/sind dabei nicht kritisch oder beschränkt, mit Ausnahme der Tatsache, dass Ethylencarbonat nicht eingesetzt werden soll. Alle sonstigen Carbonate und insbesondere cyclische Carbonate wie PC oder symmetrische oder asymmetrische, ggf. disubstituierte Carbonate wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) können eingesetzt werden, des Weiteren andere Lösemittel wie Lactone, d. h. cyclische Ester, darunter insbesondere γ -Butyrolacton, und sogenannte ionische Flüssigkeiten, d. h. Salze, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Bei der Hauptkomponente kann es sich um nur ein Lösemittel handeln, beispielsweise (und bevorzugt) GBL. Es lassen sich aber auch 2 oder sogar 3 oder noch mehr Lösemittel miteinander mischen, z. B. GBL und PC oder GBL und DMC und DEC, oder PC und EMC. In diesen Mischungen sind die Komponenten in gleichen (Gewichts-)Anteilen oder in einem beliebigen Verhältnis enthalten, mit der Maßgabe, dass der Anteil keines der Lösemittel den Kriterien für das Additiv entspricht.

[0018] Bei Verwendung von Gamma-Butyrolacton als Lösemittel ist die gegenüber Graphit deutlich positivere

Lithiumeinlagerungsspannung bei Lithiumtitanat von entscheidendem Vorteil. Dies verhindert von vorn herein eine ausgeprägte Elektrolytzersetzung. Durch die Zugabe mindestens eines Additivs zum GBL konnte überraschenderweise jedoch eine weitere Verbesserung des Zykelverhaltens erreicht werden, obwohl zunächst keine Deckschichtbildung auf der Oberfläche des negativen Elektrodenmaterials erwartet wurde. Gleiches gilt bei der Verwendung anderer Lösemittel als GBL. Dadurch wird ein hochstabiles Lade-/Entladeverhalten auch bei hohen Zyklenzahlen sichergestellt.

[0019] Als Additive kommen vor allem folgende Verbindungen in Frage: Vinylencarbonat, Ethylensulfit, Acrylonitril, Vinylethylencarbonat. Aber auch andere gängige Lösemittel könnten eingesetzt werden, darunter auch EC, das als Lösemittel-Hauptkomponente erfindungsgemäß nicht in Betracht kommt (wenn EC in geringen Mengen eingesetzt wird, werden dessen negative Eigenschaften durch entsprechende positive Eigenschaften der eingesetzten Lösemittel mehr als kompensiert). Besondere Vorteile bietet die unkomplizierte Zumischung von flammhemmenden Lösungsmittel bzw. Additiven wie beispielsweise fluorierten organischen Carbonaten. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Zumischung von Additiven zur Verhinderung einer Überladung, die nach einem so genannten „Shuttle“-Mechanismus arbeiten. Dies sind Verbindungen, die durch Redox-Reaktionen in der Lage sind, Elektronen zwischen Anode und Kathode zu transportieren.

[0020] Beispiele sind: 2,4-Difluoroanisol, Biphenyl, 3-Chlorothiophen oder Furan.

[0021] Eine weitere Verbesserung der Zyklenstabilität konnte durch die Ersetzung des standardmäßig in Lithiumionen-Batterien als Leitsalz verwendeten LiPF_6 durch LiBF_4 erreicht werden. Weitere einsetzbare Leitsalze sind LiClO_4 , Lithium[bis(oxalato)borat] („LIBOB“) oder Lithiumtrifluormethansulfonat. Ein besonderer Vorteil der Verwendung einer Kombination von GBL mit LiBF_4 ist die Wirtschaftlichkeit dieser Elektrolyten. GBL ist leicht zu synthetisieren und wird in der chemischen Industrie bereits seit längerem als Lösemittel eingesetzt. Auch das Leitsalz ist deutlich kostengünstiger als das bisher meist verwendete LiPF_6 .

[0022] Eine besondere Herausforderung stellt die Verarbeitung von Lithiumtitanat in Folienbatterien dar. Lithiumtitanat ist sowohl ein elektronischer Isolator als auch ein schlechter Innenleiter. Die Einbettung in die Polymermatrix muss deshalb über die Matrix die erforderlichen Leitfähigkeiten gewährleisten. Die elektronische Leitfähigkeit kann durch die Zugabe von Leitfähigkeitsrußen erreicht werden. Die ionische Leitfähigkeit der Matrix kann auf zwei Wegen hergestellt werden: (1) Die Herstellung der Folie erfolgt unter Einstellung eines hohen Grades an Mikroporen, die sich anschließend durch Imprägnieren in einem in einem Lösemittel gelösten Lithiumsalz vollsaugen und so die Ionenleitfähigkeit herstellen. (2) Ein geeignetes Bindemittel wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) entwickelt nach der Imprägnierung mit einer geeigneten Lösung eines Lithiumsalzes eine ausreichende Ionenleitfähigkeit. Eine Kombination aus den Möglichkeiten (1) und (2) kann ebenfalls zielführend sein.

[0023] Damit ist die Zusammensetzung einer Paste als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Folien für die negative Elektrode in Lithiumakkumulatoren mit Lithiumtitanat als Interkalationsmaterial grundsätzlich wie folgt zu wählen: Lithiumtitanat, Leitfähigkeitsruß, Polymerbinder. Diese Materialien werden mit einem geeigneten Lösemittel wie z. B. Aceton vermischt. Damit entsteht eine Paste, die sehr sorgfältig verrührt werden muss, um eine hochgradig gleichmäßige Verteilung der Komponenten zu erreichen, ohne dass Sedimentation oder Schlierenbildung eintritt. Nach dem Rühren und Ausstreichen der Pasten auf eine Unterlage oder in ein Trägergewebe und dem Abtrocknen des Lösemittels wird eine selbsttragende Folie erhalten, die mit den Folien für Gegenelektrode und Elektrolyt zu einer Folienbatterie weiterverarbeitet werden kann.

[0024] Materialien für die positive Elektrode sind dem Fachmann bekannt, als Beispiele seien genannt: LiF , Li_xNiVO_4 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, V_2O_5 , $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$, LiFePO_4 .

[0025] Als Materialien für die Ableitelektroden kommen für die positive Elektrode in Frage: Al, Cu, Pt, Au, C. Für die negative Elektrode eignen sich z. B. Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni.

[0026] In der Regel müssen Lithium-Polymer-Akkumulatoren durch die Einbindung des elektrochemisch aktiven Materials in eine ionisch nicht leitende Polymermatrix (die einen Separator zwischen den Elektroden bildet, ggf. aber auch in den Elektrodenfolien vorhanden ist) mittels Imprägnierung in einer Flüssigelektrolytmischung bestehend aus einem oder mehreren Lösemitteln und einem Lithiumsalz aktiviert werden. Diese Flüssigkeit bestimmt entscheidend den Aufbau der Deckschichten auf dem Anodenmaterial. Graphit weist eine Lithiumaktivität nahe 1 bei einer Spannung um 0 V gegen Lithium auf, während Lithiumtitanat bei einer Spannung von ca. 1,5 V gegen Lithium eine nur geringe Lithiumaktivität hat. Dieses hat wie bereits beschrieben zur Folge, dass der Aufbau von Deckschichten, die sich wie ein Festelektrolyt verhalten müssen, unterschiedlich

sein werden. Damit ist die Ausgangssituation für die Wahl der Elektrolytmischungen für Titanatzellen eine völlig andere als die für die Wahl in Graphit-/kohlenstoffbasierten Systemen. In Graphitbasierten Systemen ist Ethylencarbonat trotz seiner Nachteile hinsichtlich des brauchbaren Temperaturbereichs ein unverzichtbarer Bestandteil der Aktivierungslösung, da es für die Stabilisierung des SEI auf dem Graphit erforderlich ist. In GBL gelöstes LiBF_4 ist ein Beispiel für eine wesentlich einfachere Mischung zur Anwendung in Lithiumtitanat-basierten Akkumulatoren. Ein weiterer beträchtlicher Vorteil, der sich daraus ergibt, ist das sich ergebende gute Tief- und Hochtemperaturverhalten.

[0027] Die geringe Empfindlichkeit Lithiumtitanat-basierter Zellen gegenüber leichter Überladung gestattet eine deutlich einfachere Hintereinanderschaltung mehrerer Zellen zur Erzielung erhöhter Spannungen als 2,3 V. Fertigungsbedingte Schwankungen in der Kapazität bei der Herstellung der Einzelzellen erfordern bei Graphitbasierten Zellen aus Sicherheitsgründen beim Beladen eine Einzellenüberwachung. Diese Empfindlichkeit ist bei Lithiumtitanat-basierten Zellen nicht vorhanden, so dass eine aufwändige Einzelzellen-Überwachung entfallen kann, es reicht gegebenenfalls eine einfache Zenerdiode.

Beispiele

[0028] Es wurden Zellen mit Lithiumtitanat in der negativen Elektrode sowie mit Gamma-Butyrolacton basierendem Elektrolyten hergestellt und auf Zykkelverhalten, Ladefaktor, Kapazitätsverlust beim Formieren hin getestet.

1. Positive Elektrode

[0029] Zur Herstellung wurden PVDF als Binder (Kynar LBG 2) in Aceton gelöst. In diese Lösung wurde dann Lithiumkobaltoxid-Pulver, Graphit und Acetylenruß beigegeben und das Ganze mit einem Rührwerk innig vermischt und zu einer viskosen, gleichmäßigen Paste verarbeitet. Diese Paste wurde anschließend mit einem Rakel auf einer Glasplatte gezogen und das Lösemittel abgedampft. Die so gefertigte Folie hatte eine Dicke von ca. 0,1 mm.

2. Negative Elektrode

[0030] Es wurde der gleiche Binder PVDF (Kynar LBG 2) in Aceton gelöst. Danach wurden $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Graphit und Acetylenruß zugegeben und dann innig miteinander vermischt. Diese Paste wurde anschließend mit einem Rakel auf einer Glasplatte gezogen und das Lösemittel abgedampft. Die so gefertigte Folie hatte eine Dicke von ca. 0,1 mm.

3. Separator (Festkörperionenleiter)

[0031] Für die Separatorlage wurden 75 Gew.% $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver innig mit in Aceton gelöstem PVDF (25 Gew.%) vermischt und zu einer Folie ausgezogen, mit einer Dicke von ca. 50 μm .

4. Elektrolyt (Vergleichsbeispiel)

[0032] Als Referenz wurde eine Standardelektrolytmischung LP30 (1 M LiPF_6 in EC/DMC) in Testzellen eingesetzt.

5. Elektrolyt

[0033] Es wurde eine 1 M Lösung des Leitsalzes LiPF_6 in Gamma-Butyrolacton hergestellt.

6. Elektrolyt

[0034] In einer weiteren Variante wurde das LiPF_6 ersetzt durch LiBF_4 , welches ebenfalls als 1 M Lösung in GBL hergestellt wurde.

7. Elektrolyt mit Additiv

[0035] Zu der in Beispiel 6 genannten Elektrolytmischung wurde nun ein Additiv zugegeben, hier 1 Volumenprozent Vinylencarbonat (VC).

8. Aktivierung

[0036] Laminierte Folienkörper wurden jeweils mit Elektrolyten gemäß der Beispiele 4 bis 7 imprägniert. Anschließend wurden die Zellen in einer kunststoffbeschichteten Aluminiumfolie eingeschweißt und mehrere Stunden bei Temperaturen von 60°C getempert.

[0037] Es wurden Zellen in diesen Technologievarianten mit identischen Elektroden bzw. Separator gemäß den Beispielen 1 bis 3 gebaut. Diese wurden dann mit Elektrolytmischungen gemäß den Beispielen 4 bis 7 getränkt und im Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften hin verglichen. Zunächst wurde eine Testzelle mit dem Elektrolyt gemäß Beispiel 4 realisiert. Dabei zeigte sich eine sehr gute Zykelfestigkeit bei allerdings einem beschränkten Temperatureinsatzbereich der Zellen. Unterhalb von -10°C sinkt die entnehmbare Kapazität deutlich ab, während bei Temperaturen oberhalb von 70°C verstärkt Gasbildung in der Zelle zu beobachten ist. Als nächstes wurde eine Testzelle mit der Elektrolytmischung gemäß Beispiel 5 hergestellt. [Abb. 2](#) zeigt, dass diese Zelle ein unbefriedigendes Zyklerverhalten aufweist. Nach Austausch des Leitsalz gemäß Beispiel 6 ergab sich bereits eine deutliche Verbesserung, die ebenfalls in [Abb. 2](#) dargestellt ist. Durch Zugabe von 1 Vol.-% VC gemäß Beispiel 7 zur Elektrolytmischung ergab sich bei Raumtemperatur ein sehr gutes Zyklerverhalten, das demjenigen bei der Verwendung von LP30 entspricht. Die Verwendung von GBL als hauptsächlichem Lösemittel erweitert jedoch den Temperatureinsatzbereich der Zellen erheblich. In [Abb. 3](#) bzw. [Abb. 4](#) sind Zyklergebnisse bei -30°C bzw. bei Temperaturen zwischen +60°C und 85°C gezeigt. Sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei hohen Temperaturen ist ein stabiles Zykeln mit akzeptablen bzw. sehr guten Entladekapazitäten möglich. Darüber hinaus ist ein überraschend nah bei 1 liegender Ladefaktor festzustellen, der anzeigt, dass die elektronischen Leckströme bzw. irreversible Lithiumverluste in diesen Zellen vernachlässigbar sind. Auch bei aggressiverem Zykeln mit einer Ladung- bzw. Entladung pro Stunde (1 C) ist die Abnahme gegenüber der theoretischen Kapazität relativ gering, es werden 84% und mehr der theoretischen Kapazität erreicht. Resultate einzelner Zellen zeigt Tabelle 2. Die Be-/Entladung mit C/10 bedeutet, dass dieser Prozess über jeweils 10 Stunden durchgeführt wird.

Lfd. Nummer	Theoretische Kapazität nach Einwaage des Aktivmaterials	Gemessene Kapazität nach der Formierung mit C/10	Verhältnis von gemessener zu theoretischer Kapazität	Ladefaktor	Gemessene Kapazität beim Zykeln mit C
1	84,37 mAh	80,56 mAh	0,95	0,99	71,14 mAh
2	84,37 mAh	81,51 mAh	0,97	0,99	71,31 mAh
3	84,37 mAh	82,86 mAh	0,98	0,99	71,54 mAh

Tabelle 2

[0038] [Fig. 1](#) zeigt die Lade- und Entladekurve bei 1 C einer Zelle mit Lithiumtitanat in der negativen Elektrode sowie einer Mischung von GBL mit 1 M LiBF₄ und 1 Vol.-% VC als Elektrolyt. Die Lade- bzw. Entladekurve ist hochgradig symmetrisch im Bezug auf Lade-/Entladekapazität, es treten nur sehr geringe irreversible Verluste auf (0.08%).

[0039] [Fig. 2](#) zeigt das Zyklerverhalten von Zellen, die 300 Lade-/Entladezyklen durchlaufen haben. Die Restkapazität beträgt bei Verwendung eines Elektrolyten aus GBL mit 1 M LiBF₄ und 1 Vol.-% VC nach 300 Zyklen noch 87% der Ausgangskapazität bei 1 C. Die Referenzzelle mit Standardelektrolyt L230 ist nahezu identisch mit dessen Zyklerkurve.

[0040] [Fig. 3](#) zeigt ein Zykelexperiment bei einer Temperatur von -30°C mit einer Elektrolytmischung gemäß Beispiel 5. Auf dem Niveau von ca. 11% der Kapazität bei Raumtemperatur ist ein stabiles Zykeln mit C/2 zu beobachten.

[0041] [Fig. 4](#) zeigt Zyklergebnisse bei schrittweise erhöhten Temperaturen zwischen +60°C und +80°C mit einer Elektrolytmischung gemäß Beispiel 5. Es sind nur geringe Kapazitätsverluste zu erkennen und die Zellen zeigen selbst bei 80°C keine Gasbildung.

[0042] [Fig. 5](#) Zellen mit einer Elektrolytmischung gemäß Beispiel 5 wurden zeitweilig (zwischen 1 und 5 Stunden) auf eine Temperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend bei Raumtemperatur weitergezykelt. Die Temperaturbehandlung hat nur geringe Kapazitätsverluste zur Folge.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 5219680 [0003, 0003]
- US 5009970 [0003]
- US 5464000 [0003]
- DE 19839217 [0003]
- US 6929885 B2 [0009]
- US 5766796 [0015]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

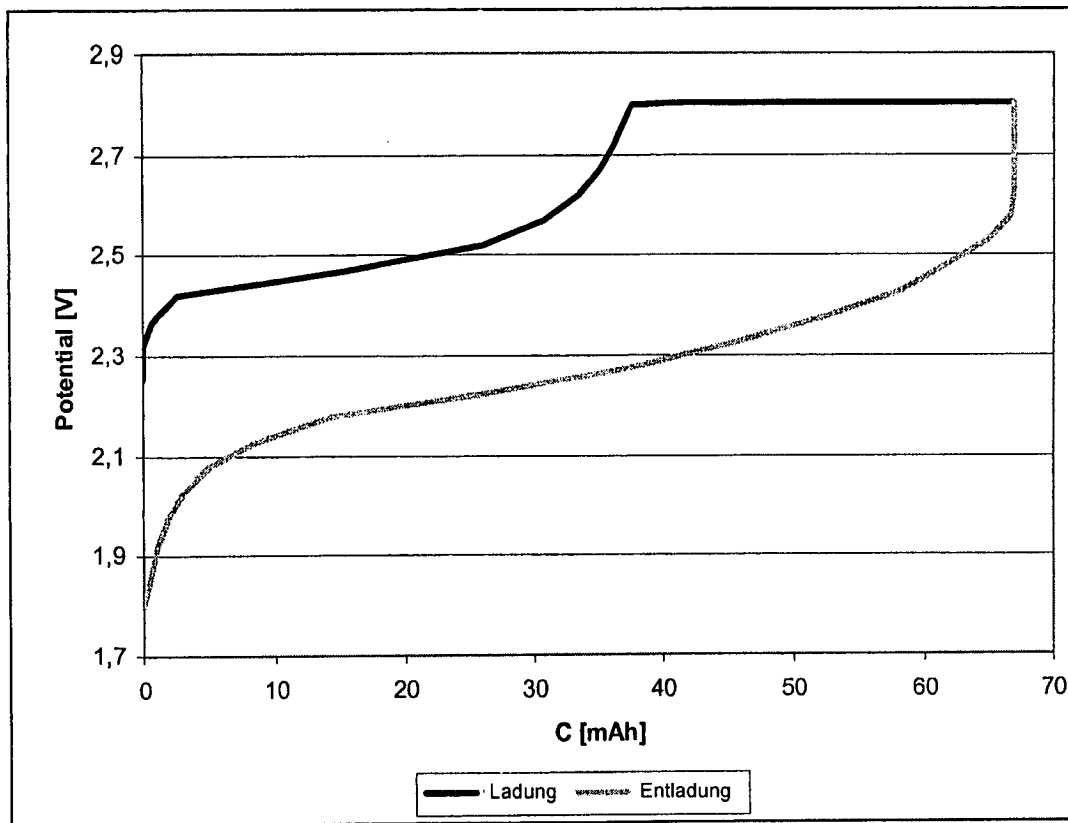
- J. O. Besenhard (Ed.), „Handbook of Battery Materials“, Wiley-VCH, 1999, S. 316–317 [0013]

Patentansprüche

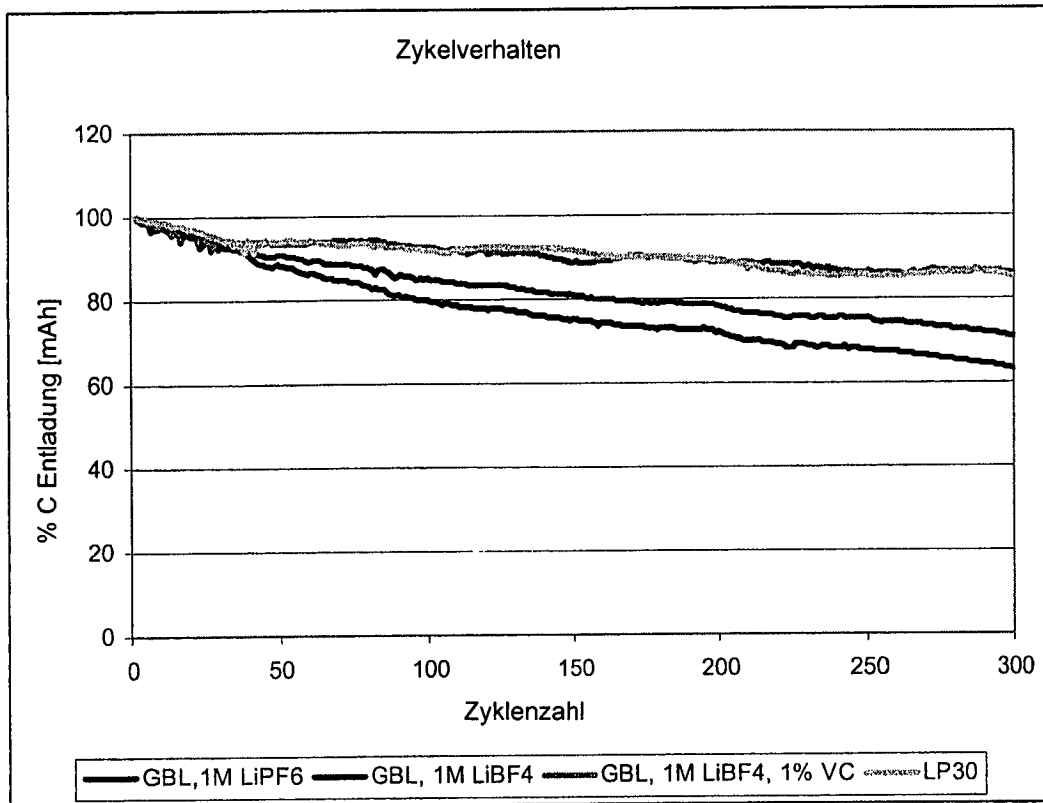
1. Elektrolytmischung, gekennzeichnet dadurch, dass ein Leitsalz in einem Gemisch aus mindestens einem Lösemittel und mindestens einem Additiv gelöst wird, wobei
 - (a) ein oder mehrere Lösemittel verwendet werden, die nicht Ethylencarbonat umfassen,
 - (b) ein Leitsalz eingesetzt wird, das für die Anwendung in elektrochemischen Bauelementen mit Lithiumionenleitung geeignet ist, und
 - (c) dass jedes Additiv in einer Konzentration von höchstens 10 Volumenprozent vorhanden ist.
2. Elektrolytmischung nach Anspruch 1, worin das Lösemittel oder das Lösemittelgemisch einen Schmelzpunkt von unter 25°C, vorzugsweise von unter 0°C und stärker bevorzugt von unter -15°C aufweist.
3. Elektrolytmischung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das Lösemittel oder das Lösemittelgemisch einen Siedepunkt von über 100°C, vorzugsweise von über 150°C und ganz besonders bevorzugt von ca. 200°C oder darüber besitzt.
4. Elektrolytmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz ein Lithiumsalz ist, dessen Anion das Anion einer Säure ist, insbesondere ausgewählt unter Lithiumtetrafluoroborat, Lithiumperchlorat, Lithium[bis(oxalato)borat] („LIBOB“) oder Lithiumtrifluormethansulfonat oder Mischungen von mindestens zweier dieser Salze.
5. Elektrolytmischung nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das eine oder die mehreren Lösemittel ausgewählt unter organischen Carbonaten und Lactonen sind.
6. Elektrolytmischung nach Anspruch 5, worin das oder ein Lösemittel γ -Butyrolacton ist.
7. Elektrolytmischung nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das mindestens eine Additiv ausgewählt ist unter Vinylencarbonat, Ethylensulfit, Acrylonitril und Vinylethylencarbonat.
8. Elektrolytmischung nach Anspruch 7, worin das mindestens eine Additiv Vinylencarbonat ist.
9. Verwendung einer Elektrolytmischung wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 beansprucht in einem elektrochemischen Bauelement mit einer negativen Elektrode, die Lithiumtitanat und ein elektronenleitendes Material enthält.
10. Verwendung nach Anspruch 9, worin das elektronenleitende Material ein leitendes Kohlenstoffmaterial, insbesondere Ruß ist.
11. Schichtverbund, umfassend:
 - (a) eine positive Elektrodenfolie mit einem Material, das für den Einsatz in der positiven Elektrode von Lithium-Ionen-Akkumulatoren geeignet ist,
 - (b) eine negative Elektrodenfolie, die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enthält,
 - (c) eine Trennschicht zwischen positiver und negativer Elektrodenfolie als Separatorschicht oder Festkörperelektrolytschicht
 - (d) eine Elektrolytlösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Schichtverbund die Eigenschaften eines elektrochemischen Bauelementes aufweist.
12. Schichtverbund nach Anspruch 11, gekennzeichnet dadurch, dass der Schichtverbund die Eigenschaften eines Lithium-Akkumulators aufweist.
13. Lithium-Akkumulator, enthaltend einen Schichtverbund nach Anspruch 11 oder 12, der mit Ableitelektroden verbunden ist, wobei der Schichtverbund sich abgedichtet in einem Gehäuse befindet, aus dem Kontaktzungen herausragen.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

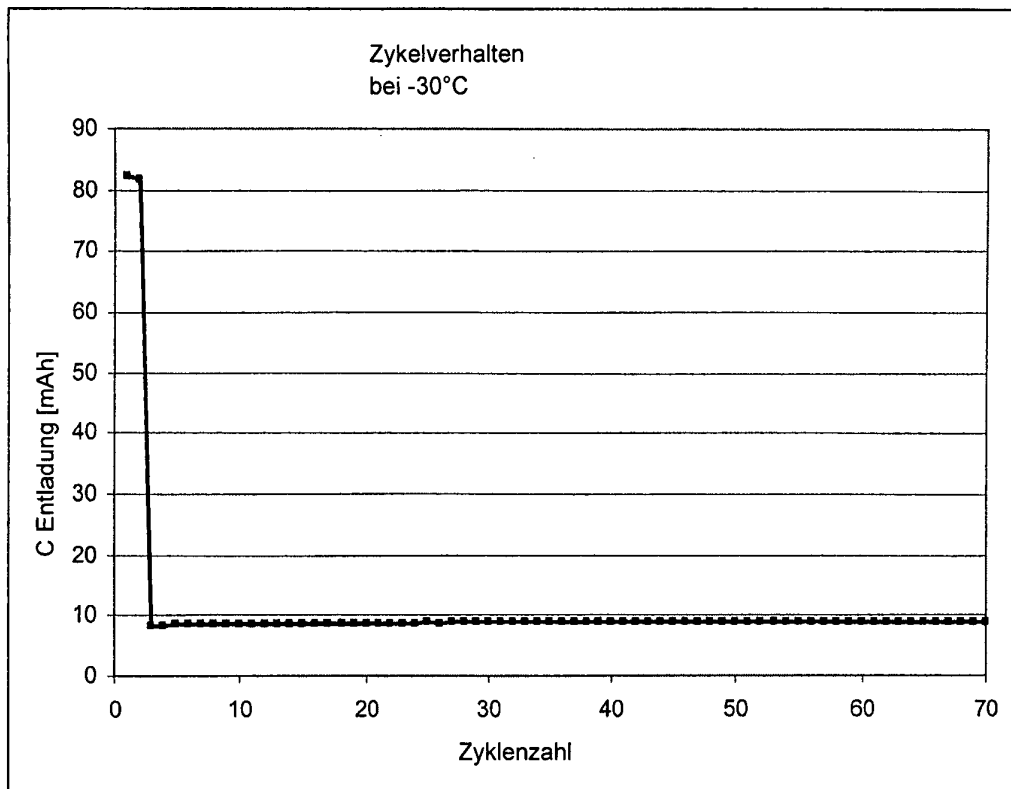
Anhängende Zeichnungen



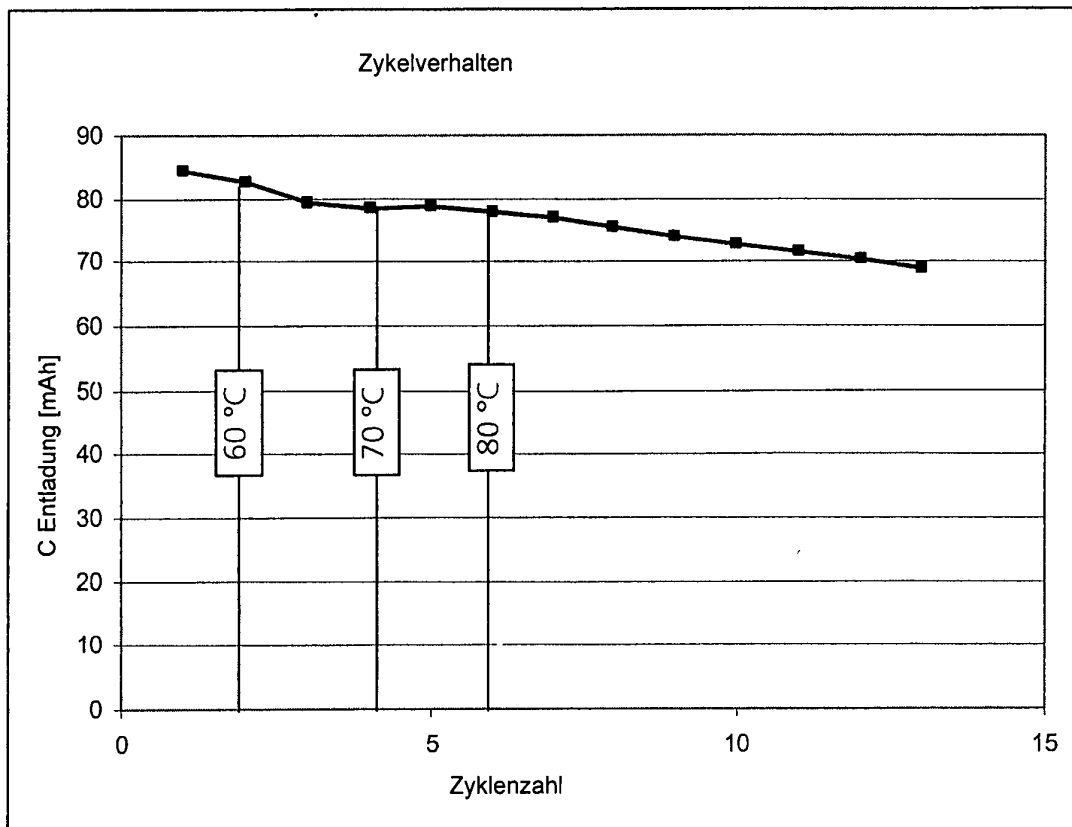
Figur 1



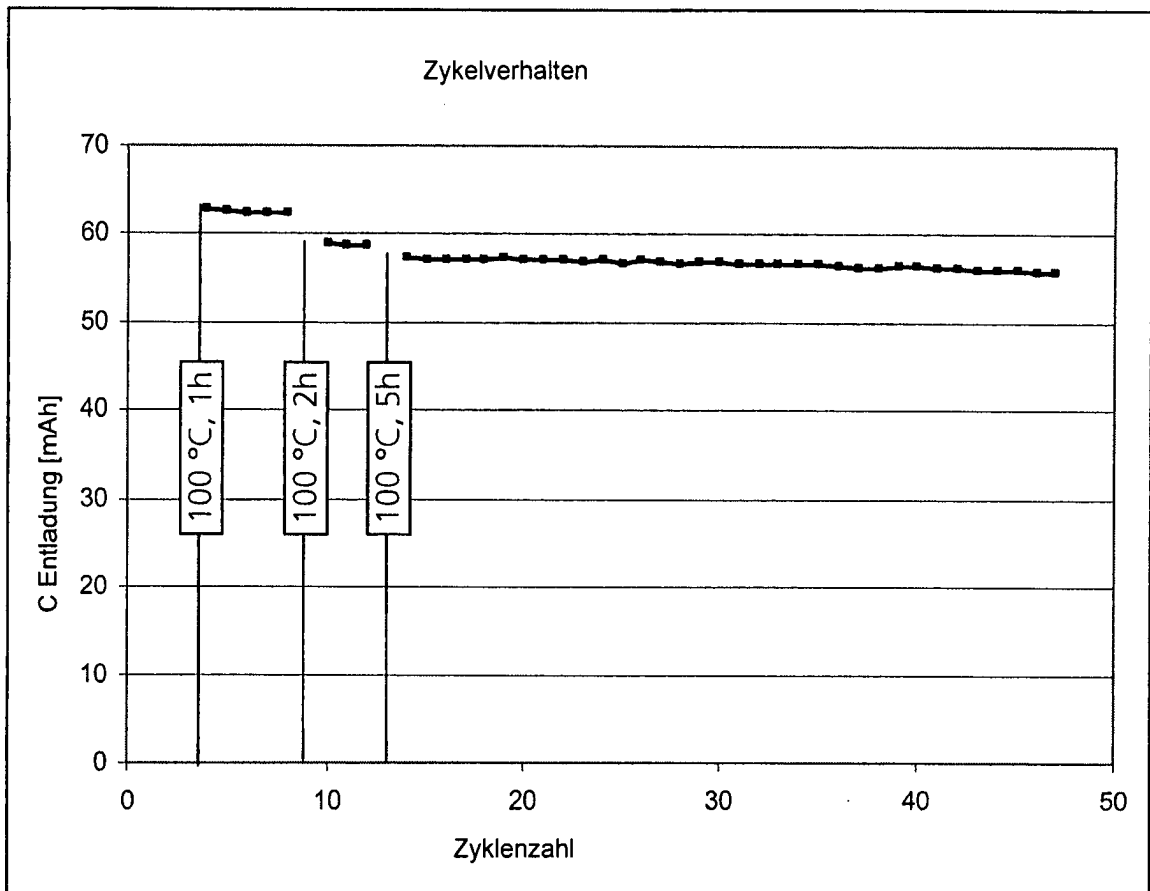
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5