

(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  
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/071528 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 10/40**,  
G02F 1/15

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02391

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. März 2002 (05.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 11 410.9 8. März 2001 (08.03.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CHEMETALL GMBH** [DE/DE]; Trakehner Strasse 3, 60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PANITZ, Jan-Christoph** [DE/DE]; Burgfriedenstrasse 42, 60487 Frankfurt (DE). **WIETELMANN, Ulrich** [DE/DE]; Rodheimer Strasse 19, 61381 Friedrichsdorf (DE). **SCHOLL, Markus** [DE/DE]; Hollerweg 5a, 61118 Bad Vilbel (DE).

(74) Anwalt: **UPPENA, Franz**; Patente, Marken und Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTE FÜR LITHIUMIONENBATTERIEN

(57) **Abstract:** The invention relates to electrolytes, containing lithium-bis(oxalato)borate, a cyclic carbonate, one or more compounds selected from acyclic carbonates, aliphatic esters, alicyclic ethers and aliphatic, difunctional ethers, one or more compounds selected from lactones, dinitriles, compounds that contain at least one carboxylic acid ester group and an ether group, compounds that contain at least one carbonic acid group and an ether group, compounds that contain at least one nitrile group and an ether group, trialkyl phosphoric acid esters and trialkyl boric acids.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden Elektrolyte, enthaltend Lithium-bis(oxalato)borat, enthaltend ein cyclisches Carbonat, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus acyclischen Carbonaten, aliphatischen Estern, alicyclischen Ethern und aliphatischen, difunktionellen Ethern, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus Lactonen, Dinitrilen, Verbindungen, die mindestens eine Carbonsäureestergruppe und eine Ethergruppe enthalten, Verbindungen, die mindestens eine Kohlen-säureestergruppe und ein Ethergruppe enthalten, Verbindungen, die mindestens eine Nitrilgruppe und eine Ethergruppe enthalten, Trialkylphosphorsäureestern und Trialkylborsäureestern.



WO 02/071528 A2

## Elektrolyte für Lithiumionenbatterien

Die Erfindung betrifft Elektrolyte für Lithiumionenbatterien.

In vielen kommerziellen Lithiumionenbatterien wird als Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat verwendet. Dieses Salz besitzt alle notwendigen  
5 Eigenschaften für einen Einsatz in solchen Batterien, insbesondere zeichnet es sich durch eine gute Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln, verbunden mit einer vergleichsweise hohen ionischen Leitfähigkeit seiner Lösungen aus. Lithiumhexafluorophosphat hat jedoch bei alleiniger Verwendung als Leitsalz auch schwerwiegende Nachteile, insbesondere die schlechte thermische  
10 Stabilität und die ausgeprägte Neigung zur Hydrolyse in Anwesenheit von Spuren von Wasser, welche die Bildung von Fluorwasserstoffsäure, HF, sowie Phosphoroxotrifluorid,  $\text{POF}_3$ , beinhaltet.

Daher gibt es intensive Bemühungen, Leitsalze zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Lithiumhexafluorophosphates vermeiden. In der DE  
15 19633027 A, der EP 0698301 B1, der EP 0907217 A2 und der DE 19829030 C1 wird die Anwendung von Lithiumsalzen in Lithiumionenbatterien beschrieben. Bei diesen Lithiumsalzen sind die Anionen Chelatoborate der allgemeinen Formel  $\text{BL}_2$ , wobei L ein zweizähliger Ligand ist, der über zwei Sauerstoffatome an das Boratom gebunden ist.

20 Während die in der DE 19633027 A beschriebenen Lithiumsalze der allgemeinen Formel



sich nur dann als Leitsalze für die Anwendung in Lithiumionenbatterien eignen, wenn die eingesetzten organischen Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  teilweise fluoriert oder  
25 perfluoriert sind, offenbart die DE 19829030 C1 ein Leitsalz, nämlich Lithiumbis(oxalato)borat, welches eine hervorragende elektrochemische Stabilität aufweist. Der inhärente Vorteil dieses Salzes ist es, ohne jegliche Verwendung von Halogenen und halogenierten Verbindungen, insbesondere Fluor und seiner Verbindungen, hergestellt und eingesetzt werden zu können.

Ein Nachteil bei der Verwendung von Lithium-bis(oxalato)borat und anderen Lithium-chelatoboraten ist jedoch, dass ihre Lösungen in binären Lösungsmittelgemischen oft niedrigere ionische Leitfähigkeiten als vergleichbare Lösungen anderer Leitsalze, insbesondere Lithiumhexafluorophosphat, aufweisen. So besitzt z.B. eine 0,6 molare Lösung von Lithium-bis(oxalato)borat in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) 1:1 eine Leitfähigkeit von 7 mS/cm, eine 1,0 molare Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in dem gleichen Lösungsmittel dagegen eine Leitfähigkeit von 11 mS/cm. Zudem ist die Konzentration des Lithium-bis(oxalato)borates in binären Lösungsmittelgemischen auf der Basis von organischen Carbonaten begrenzt. Oft kann nur eine Konzentration von maximal 0,7 bis 0,8 Mol/l Lithium-bis(oxalato)borat in diesen Lösungsmittelgemischen erreicht werden.

Der verwendete Elektrolyt soll auch das Funktionieren der Batterie in einem möglichst breiten Temperaturbereich garantieren, insbesondere bei extrem tiefen Temperaturen. Die bereits beschriebene Lösung von Lithium-bis(oxalato)borat in EC/DMC erstarrt jedoch bereits bei Temperaturen  $< -15\text{ °C}$  und weist dann Leitfähigkeiten von etwa 10 bis 100  $\mu\text{S/cm}$  auf, welche zum Betrieb einer Batterie bei üblichen Stromdichten nicht genügend sind. Dies stellt einen weiteren, gravierenden Nachteil der Lösungen von Lithium-bis(oxalato)borat (oder anderer Leitsalze) in binären Lösungsmittelgemischen auf der Basis von organischen Carbonaten dar.

In der EP 0980108 A1 werden quarternäre Mischungen aus Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie die Verwendung solcher Mischungen zur Fertigung von Elektrolyten auf der Basis von  $\text{LiAsF}_6$  mit verbesserten Temperatureigenschaften beschrieben. Benutzt man eine ähnliche quarternäre Mischung zur Herstellung eines Elektrolyten unter Verwendung von Lithium-bis(oxalato)borat als Leitsalz, so verbessert sich zwar die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ( $-20\text{ °C}$ ), jedoch sinkt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf 5,5 mS/cm.

Zudem ist bekannt, dass Lösungen von Lithium-bis(oxalato)borat in Gemischen aus Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan (1:1) Leitfähigkeiten von bis zu 14 mS/cm erreichen (DE 19829030 C1). Solche Formulierungen sind typischerweise

für den Einsatz in primären Lithiumbatterien konzipiert. Neuere Arbeiten berichten, dass für den Einsatz in sekundären Lithiumionenbatterien hohe Anteile von 1,2-Dimethoxyethan allerdings nicht geeignet sind (Katsuya Hayashi et al., Key Engineering Materials Vols. 181-182 (2000), pp. 143-146). Bis zu einem  
5 Anteil von < 20 Vol-% kann 1,2-Dimethoxyethan in einer Lösungsmittelmischung EC/DME jedoch ohne nachteilige Effekte eingesetzt werden.

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten hat eine direkte Auswirkung auf die Energie- und Leistungsdichte eines mit solchen Elektrolyten gefüllten galvanischen Elementes. Besonders die unter höherer Strombelastung  
10 entnehmbare Ladungsmenge sinkt in Folge einer zu niedrigen Leitfähigkeit eines Elektrolyten. Eine Möglichkeit, den Nachteil der auf Basis von Lithium-bis(oxalato)borat hergestellten Elektrolyten in Bezug auf ihre Hochstrombelastbarkeit zu mindern, besteht darin, größere Elektrodenflächen in den entsprechenden Batterien zu verwenden, um auf diese Weise die  
15 gewünschten Ladungsmengen bei geringeren Stromdichten entnehmen zu können. Die Nachteile einer solchen Lösung wären dann das zu große Volumen und die zu große Masse einer solchen Batterie; dies auch vor dem Hintergrund, dass die Batterien z.B. in portablen Geräten mit kleinen Gesamtgewichten eingesetzt werden sollen. Bei der Hochstrombelastbarkeit einer Batterie spielt  
20 auch die Konzentration des Leitsalzes eine Rolle, da diese die Leitfähigkeit des Elektrolyten mit beeinflusst. Weithin ist zu gewährleisten, dass an den Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden stets eine ausreichende Konzentration an Lithiumionen vorhanden ist.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Standes der  
25 Technik zu überwinden und insbesondere Elektrolyten zur Anwendung in elektrochemischen Speichersystemen, z.B. Lithiumionenbatterien, zu schaffen, die eine gute und beständige Leitfähigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst durch Elektrolyte, die folgende Inhaltsstoffe aufweisen:  
30 Lithium-bis(oxalato)borat,  
ein cyclisches Carbonat in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis

- 30 Gew.-%,  
eine oder mehrere Verbindungen in einer Menge von 35 bis 55 Gew.-%,  
ausgewählt aus acyclischen Carbonaten, aliphatischen Estern, alicyclischen  
Ethern und aliphatischen difunktionellen Ethern,
- 5 eine oder mehrere Verbindungen in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt  
10 bis 40 Gew.-%, ausgewählt aus Lactonen (bevorzugt sind  $\gamma$ -Lactone),  
Dinitrilen, Verbindungen, die mindestens eine Carbonsäureestergruppe und eine  
Ethergruppe enthalten, Verbindungen, die mindestens eine  
Kohlensäureestergruppe und eine Ethergruppe enthalten, Verbindungen, die  
10 mindestens eine Nitrilgruppe und eine Ethergruppe enthalten,  
Trialkylphosphorsäureestern und Trialkylborsäureestern.

Es wurde gefunden, dass in Elektrolyten mit dieser Merkmalskombination  
Lithium-bis(oxalato)borat eine befriedigende bis sehr gute Löslichkeit aufweist,  
die Löslichkeit kaum von der Temperatur abhängt und ionische Leitfähigkeiten  
15 von  $> 9$  mS/cm bei Raumtemperatur und  $> 2,5$  mS/cm bei  $-25$  °C erreicht  
werden.

Zusätzlich zum Lithium-bis(oxalato)borat kann der Elektrolyt noch ein oder  
mehrere weitere Lithiumsalze oder Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthalten,  
wobei das Molverhältnis von Lithium-bis(oxalato)borat zu den weiteren Salzen 99  
20 :1 bis 80 : 20 beträgt. Die Konzentration von Lithium-bis(oxalato)borat oder der  
Mischung von Lithium-bis(oxalato)borat und einem oder mehreren der genannten  
Salze beträgt bevorzugt 0,2 Mol bis 2 Mol/kg Elektrolyt, was je nach evtl.  
zugewetzten Salzen einem Anteil von bevorzugt 4 bis 35 Gew.-% im fertigen  
Elektrolyten entspricht. Weitere Lithiumsalze können sein:  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  
25  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3)\text{SO}_2$ ,  
sowie andere Alkalimetallsalze, bzw. Ammoniumsalze aus der Klasse der  
Chelatoborate der allgemeinen Formel (1), wobei das Lithiumkation durch ein  
anderes Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion ersetzt sein kann.

Als cyclisches Carbonat kann Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC),  
30 Butylencarbonat (BC), Vinylencarbonat (VC), oder eine Mischungen dieser  
Carbonate eingesetzt werden.

Ein Inhaltsstoff des Elektrolyten besteht aus einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus acyclischen Carbonaten, aliphatischen Estern, alicyclischen Ethern und aliphatischen difunktionellen Ethern.

Acyclische Carbonate können die allgemeine Formel  $R_1O(CO)OR_2$  haben, mit  $R_1$ ,  
5  $R_2 = C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4, und wobei  $R_1$  und  $R_2$  identisch sein können. Beispiele für solche acyclischen Carbonate sind Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dipropylcarbonat (DPC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Methylpropylcarbonat (MPC), Butylmethylcarbonat (BMC), Ethylpropylcarbonat (EPC) und Butylethylcarbonat (BEC). Bevorzugt ist die Verwendung von DMC,  
10 DEC, EMC oder einer Mischung dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von EMC.

Aliphatische Ester können die allgemeine Formel  $R_1(CO)OR_2$  haben, mit  $R_1 = H$  oder  $C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4, und  $R_2 = C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4. Beispiele für solche aliphatischen Ester sind Methylformat, Ethylformat, Propylformat, Methylacetat,  
15 Ethylacetat (EA) und Butylacetat. Bevorzugt ist die Verwendung von Propylformat, Ethylacetat oder einer Mischung dieser Verbindungen.

Alicyclische Ether können sein Tetrahydrofuran (THF), oder 2-Methyltetrahydrofuran oder Tetrahydropyran (THP).

Aliphatische, difunktionelle Ether können die allgemeine Formel  $R_1OR_2OR_3$   
20 haben, mit  $R_1$  und  $R_3 = C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4, und mit  $R_2 = -(CH_2)_m$  und  $m = 1$  bis 4, und wobei  $R_1$  und  $R_3$  identisch sein können. Beispiele für solche aliphatischen, difunktionellen Ether sind Dimethoxyethan (DME) und Diethoxyethan (DEE).

Ein Inhaltsstoff des Elektrolyten besteht aus einer oder mehreren Verbindungen,  
25 ausgewählt aus Lactonen, Dinitrilen, Verbindungen, die mindestens eine Carbonsäureestergruppe und eine Ethergruppe enthalten, Verbindungen, die mindestens eine Kohlensäureestergruppe und ein Ethergruppe enthalten, Verbindungen, die mindestens eine Nitrilgruppe und eine Ethergruppe enthalten, Trialkylphosphorsäureestern und Trialkylborsäureestern.

Lactone können bevorzugt  $\gamma$ -Lactone, wie  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) oder  $\gamma$ -Valerolacton (GVL) sein.

Dinitrile können die allgemeine Formel  $CNR_1CN$  haben, mit  $R_1 = -(CH_2)_n-$  und  $n = 2$  bis 8. Beispiele sind Glutaronitril (GTN) oder Adiponitril (ADN).

- 5 Verbindungen, die mindestens eine Carbonsäureestergruppe und eine Ethergruppe enthalten, können die allgemeine Formel  $R_1(CO)OR_2OR_3$  haben, mit  $R_1 = -C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4,  $R_2 = -(CH_2)_n-$  und  $n = 2$  bis 5, oder  $R_2 = -(CH_2CH_2O)_m-$  mit  $m = 2$  bis 4, und  $R_3 = -C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4. Beispiele für solche Verbindungen sind Methoxy-ethylacetat, Ethoxy-ethylacetat und 2-(2-  
10 Ethoxyethoxy)-ethylacetat.

Verbindungen, die mindestens eine Kohlensäureestergruppe und ein Ethergruppe enthalten, können die allgemeine Formel  $R_1OR_2O(CO)OR_3$  haben, mit  $R_1, R_3 = -C_nH_{2n+1}$  und  $n = 1$  bis 4 und  $R_2 = -(CH_2)_n-$  und  $n = 2$  bis 5. Ein Beispiel für solche Verbindungen ist (2-Methoxy-ethyl)-methylcarbonat (MOEMC).

- 15 Verbindungen, die mindestens eine Nitrilgruppe und eine Ethergruppe enthalten, können die allgemeine Formel  $R_1OR_2(CN)$  haben, mit  $R_1 = -C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 1$  bis 4, und  $R_2 = -(CH_2)_m-$  mit  $m = 1$  bis 6. Ein Beispiel für solche Verbindungen ist Methoxypropansäurenitril.

- Trialkylphosphorsäureester haben die allgemeine Formel  $(R_1O)(R_2O)(R_3O)(PO)$ ,  
20 wobei  $R_1, R_2$  und  $R_3$  aliphatische Reste des Typs  $-C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 1$  bis 6 darstellen, oder wobei  $R_1, R_2, R_3$  aliphatische Reste des Typs  $-((CH_2)_k-X)_l-C_mH_{2m+1}$  mit  $k = 1$  bis 4,  $l = 1$  bis 4,  $m = 1$  bis 4 und  $X = O, S$ , oder  $N(R_4)$  mit  $R_4 = C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 1$  bis 4 darstellen, und wobei die jeweiligen Reste  $R_1, R_2$  und  $R_3$  identisch sein können. Verbindungen dieses Typs können alleine oder in Mischungen  
25 verwendet werden. Ein Beispiel für solche Verbindungen ist Trimethylphosphat.

- Trialkylborsäureester haben die allgemeine Formel  $(R_1O)(R_2O)(R_3O)B$ , wobei  $R_1, R_2, R_3$  aliphatische Reste der Formel  $-C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 1$  bis 6 darstellen, oder wobei  $R_1, R_2, R_3$  aliphatische Reste des Typs  $-((CH_2)_k-X)_l-C_mH_{2m+1}$  mit  $k = 1$  bis 4,  $l = 1$  bis 4,  $m = 1$  bis 4 und  $X = O, S$ , oder  $N(R_4)$  mit  $R_4 = C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 1$  bis 4  
30 darstellen, und wobei die jeweiligen Reste  $R_1, R_2$  und  $R_3$  identisch sein können.

Verbindungen dieses Typs können alleine oder in Mischungen verwendet werden. Ein Beispiel für solche Verbindungen ist Tributylborat.

Zusätzlich kann der Elektrolyt Additive, wie Pyrokohlensäureester (z.B. Pyrokohlensäuredimethylester, Pyrokohlensäure-di-tert-butylester (= Di-tert-butyl-  
5 dicarbonat)), halogenierte organische Carbonate (z.B. Chlorethylencarbonat, 1-Chlorethyl-ethylencarbonat), Polyethylenglycolether oder N-Methyl-oxazolidon enthalten, wobei der Gesamtanteil Additive bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den fertigen Elektrolyten, beträgt.

Ganz bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt folgende Inhaltsstoffe  
10 (Zahlenangaben in Gew.-%):

	Lithium-bis(oxalato)borat	10 bis 20
	Ethylencarbonat	15 bis 35
	mindestens einen der Stoffe Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylenmethylencarbonat oder Ethylacetat	35 bis 55
15	$\gamma$ -Butyrolacton	15 bis 35

Eine weitere besonders bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Elektrolyten enthält folgende Inhaltsstoffe:

	Lithium-bis(oxalato)borat	10 bis 20
	Ethylencarbonat	15 bis 25
20	mindestens einen der Stoffe Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Ethylenmethylencarbonat	30 bis 50
	Dimethoxyethan	5 bis 20
	$\gamma$ -Butyrolacton	15 bis 35

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolyte kann wie folgt  
25 angegeben werden:

Zuerst wird durch Auflösen des Leitsalzes in den Lösungsmittelkomponenten ein Rohelektrolyt hergestellt. Dieser wird durch Zugabe geeigneter Trockenmittel wie z.B. Lithiumhydrid getrocknet. Dann wird das Trockenmittel von dem

getrockneten Elektrolyten abgetrennt. Die Abtrennung kann durch Zentrifugieren oder Filtration erfolgen. Die Filtration kann über einem Bett aus Partikeln, welche aus Oxiden, keramischen Materialien oder schwerlöslichen Lithiumsalzen bestehen können, durchgeführt werden. Beispiele für solche Oxide sind

5 Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkonoxid. Beispiele für keramische Materialien sind Siliziumcarbid und Siliziumnitrid. Beispiele für schwerlösliche Lithiumsalze sind Lithiumcarbonat, Lithiummetaborat, Lithiumaluminat und Lithiumphosphat.

Falls als cyclisches Carbonat Ethylencarbonat eingesetzt wird, kann dieses in

10 fester oder flüssiger Form in einem bevorzugten Temperaturbereich von 15 bis 45 °C eingesetzt werden.

Der Auflösungsprozess von Ethylencarbonat ist mit einer positiven Enthalpie verbunden. Dagegen ist die Auflösung von Lithiumsalzen in organischen Lösungsmitteln oft mit einer negativen Lösungsenthalpie verbunden. Löst man

15 eine Mischung aus Ethylencarbonat und Lithium-bis(oxalato)borat in den übrigen angegebenen Inhaltsstoffen, so kann vorteilhafterweise auf die sonst notwendige Kühlung des Lösungsmittelgemisches vor dem Einbringen des Leitsalzes verzichtet werden (vgl. DE 19827630 A1, wo in den Beispielen 1 bis 3 eine Kühlung auf 10 °C vorgesehen ist).

20 Verwendung finden die erfindungsgemäßen Elektrolyte in elektrochemischen Speichersystemen oder in elektrochromen Zubereitungen (z.B. Fenstern).

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert:

#### **Vergleichsbeispiel A: Herstellung eines Elektrolyten nach dem Stand der Technik**

25 Zu einer Mischung aus 45 g Dimethylcarbonat (DMC), 22 g Diethylcarbonat (DEC) und 57 g Ethylmethylcarbonat (EMC) wurden 86 g festes Ethylencarbonat (EC) und 30 g Lithium-(bisoxalato)borat (LOB) zugegeben. Nach Auflösen des EC und des LOB wurden 2 g LiH zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren wurde das LiH durch Filtration über ein Bett aus 30 g Aluminiumoxid entfernt. Der

30 Wassergehalt des erhaltenen Elektrolyten wurde mittels einer coulometrischen

Karl-Fischer-Titration zu < 20 ppm bestimmt. Die Leitfähigkeit dieses Elektrolyten in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

**Vergleichsbeispiel B: Herstellung eines Elektrolyten nach dem Stand der Technik**

- 5 Zu einem Gemisch aus 91,4 g DEC und 27,2 g Dimethoxyethan (DME) wurden 91,4 g festes EC und 30 g LOB gegeben. Nach Auflösen des EC und des LOB wurden 2 g LiH zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren wird das LiH durch Filtration über ein Bett aus 30 g Aluminiumoxid entfernt. Der Wassergehalt des erhaltenen Elektrolyten wurde mittels einer coulometrischen Karl-Fischer-Titration
- 10 zu < 20 ppm bestimmt. Die Leitfähigkeit dieser Formulierung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

**Beispiel 1: Herstellung eines Elektrolyten aus LOB, EC, DMC, DEC, EMC, DME und GBL**

- Zu einem Gemisch aus 30,5 g DMC, 15,0 g DEC, 38,5 g EMC, 21 g DME, 63 g  $\gamma$ -
- 15 Butyrolacton (GBL) wurden 63 g festes EC und 30 g LOB zugegeben. Nach Auflösen des EC und des LOB wurden 2 g LiH zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren wurde das LiH durch Filtration über ein Bett aus 30 g Aluminiumoxid entfernt. Der Wassergehalt des erhaltenen Elektrolyten wurde mittels einer coulometrischen Karl-Fischer-Titration zu < 20 ppm bestimmt. Die Leitfähigkeit
- 20 dieser Formulierung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

**Beispiel 2: Herstellung eines Elektrolyten aus LOB, EC, DMC, DEC, EMC, DME und GBL**

- Zu einem Gemisch aus 127 g DMC, 62 g DEC, 161 g EMC, 140 g DME und 192
- 25 g GBL wurden 192 g festes EC und 180 g LOB zugegeben. Nach Auflösen des EC und des LOB wurden 4 g LiH zugegeben. Nach 4-stündigem Rühren wurde das LiH durch Filtration über ein Bett aus 75 g Aluminiumoxid entfernt. Der Wassergehalt des erhaltenen Elektrolyten wurde mittels einer coulometrischen

Karl-Fischer-Titration zu  $< 20$  ppm bestimmt. Die Leitfähigkeit dieser Formulierung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

### Beispiel 3: Herstellung eines Elektrolyten aus LOB, EC, EA und GBL

Zu einem Gemisch aus 55 g EA (Etylacetat) und 20 g GBL wurden 25 g festes  
 5 EC und 17.8 g LOB zugegeben. Die Lösungsmittel hatten einen Wassergehalt von  $< 20$  ppm. Der Wassergehalt des LOB lag bei  $< 100$  ppm. Nach 30-minütigem Rühren wurde die Lösung über eine PTFE-Membran ( $d = 450$  nm) filtriert. Die Leitfähigkeit dieser Formulierung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

### 10 Beispiel 4: Herstellung eines Elektrolyten aus LOB, EC, EA und GBL

Zu einem Gemisch aus 45 g EA und 20 g GBL wurden 35 g festes EC und 17.8 g  
 LOB zugegeben. Die Lösungsmittel hatten einen Wassergehalt von  $< 20$  ppm. Der Wassergehalt des LOB lag bei  $< 100$  ppm. Nach 30-minütigem Rühren wurde  
 15 die Lösung über eine PTFE-Membran ( $d = 450$  nm) filtriert. Die Leitfähigkeit dieser Formulierung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Zusammensetzungen der in den Beispielen beschriebenen Elektrolyten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung der Elektrolyten aus den Vergleichsbeispielen A  
 20 und B und aus den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2

Beispiel	LOB mol/kg	LOB Gew. %	EC Gew. %	DMC Gew. %	DEC Gew. %	EMC Gew. %	EA Gew. %	DME Gew. %	GBL Gew. %
A	0.65	12.5	35.7	18.7	9.4	23.7	-	-	-
B	0.65	12.5	38.1	-	38.1	-	-	11.3	-
1	0.65	12.5	17.6	12.6	6.3	16.1	-	8.7	26.2
2	0.88	17.0	18.2	12.1	5.9	15.3	-	13.2	18.3
3	0.77	15.0	21.2	-	-	-	46.7	-	17.0
4	0.77	15.0	29.7	-	-	-	38.0	-	17.0

### **Beispiel 5: Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten der Elektrolyte aus den Vergleichsbeispielen und den erfindungsgemäßen Beispielen**

Elektrolyte für Lithiumionenbatterien sollen auch bei tiefen Temperaturen über ausreichende Leitfähigkeiten verfügen. Um die beschriebenen Elektrolyte miteinander vergleichen zu können, wurden die Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen in einer temperierbaren Zelle gemessen, wobei eine 4-Elektroden-Messkette verwendet wurde und wie folgt vorgegangen wurde:

Zunächst wurde die Leitfähigkeit bei +25 °C (T1) gemessen. Anschließend wurde die Probe bis auf -25 °C abgekühlt. Die Leitfähigkeit wurde eine Stunde nach Beginn der Abkühlung (T2) und zwei Stunden nach Beginn der Abkühlung (T3) gemessen. Danach wurde weiter auf -42 °C abgekühlt, die Leitfähigkeit gemessen (T4), die Temperatur bei -42 bis -43 °C gehalten und die Leitfähigkeit gemessen (T5). Anschliessend wurde die Probe wieder auf -25 °C erwärmt und die Leitfähigkeit 30 Minuten nach Beginn des Aufheizens gemessen (T6). Danach wurde die Probe auf -5 °C (T7) und dann auf +55 °C (T8) erwärmt, um schließlich wieder auf die Anfangstemperatur von +25 °C (T9) gebracht zu werden. Bei allen Temperaturen wurden die Leitfähigkeiten gemessen.

Bei der Messung der Leitfähigkeit des Elektrolyten A trat bei -42 °C ein weißer Niederschlag auf. Ein solcher Niederschlag wurde in keinem Elektrolyten der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 beobachtet.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 2:**

Beispiel	Leitfähigkeit / [mS/cm] bei Temperaturen T1 bis T9								
	T1 25°C	T2 -25°C	T3 -25°C	T4 -42°C	T5 -42°C	T6 -25°C	T7 -5°C	T8 55°C	T9 25°C
A	5.42	0.82	0.77	0.16	0.10	0.26	1.09	5.04	3.41
B	7.29	1.52	1.23	0.09	0.06	0.27	0.88	10.74	6.90
1	9.02	2.34	2.32	0.89	0.88	2.27	5.54	13.94	8.98
2	7.48	1.48	1.48	0.45	0.44	1.48	3.57	12.09	7.44
3	8.6	2.52	2.40	1.12	1.08	2.40	4.75	12.78	8.6
4	9.21	2.24	2.15	0.82	0.82	2.25	5.01	15.19	9.37

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der dem Stand der Technik entsprechende Elektrolyt A bei allen Temperaturen die niedrigste Leitfähigkeit aufwies. Der ebenfalls dem Stand der Technik entsprechende Elektrolyt B wies zwar zu Beginn der Versuchsreihe bei 25 °C eine Leitfähigkeit in der Größenordnung des erfindungsgemäßen Elektrolyten 2 auf, insbesondere bei -42 °C aber war ein deutlicher Einbruch bei der Leitfähigkeit zu beobachten, der sich beim Halten dieser Temperatur noch fortsetzte. Weiterhin wurde nach Abschluss der Versuchsreihe die Ausgangsleitfähigkeit bei 25 °C nicht wieder erreicht.

Demgegenüber zeigten die erfindungsgemäßen Elektrolyte 1 bis 4 insbesondere bei tiefen Temperaturen (-42 °C) wesentlich höhere Leitfähigkeiten als die Elektrolyte A und B. Die Leitfähigkeiten sanken auch bei Halten von -42 °C nicht weiter ab. Nach Abschluss der Versuchsreihe wurden die Ausgangsleitfähigkeiten bei 25 °C im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 3 %) auch wieder erreicht.

#### **Beispiel 6: Elektrochemischer Stabilitätsbereich des Elektrolyten 1**

Der elektrochemische Stabilitätsbereich des Elektrolyten 1 ist dem in Figur 1 dargestellten Cyclovoltammogramm (Nickelelektroden, Lithium-Referenzelektrode, 1 mV/s Potentialvorschub) zu entnehmen. In dem Potentialfenster zwischen 2,5 und 4,8 V sind keine signifikanten Stromdichten zu beobachten.

### **Beispiel 7: Eignung des Elektrolyten 4 für den Einsatz in Lithiumionenbatterien**

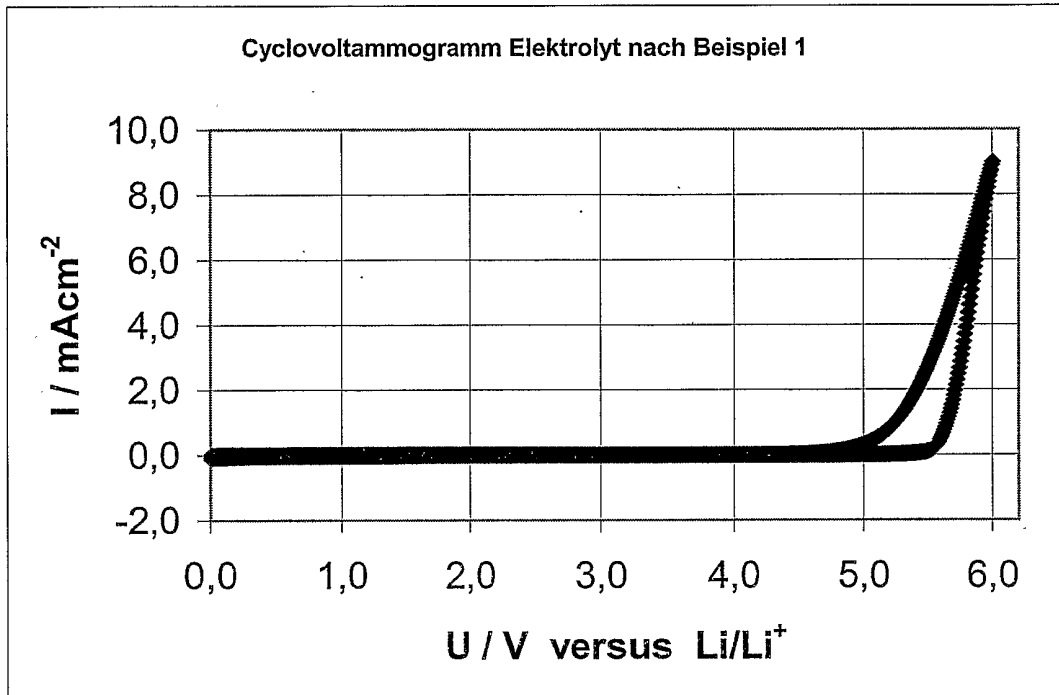
Die Eignung des Elektrolyten 4 für den Einsatz in Lithiumionenbatterien wurde anhand von Lade/Entladeexperimenten untersucht. Als Kathode wurde eine auf  
5 einem Aluminiumblech (= Stromsammler) aufgebrauchte Beschichtung verwendet, die 87 Gew.-% Lithiummanganspinell als aktiven Anteil, 5 Gew.-% Ruß und 5 Gew.-% eines feinteiligen Grafits zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und 3 Gew.-% Polyvinylidenfluorid als polymeren Binder enthielt. Die Anode  
10 bestand aus einem Blech aus Lithiummetall. Als Separator wurde ein Vlies aus Polypropylen eingesetzt. Das so erhaltene galvanische Element wurde mit einer Stromdichte von  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  geladen bzw. entladen. Figur 2 zeigt die so erhaltenen spezifischen Ladungs/Entladungskapazitäten während der ersten 25 Zyklen. Der Abfall der spezifischen Entladungskapazität, gemittelt über die Zyklen 10 bis 25, beträgt  $0.025 \text{ mAh/g}$  pro Zyklus. Dieser stabile Verlauf der  
15 Ladungskapazitäten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl weist auf die hervorragende Eignung des Elektrolyten für den Einsatz in Lithiumionenbatterien hin.

### Patentansprüche

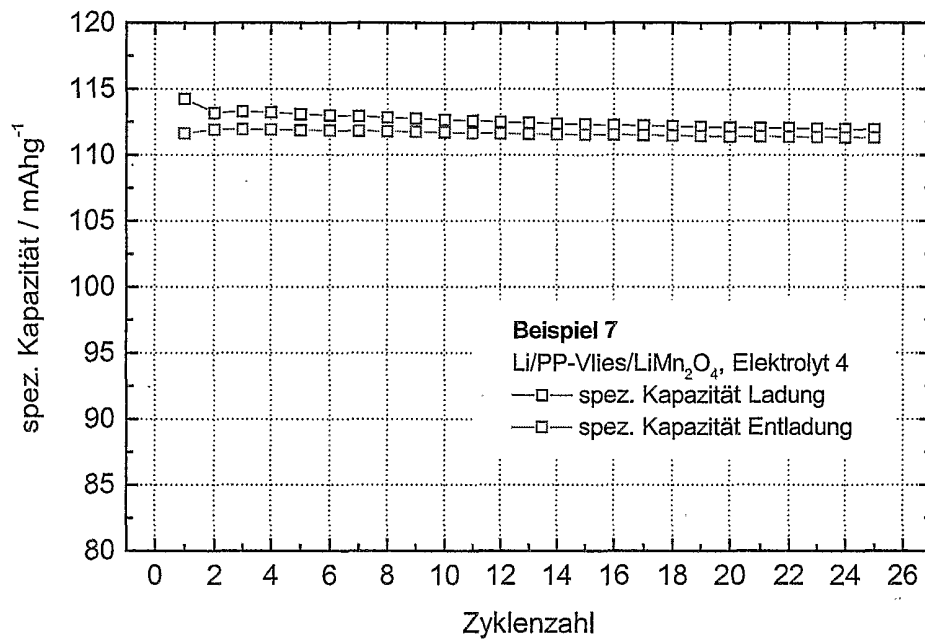
1. Elektrolyt, enthaltend Lithium-bis(oxalato)borat,  
enthaltend ein cyclisches Carbonat in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-%,  
5  
enthaltend eine oder mehrere Verbindungen in einer Menge von 35 bis 55  
Gew.-%, ausgewählt aus acyclischen Carbonaten, aliphatischen Estern,  
alicyclischen Ethern und aliphatischen, difunktionellen Ethern,  
10  
enthaltend eine oder mehrere Verbindungen in einer Menge von 5 bis 40  
Gew.-%, ausgewählt aus Lactonen, Dinitrilen, Verbindungen, die mindestens  
eine Carbonsäureestergruppe und eine Ethergruppe enthalten, Verbindungen,  
die mindestens eine Kohlensäureestergruppe und ein Ethergruppe enthalten,  
15  
enthalten, Trialkylphosphorsäureestern und Trialkylborsäureestern.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt zu-  
sätzlich ein oder mehrere weitere Lithiumsalze oder Alkalimetallsalze oder  
Ammoniumsalze enthält, wobei das Molverhältnis von Lithium-  
bis(oxalato)borat zu den weiteren Salzen 99 :1 bis 80 : 20 beträgt.
- 20 3. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe  
der Anteile an Lithium-bis(oxalato)borat und ggf. weiterer Alkalimetall- oder  
Ammoniumsalze im fertigen Elektrolyten 4 bis 35 Gew.-% entspricht.
4. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
25  
der Elektrolyt ein oder mehrere Additive, wie Pyrokohlensäureester (z.B.  
Pyrokohlensäuredimethylester, Di-tert-butyl-dicarbonat, Pyrokohlensäure-di-  
tert-butylester), halogenierte organische Carbonate (z.B.  
Chlorethylencarbonat, 1-Chlorethyl-ethylencarbonat), Polyethylenglycoether  
oder N-Methyl-oxazolidon enthält.

5. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt folgende Stoffe enthält (Zahlenangaben in Gew.-%):
- |  |           |
|--|-----------|
| Lithium-bis(oxalato)borat  | 10 bis 20 |
| Ethylencarbonat  | 15 bis 35 |
| 5 mindestens einen der Stoffe Dimethylcarbonat,<br>Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat oder Ethylacetat | 35 bis 55 |
| $\gamma$ -Butyrolacton   | 20 bis 35 |
- 10 6. Verwendung der Elektrolyte gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 in elektrochemischen Speichersystemen oder in elektrochromen Zubereitungen (z.B. Fenstern).

Figur 1



Figur 2



5 Elektrochemische Eignung des Elektrolyten 4 für den Einsatz in Lithiumionenbatterien.