(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2022 211 430 A1** 2023.09.14

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2022 211 430.2**
(22) Anmeldetag: **27.10.2022**
(43) Offenlegungstag: **14.09.2023**

(51) Int Cl.: ***H01M 10/0567*** (2010.01)

(30) Unionspriorität:
**10-2022-0030792 11.03.2022 KR**

(71) Anmelder:
**Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Kia Corporation, Seoul, KR; The Industry & Academic Cooperation in Chungnam National University (IAC), Daejeon, KR**

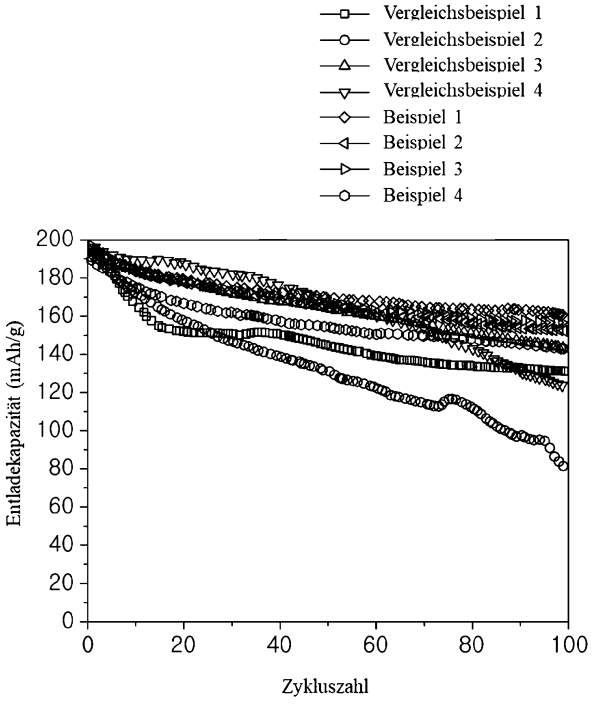
(74) Vertreter:
**isarpatent - Patent- und Rechtsanwälte Barth Hassa Peckmann und Partner mbB, 80801 München, DE**

(72) Erfinder:
**Kim, Ko Eun, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, KR; Oh, Seung Min, Incheon, KR; Lee, Yoon Sung, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Ban, Sung Ho, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Rhee, Jun Ki, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Nam, Hui Beom, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Song, Seung Wan, Sejong-si, KR; Oh, Min Geun, Daejeon, KR; Kwak, Se Hyun, Daejeon, KR**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLYTLÖSUNG FÜR LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIEN UND LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIE, DIE DIESE ENTHÄLT**

(57) Zusammenfassung: Offenbart werden eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien, die in der Lage ist, die Lebensdauer einer Lithium-Sekundärbatterie unter Hochspannungsbedingungen zu verbessern, und eine Lithium-Sekundärbatterie, die diese enthält. Die Elektrolytlösung kann ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionelles Additiv enthalten. Insbesondere enthält das funktionelle Additiv ein Hochspannungsadditiv, das ein erstes Hochspannungsadditiv, z.B. Hexafluorglutarsäureanhydrid, und ein zweites Hochspannungsadditiv, z.B. Fluorethylencarbonat, enthält.



## Beschreibung

### TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien und eine Lithium-Sekundärbatterie, die diese enthält. Die Elektrolytlösung kann die Lebensdauereigenschaften einer Lithium-Sekundärbatterie unter einer Hochspannungsbedingung verbessern.

### HINTERGRUND

**[0002]** Eine Lithium-Sekundärbatterie ist eine Energiespeichervorrichtung mit einer positiven Elektrode, die so konfiguriert ist, dass sie während des Aufladens Lithium bereitstellt, einer negativen Elektrode, die so konfiguriert ist, dass sie während des Aufladens Lithium aufnimmt, einem Elektrolyten, der als Lithium-Ionen-Transfermedium dient, und einem Separator, der so konfiguriert ist, dass er die positive Elektrode und die negative Elektrode voneinander trennt. Die Lithium-Sekundärbatterie erzeugt und speichert elektrische Energie durch eine Änderung des chemischen Potenzials, wenn Lithiumionen an der positiven Elektrode und der negativen Elektrode interkaliert/deinterkaliert werden.

**[0003]** Die Lithium-Sekundärbatterie wurde hauptsächlich in tragbaren elektronischen Geräten verwendet. In den letzten Jahren wurde die Lithium-Sekundärbatterie jedoch auch als Energiespeicher für Elektrofahrzeuge (EV) und Hybridelektrofahrzeuge (HEV) verwendet, da Elektrofahrzeuge und Hybridelektrofahrzeuge kommerzialisiert sind.

**[0004]** In der Zwischenzeit wurden Forschungsarbeiten zur Erhöhung der Energiedichte der Lithium-Sekundärbatterie durchgeführt, um die Reichweite des Elektrofahrzeugs zu vergrößern. Die Energiedichte der Lithium-Sekundärbatterie kann durch Erhöhung der Kapazität der positiven Elektrode gesteigert werden.

**[0005]** Die Kapazität der positiven Elektrode kann durch die Anwendung einer Ni-reichen Methode erhöht werden, bei der der Ni-Gehalt in einem Ni-Co-Mn-Oxid, das ein positives Elektrodenaktivmaterial bildet, erhöht wird, oder durch Erhöhung der Ladespannung der positiven Elektrode auf eine hohe Spannung.

**[0006]** Das Ni-reiche Ni-Co-Mn-Oxid hat jedoch eine instabile Kristallstruktur während es eine hohe Grenzflächenreaktivität aufweist, wodurch die Degradation während der Zyklen beschleunigt wird und es daher schwierig ist, die langfristige Leistung der Lithium-Sekundärbatterie sicherzustellen.

**[0007]** Mit anderen Worten, die positive Elektrode aus Ni-Co-Mn-Oxid hat Probleme damit, dass die oxidativen Zersetzung der Elektrolytlösung, die Grenzflächenreaktion zwischen der positiven Elektrode und der Elektrolytlösung, die Metallauswaschung, die Gaserzeugung, die Phasenänderung in einen inaktiven kubischen Zustand, die Zunahme der Metallablagerung an der negativen Elektrode, die Erhöhung des Grenzflächenwiderstands der Batterie, die beschleunigte Degradation, die Verschlechterung der Lade- und Entladeleistung und Instabilität bei hohen Temperaturen durch den hohen Ni-Gehalt und die hohe Reaktivität von $Ni^{4+}$, das in der Elektrolytlösung während des Ladens gebildet werden, verursacht werden, wodurch die Sicherheit und Lebensdauer der Batterie verringert wird.

**[0008]** Darüber hinaus wurde die Forschung und Entwicklung eines positiven Elektrodenaktivmaterials aus Silicium-Graphit, das Silicium enthält, fortgesetzt, um die Kapazität der negativen Elektrode in Verbindung mit einer Kapazitätserhöhung der positiven Elektrode zu erhöhen. Das Problem ist jedoch, dass sich die Lebensdauer der Batterie aufgrund der Volumenveränderung des Siliciums und der Instabilität der Grenzflächen verringert.

**[0009]** Bei einer negativen Silicium-Graphit-Elektrode beispielsweise erhöht sich das Gittervolumen während des Ladevorgangs auf 300 % oder mehr, das Volumen verringert sich während des Entladevorgangs, an der Si-Oberfläche bilden sich durch die Grenzflächenreaktion mit dem $LiPF_6$-Salz chemische Inaktivierungsspezies in großen Mengen, und die Sicherheit und Lebensdauer der Batterie werden verringert durch die geringe Bedeckung mit SEI, die geringe mechanische Festigkeit, den Anstieg des Grenzflächenwiderstands, die Leistungsverschlechterung, die Gasbildung und den Verbrauch der Elektrolytlösung.

**[0010]** Die in diesem Abschnitt offengelegten Sachverhalte dienen lediglich dem besseren Verständnis des allgemeinen Hintergrunds der Erfindung und sind nicht als Anerkennung oder als Hinweis darauf zu verstehen, dass diese Sachverhalte dem Fachmann aus dem Stand der Technik bereits bekannt sind.

ZUSAMMENFASSUNG

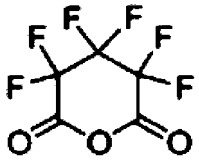
**[0011]** Bevorzugte Aspekte sind eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien, die in der Lage ist, gleichzeitig die SEI-Stabilität einer negativen Silicium-Graphit-Elektrode und die SEI-Stabilität einer positiven Elektrode unter einer Hochspannungsbedingung zu verbessern, wodurch die Stabilität der Lade- und Entladeleistung einer positiven Elektrode mit hoher Kapazität sichergestellt wird, sowie eine Lithium-Sekundärbatterie, die diese enthält.

**[0012]** Die Ziele der vorliegenden Erfindung sind nicht auf das oben genannte Ziel beschränkt, und andere, nicht erwähnte Ziele werden vom Fachmann auf der Grundlage der folgenden Beschreibung klar verstanden werden.

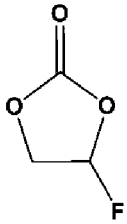
**[0013]** In einem Aspekt wird eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien bereitgestellt, die ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionelles Additiv enthalten kann. Das funktionelle Additiv kann ein Hochspannungsadditiv enthalten, das ein erstes Hochspannungsadditiv und ein zweites Hochspannungsadditiv enthält.

**[0014]** Der hier verwendete Begriff „Hochspannungsadditiv“ bezieht sich auf eine Komponente für eine Elektrolytlösungskomponente einer Lithium-Sekundärbatterie und eine bestimmte Komponente, die zur Verbesserung der SEI-Stabilität z.B. einer negativen Silicium-Graphit-Elektrode und/oder einer positiven Elektrode unter einer Hochspannungsbedingung, z.B. größer als etwa 2,0 V, größer als etwa 2,5 V, größer als etwa 3,0 V, größer als etwa 3,5 V, größer als etwa 4,0 V oder in einem Bereich von etwa 2,0 V bis 4,5 V, beiträgt.

**[0015]** Das erste und das zweite Hochspannungsadditiv können unabhängig voneinander funktionieren und vom gleichen oder einem anderen Typ sein. Wenn beispielsweise das erste und das zweite Hochspannungsadditiv unterschiedlich sind, kann das erste Hochspannungsadditiv eine Eigenschaft haben, die Oxidationsstabilität der Elektrolytlösung zu verbessern und eine Schutzschicht auf der Oberfläche sowohl der positiven als auch der negativen Elektrode zu bilden, während das zweite Hochspannungsadditiv eine Eigenschaft haben kann, unabhängig oder zusätzlich zum ersten Hochspannungsadditiv eine Schutzschicht auf der Oberfläche der negativen Elektrode zu bilden.



Insbesondere kann das erste Hochspannungsadditiv Hexafluorglutarsäureanhydrid mit einer Struktur der Formel 1 und das zweite Hochspannungsadditiv Fluorethylencarbonat mit einer Struktur der Formel 2 enthalten. (Formel 1)



[Formel 2]

**[0016]** Die Elektrolytlösung kann das Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,6 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0017]** Die Elektrolytlösung kann das erste Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten, und die Elektrolytlösung kann das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0018]** Die Elektrolytlösung kann das Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0019]** Die Elektrolytlösung kann das erste Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, und das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0020]** Das funktionelle Additiv kann außerdem Vinylencarbonat (VC) als ein negatives Elektrodenfilmadditiv enthalten.

**[0021]** Die Elektrolytlösung kann das negativen Elektrodenfilmadditiv in einer Menge von etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0022]** Die Elektrolytlösung kann das funktionelle Additiv in einer Menge von etwa 5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0023]** Die Elektrolytlösung kann das erste Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, und das negative Elektrodenfilmadditiv in einer Menge von etwa 1,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, enthalten.

**[0024]** Das Lithiumsalz kann eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $CH_3SO_3Li$, $CF_3SO_3Li$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) und $(CF_3SO_2)_2NLi$ enthalten.

**[0025]** Das Lösungsmittel kann eines oder mehrere aus der Gruppe bestehend aus einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis, einem Lösungsmittel auf Esterbasis, einem Lösungsmittel auf Etherbasis und einem Lösungsmittel auf Ketonbasis enthalten.

**[0026]** In einem Aspekt wird eine Lithium-Sekundärbatterie bereitgestellt, die die Elektrolytlösung enthält. Die Lithium-Sekundärbatterie kann ferner eine positive Elektrode mit einem positiven Elektrodenaktivmaterial, das Ni, Co und Mn enthält, eine negative Elektrode, die ein negatives Elektrodenaktivmaterial auf Kohlenstoffbasis (C), negative Elektrodenaktivmaterialen auf Siliciumbasis (Si) oder Kombinationen davon enthält, und einen Separator, der zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet ist, enthalten.

**[0027]** Die positive Elektrode kann Ni in einer Menge von etwa 80 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht der positiven Elektrode, enthalten.

**[0028]** Weitere Aspekte der Erfindung werden infra beschrieben.

## KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0029]** Die obigen und andere Ziele, Merkmale und andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen klarer verstanden werden, in denen:

**Fig.** 1 ein Diagramm ist, das die Ergebnisse von Lade- und Entladeversuchen von Beispielen gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen zeigt;

**Fig.** 2 ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines Siliciumpartikels (SiO) unter den negativen Elektrodenpartikeln nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist;

**Fig.** 3 ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines Graphitpartikels unter den negativen Elektrodenpartikeln nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist;

**Fig.** 4 ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines positiven Elektrodenpartikels nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist;

**Fig.** 5 ein Analysediagramm einer positiven Elektrode in Bezug auf F 1s nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist;

**Fig.** 6 ein Analysediagramm einer positiven Elektrode in Bezug auf Mn 2p nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist;

**Fig.** 7 ein Analysediagramm einer positiven Elektrode in Bezug auf M-O nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist;

**Fig.** 8 ein Analysediagramm einer negativen Elektrode in Bezug auf Mn 2p nach Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen ist; und

**Fig.** 9 ein Diagramm ist, das die Ergebnisse von Lade- und Entladeversuchen von einem Beispiel gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und von Vergleichsbeispielen zeigt.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0030]** Nachfolgend werden beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen im Detail beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die nachstehend offengelegten Ausführungsformen beschränkt und kann in verschiedenen unterschiedlichen Formen umgesetzt werden. Die hier aufgeführten Ausführungsformen dienen dazu, die Offenbarung der vorliegenden Erfindung vollständig zu machen und dem Fachmann den Umfang der Erfindung vollständig zu vermitteln.

**[0031]** Gleiche Referenznummern beziehen sich auf gleiche Elemente in der Beschreibung der Figuren. In den Zeichnungen können die Größen der Strukturen zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt sein. Es versteht sich, dass, obwohl die Begriffe „erste“, „zweite“ usw. hier verwendet werden, um verschiedene Elemente zu beschreiben, diese Elemente nicht so ausgelegt werden sollten, als seien sie durch diese Begriffe begrenzt, die nur zur Unterscheidung eines Elements von einem anderen verwendet werden. Innerhalb des durch die vorliegende Erfindung definierten Anwendungsbereichs kann beispielsweise ein „erstes“ Element als „zweites“ Element bezeichnet werden, und ebenso kann ein „zweites“ Element als „erstes“ Element bezeichnet werden. Singularformen sind so zu verstehen, dass sie auch die Pluralbedeutung umfassen, sofern aus dem Kontext nicht eindeutig etwas anderes hervorgeht.

**[0032]** Es versteht sich weiter, dass Begriffe wie „umfassen“ oder „hat“, wenn sie in dieser Beschreibung verwendet werden, das Vorhandensein bestimmter Merkmale, ganzer Zahlen, Schritte, Operationen, Elemente, Komponenten oder Kombinationen davon spezifizieren, aber das Vorhandensein oder Hinzufügen eines oder mehrerer anderer Merkmale, ganzer Zahlen, Schritte, Operationen, Elemente, Komponenten oder Kombinationen davon nicht ausschließen. Zusätzlich versteht sich, dass, wenn ein Element wie eine Schicht, ein Film, ein Bereich oder ein Substrat als „auf“ einem anderen Element bezeichnet wird, es sich direkt auf dem anderen Element befinden, oder auch ein dazwischenliegendes Element vorhanden sein kann. Es versteht sich auch, dass, wenn ein Element wie eine Schicht, ein Film, ein Bereich oder ein Substrat, als „unter“ einem anderen Element bezeichnet wird, es sich direkt unter dem anderen Element befinden, oder auch ein dazwischenliegendes Element vorhanden sein kann.

**[0033]** Sofern aus dem Kontext nicht eindeutig etwas anderes hervorgeht, handelt es sich bei allen Zahlen, Abbildungen und/oder Ausdrücken, die in der Beschreibung verwendete Inhaltsstoffe, Reaktionsbedingungen, Polymerzusammensetzungen und Mengen von Mischungen darstellen, um Näherungswerte, die unter anderem verschiedene Messunsicherheiten widerspiegeln, die bei der Ermittlung dieser Zahlen naturgemäß auftreten. Aus diesem Grund sollte der Begriff „etwa“ in allen Fällen so verstanden werden, dass er alle diese Zahlen, Abbildungen und/oder Ausdrücke modifiziert. Sofern nicht ausdrücklich angegeben oder aus dem Kontext ersichtlich, wird der Begriff „etwa“ hier als innerhalb eines normalen Toleranzbereichs, zum Beispiel innerhalb von 2 Standardabweichungen des Mittelwerts, liegend verstanden. „Etwa“ kann als innerhalb von 10 %, 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, 0,1 %, 0,05 % oder 0,01 % des angegebenen Wertes verstanden werden. Sofern sich aus dem Kontext nichts anderes ergibt, werden alle hier angegebenen Zahlenwerte durch den Begriff „etwa“ modifiziert.

**[0034]** Außerdem, wenn in der Beschreibung numerische Bereiche angegeben sind, sind diese Bereiche kontinuierlich und umfassen alle Zahlen vom Minimum bis zum Maximum, einschließlich des Maximums innerhalb jedes Bereichs, sofern nicht anders definiert. Wenn sich der Bereich auf eine ganze Zahl bezieht, umfasst er außerdem alle ganzen Zahlen vom Minimum bis zum Maximum, einschließlich des Maximums innerhalb des Bereichs, sofern nicht anders definiert.

**[0035]** Wird in der Beschreibung auf einen Bereich für einen Parameter Bezug genommen, so umfasst dieser Parameter alle Zahlen einschließlich der Endpunkte, die innerhalb des Bereichs offenbart sind. Beispielsweise umfasst der Bereich „5 bis 10“ die Zahlen 5, 6, 7, 8, 9 und 10 sowie beliebige Unterbereiche, wie die Bereiche 6 bis 10, 7 bis 10, 6 bis 9 und 7 bis 9, und alle Zahlen, wie 5,5, 6,5, 7,5, 5,5 bis 8,5 und 6,5 bis 9, zwischen geeigneten ganzen Zahlen, die in diesen Bereich fallen. Darüber hinaus umfasst der Bereich „10 % bis 30 %“ beispielsweise alle ganzen Zahlen, die Zahlen wie 10 %, 11 %, 12 % und 13 % sowie 30 % und alle Unterbereiche wie 10 % bis 15 %, 12 % bis 18 % oder 20 % bis 30 % sowie alle Zahlen wie 10,5 %, 15,5 % und 25,5 % zwischen den geeigneten ganzen Zahlen, die in den Bereich fallen, einschließen.

**[0036]** Es versteht sich, dass der Begriff „Fahrzeug“ oder „Fahrzeug-“ oder ein ähnlicher Begriff, wie er hier verwendet wird, Kraftfahrzeuge im Allgemeinen umfasst, wie Personenkraftwagen einschließlich Sport Utility Vehicles (SUV), Busse, Lastkraftwagen, verschiedene Nutzfahrzeuge, Wasserfahrzeuge einschließlich einer Vielzahl von Booten und Schiffen, Flugzeuge und dergleichen, und auch Hybridfahrzeuge, Elektrofahrzeuge, Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge, wasserstoffbetriebene Fahrzeuge und andere Fahrzeuge mit alternativen Kraftstoffen (z. B. Kraftstoffe, die aus anderen Ressourcen als Erdöl gewonnen werden). Ein Hybridfahrzeug ist ein Fahrzeug, das über zwei oder mehr Antriebsquellen verfügt, zum Beispiel sowohl benzinbetriebene als auch elektrisch betriebene Fahrzeuge.

**[0037]** Eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien gemäß verschiedenen beispielhaften Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, bei der es sich um ein Material handelt, das einen Elektrolyten für eine Lithium-Sekundärbatterie bildet, enthält ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionelles Additiv.

**[0038]** Das Lithiumsalz kann eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $CH_3SO_3Li$, $CF_3SO_3Li$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) und $(CF_3SO_2)_2NLi$ enthalten.

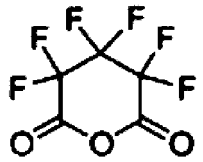
**[0039]** Das Lithiumsalz kann in der Elektrolytlösung in einer molaren Gesamtkonzentration von etwa 0,1 bis 3,0 enthalten sein.

**[0040]** Als Lösungsmittel kann ein beliebiges oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis, einem Lösungsmittel auf Esterbasis, einem Lösungsmittel auf Etherbasis und einem Lösungsmittel auf Ketonbasis verwendet werden.

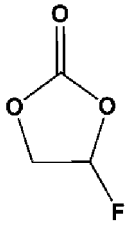
**[0041]** Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dipropylcarbonat (DPC), Methylpropylcarbonat (MPC), Ethylpropylcarbonat (EPC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat (BC), Fluorethylencarbonat (FEC) oder Vinylencarbonat (VC) können als Lösungsmittel auf Carbonatbasis verwendet werden. γ-Butyrolacton (GBL), n-Methylacetat, n-Ethylacetat oder n-Propylacetat können als Lösungsmittel auf Esterbasis verwendet werden. Dibutylether kann als Lösungsmittel auf Etherbasis verwendet werden. Die vorliegende Erfindung ist hierauf jedoch nicht beschränkt.

**[0042]** Darüber hinaus kann das Lösungsmittel auch ein organisches Lösungsmittel auf Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten. Spezifische Beispiele für organische Lösungsmittel auf Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe sind Benzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Cyclohexylbenzol, Isopropylbenzol, n-Butylbenzol, Octylbenzol, Toluol, Xylol und Mesitylen, die allein oder in Kombination verwendet werden können.

**[0043]** In einem Aspekt kann die Elektrolytlösung zweckmäßigerweise ein erstes Hochspannungsadditiv, z.B. Hexafluorglutarsäureanhydrid mit einer Struktur der Formel 1, enthalten, und ein zweites Hochspannungsadditiv, z.B. Fluorethylencarbonat mit einer Struktur der Formel 2, kann als funktionelles Additiv verwendet werden, das der Elektrolytlösung gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zugegeben wird.



[Formel 1]



[Formel 2]

**[0044]** Das erste Hochspannungsadditiv, z.B. Hexafluorglutarsäureanhydrid, kann die Oxidationsstabilität der Elektrolytlösung verbessern und eine Schutzschicht auf der Oberfläche sowohl der positiven als auch der negativen Elektrode bilden und kann in geeigneter Weise in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugegeben werden. Vorzugsweise kann das erste Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,4 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt werden.

**[0045]** Das zweite Hochspannungsadditiv, z. B. Fluorethylencarbonat, kann eine Schutzschicht auf der Oberfläche der negativen Elektrode bilden und kann in geeigneter Weise in einer Menge von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugegeben werden. Vorzugsweise kann das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugegeben werden.

**[0046]** Folglich kann die gesamte Zugabemenge des Hochspannungsadditivs etwa 0,6 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, betragen. Bevorzugt kann die gesamte Zugabemenge des Hochspannungsadditivs etwa 1,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, betragen.

**[0047]** Wenn die Zugabemenge des Hochspannungsadditivs weniger als etwa 0,6 Gew.-% oder insbesondere weniger als etwa 1,1 Gew.-% beträgt, kann der Effekt der Verbesserung der Oxidationsstabilität der Elektrolytlösung unvollständig sein und die Bildung einer ausreichenden Oberflächenschutzschicht ist schwierig, wodurch die erwarteten Effekte unvollständig sind. Wenn die Zugabemenge des Hochspannungsadditivs größer als etwa 4,0 Gew.-% oder insbesondere etwa 3,0 Gew.-% ist, erhöht sich der Widerstand einer Zelle aufgrund der Bildung einer übermäßigen Oberflächenschutzschicht, wodurch sich die Lebensdauer der Zelle verringert.

**[0048]** Währenddessen kann ein negatives Elektrodenfilmadditiv, das dazu dient, einen Film auf der negativen Elektrode zu bilden, zusätzlich als das funktionelle Additiv hinzugefügt werden. Zum Beispiel kann Vinylencarbonat (VC) als negatives Elektrodenfilmadditiv verwendet werden.

**[0049]** Bevorzugt kann das negative Elektrodenfilmadditiv in einer Menge von etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugegeben werden. Insbesondere kann die Zugabemenge des negativen Elektrodenfilmadditivs etwa 1,5 bis 2,5 Gew.-% betragen.

**[0050]** Wenn die Zugabemenge des negativen Elektrodenfilmadditivs weniger als etwa 0,5 Gew.-% beträgt, können sich die langfristigen Lebensdauereigenschaften der Zelle verschlechtern. Wenn die Zugabemenge des negativen Elektrodenfilmadditivs größer als etwa 3,0 Gew.-% ist, kann der Widerstand der Zelle aufgrund der Bildung einer übermäßigen Oberflächenschutzschicht erhöht werden, wodurch die Batterieleistung verringert wird. Insbesondere kann die gesamte Zugabemenge des funktionellen Additivs, das aus dem ersten Hochspannungsadditiv, dem zweiten Hochspannungsadditiv und dem negativen Elektrodenfilmadditiv besteht, etwa 5 Gew.-% oder weniger betragen, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung.

**[0051]** Eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält neben der Elektrolytlösung eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen Separator.

**[0052]** Die positive Elektrode enthält ein positives Elektrodenaktivmaterial auf NCM-Basis, das Ni, Co und Mn enthält. Insbesondere besteht das positives Elektrodenaktivmaterial, das in der positiven Elektrode enthalten ist, nur aus einem positives Elektrodenaktivmaterial auf NCM-Basis mit etwa 80 Gew.-% oder mehr Ni.

**[0053]** Die negative Elektrode enthält mindestens eines ausgewählt aus negativen Elektrodenaktivmaterialen auf Kohlenstoffbasis (C) und Siliciumbasis (Si). Als negatives Elektrodenaktivmaterial auf Kohlenstoffbasis kann mindestens eines ausgewählt aus künstlichem Graphit, natürlichem Graphit, graphitierte Kohlenstofffasern, graphitierte Mesokohlenstoff-Mikroperlen, Fulleren und amorpher Kohlenstoff verwendet werden.

**[0054]** Das negative Elektrodenaktivmaterial auf Siliciumbasis (Si) schließt Siliciumoxid, Siliciumpartikel und Siliciumlegierungspartikel ein.

**[0055]** Währenddessen werden sowohl die positive als auch die negative Elektrode hergestellt, indem ein Aktivmaterial, ein leitfähiges Mittel, ein Bindemittel und ein Lösungsmittel miteinander vermischt werden, um eine Elektrodenaufschlämmung herzustellen, ein Stromkollektor direkt mit der Elektrodenaufschlämmung beschichtet und die Elektrodenaufschlämmung getrocknet wird. Zu diesem Zeitpunkt kann Aluminium (Al) als Stromkollektor verwendet werden. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt. Ein solches Elektrodenherstellungsverfahren ist auf dem Gebiet der Technik, auf das sich die vorliegende Erfindung bezieht, wohlbekannt, und daher wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

**[0056]** Das Bindemittel dient dazu, die Aktivmaterialpartikel untereinander oder die Aktivmaterialpartikel mit dem Stromabnehmer richtig zu verbinden. Zum Beispiel können Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Diacetylcellulose, Polyvinylchlorid, carboxyliertes Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, ein Polymer einschließlich Ethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyurethan, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol-Butadien-Kautschuk, acrylierter Styrol-Butadien-Kautschuk, ein Epoxidharz oder Nylon als Bindemittel verwendet werden. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0057]** Darüber hinaus wird das leitfähige Mittel verwendet, um der Elektrode Leitfähigkeit zu verleihen. Das leitfähige Mittel ist nicht besonders beschränkt, solange das leitfähige Mittel eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist und das leitfähige Mittel keine chemische Veränderung in einer Batterie hervorruft, in der das leitfähige Mittel verwendet wird. Als leitfähiges Mittel können beispielsweise Naturgraphit, künstlicher Graphit, Ruß, Acetylenruß, Ketjenruß, Kohlenstofffasern, Metallpulver, wie Kupfer-, Nickel-, Aluminium- oder Silberpulver, oder Metallfasern verwendet werden. Darüber hinaus können leitfähige Materialien, wie Polyphenylenderivate, allein oder in Kombination verwendet werden.

**[0058]** Der Separator verhindert einen Kurzschluss zwischen der positiven und der negativen Elektrode und bietet einen Bewegungspfad für Lithiumionen. Als Separator kann eine Polymerfolie auf Polyolefinbasis, wie Polypropylen, Polyethylen, Polyethylen/Polypropylen, Polyethylen/Polypropylen/Polyethylen oder Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen, eine mehrschichtige Folie davon, eine mikroporöse Folie, ein Gewebe oder ein Vlies, welche bekannt sind, verwendet werden. Darüber hinaus kann eine poröse Polyolefinfolie, die mit einem Harz beschichtet ist, verwendet werden, die eine ausgezeichnete Stabilität aufweist.

## BEISPIEL

**[0059]** Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen der vorliegenden Erfindung und Vergleichsbeispielen beschrieben.

### Versuch 1: Versuch zu Lade- und Entladeeigenschaften (Vollzelle) bei hoher Temperatur (45 °C) in Abhängigkeit von Art und Zugabemenge des funktionellen Additivs

**[0060]** Um die Lade- und Entladeeigenschaften in Abhängigkeit von der Art und der Zugabemenge eines funktionellen Additivs, das einer Elektrolytlösung zugegeben wurde, zu bestimmen, wurden die Anfangskapazität bei einer hohen Temperatur (45 °C) und die Kapazitätserhaltungsrate nach 100 Zyklen gemessen, während die Art und die Zugabemenge des funktionellen Additivs geändert wurden, wie in Tabelle 1 unten gezeigt, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und **Fig.** 1 dargestellt. Um den Oberflächenschutzeffekt der positiven Elektrode in Abhängigkeit von der Zugabe des funktionellen Additivs zur Elektrolytlösung zu bestim-

men, wurde die Oberfläche einer positiven Elektrode nach 100 Zyklen beobachtet, und die Ergebnisfotos der Oberflächen eines negativen Elektrodenpartikels und eines positiven Elektrodenpartikels sind in den **Fig.** 2 bis **Fig.** 4 dargestellt.

**[0061]** Ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines Siliciumpartikels (SiO) und ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines Graphitpartikels sind in **Fig.** 2 bzw. **Fig.** 3 dargestellt.

**[0062]** Zu diesem Zeitpunkt wurden Zyklen bei 2,5 bis 4,35 V, 1 C und 45 °C durchgeführt, 1 M $LiPF_6$ wurde als Lithiumsalz zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendet, und eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) im Volumenverhältnis 25:45:30 wurde als Lösungsmittel verwendet.

**[0063]** NCM811 wurde als positive Elektrode und Graphit+SiO als negative Elektrode verwendet.

Tabelle 1

| Kl. | Additiv | | | Anfangskapazität @ 1C 1. Zyklus (mAh/g) | Kapazitätserhaltungsrate @ 1C 100 Zyklen (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| | VC | Erstes Hochspannungs additiv | Zweites Hochspannungs additiv | | |
| Vergleichsbeispiel 1 | 2,0 | - | - | 191,4 | 68,2 |
| Vergleichsbeispiel 2 | 2,0 | 0,25 | - | 195,5 | 40,7 |
| Vergleichsbeispiel 3 | 2,0 | - | 1,0 | 197,6 | 72,7 |
| Vergleichsbeispiel 4 | 2,0 | - | 2,0 | 197,2 | 62,3 |
| Beispiel 1 | 2,0 | 0,25 | 2,0 | 198,3 | 81,3 |
| Beispiel 2 | 2,0 | 0,1 | 2,0 | 197,1 | 77,3 |
| Beispiel 3 | 2,0 | 0,5 | 2,0 | 198,5 | 78,9 |
| Beispiel 4 | 2,0 | 1,0 | 2,0 | 190,4 | 75 |

**[0064]** Erstens wurde, wie in Tabelle 1 und **Fig.** 1 gezeigt, in den Beispielen 1 bis 4, in denen die Art und die Zugabemenge des Hochspannungsadditivs gemäß der vorliegenden Erfindung geändert wurden, während ein herkömmliches allgemeines funktionelles Additiv aus VC verwendet wurde, die Kapazitätserhaltungsrate im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1, in dem nur VC verwendet wurde, verbessert.

**[0065]** Insbesondere in den Vergleichsbeispielen 2 und 4, in denen entweder ein erstes Hochspannungsadditiv oder ein zweites Hochspannungsadditiv ausgewählt und zugegeben wurde, war die Kapazitätserhaltungsrate etwas geringer als in Vergleichsbeispiel 1.

**[0066]** Auch in Vergleichsbeispiel 3, in dem das zweite Hochspannungsadditiv ausgewählt und als Hochspannungsadditiv zugesetzt wurde, aber die Zugabemenge des zweiten Hochspannungsadditivs gering war, wurde die Kapazitätserhaltungsrate im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 verbessert, war aber niedriger als in den Beispielen 1 bis 4.

**[0067]** Folglich wird selbst dann, wenn das erste Hochspannungsadditiv, das eines des ersten Hochspannungsadditivs und des zweiten Hochspannungsadditivs ist, als funktionelles Additiv hinzugefügt wird, ein Effekt zur Verbesserung der Kapazitätserhaltungsrate erzielt, aber es ist vorzuziehen, dass sowohl das erste Hochspannungsadditiv als auch das zweite Hochspannungsadditiv innerhalb eines bestimmten Bereichs der Zugabemenge hinzugefügt werden.

**[0068]** **Fig.** 2 ist ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines Siliciumpartikels (SiO) unter den negativen Elektrodenpartikeln nach einem Versuch zu den Lade- und Entladeeigenschaften (Vollzelle) bei einer hohen Temperatur (45 °C). Wie in **Fig.** 2 gezeigt, haben sich in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 Risse in der Oberfläche

des Siliciumpartikels gebildet und in Vergleichsbeispiel 4 hat sich ein dicker Film auf der Oberfläche des Siliciumpartikels gebildet.

**[0069]** Im Gegensatz dazu bildete sich in Beispiel 1 ein gleichmäßiger Film auf der Oberfläche des Siliciumpartikels.

**[0070]** **Fig.** 3 ist ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines Graphitpartikels unter den negativen Elektrodenpartikeln nach einem Versuch zu den Lade- und Entladeeigenschaften (Vollzelle) bei einer hohen Temperatur (45 °C). Aus **Fig.** 3 ist ersichtlich, dass sich in den Vergleichsbeispielen 1 und 4 Risse in der Oberfläche des Graphitpartikels gebildet haben und dass sich in Vergleichsbeispiel 2 ein dünner Film auf der Oberfläche des Graphitpartikels gebildet hat.

**[0071]** Im Gegensatz dazu bildete sich in Beispiel 1 ein gleichmäßiger Film auf der Oberfläche des Graphitpartikels.

**[0072]** **Fig.** 4 ist ein Ergebnisfoto der Oberfläche eines positiven Elektrodenpartikels nach einem Versuch zu den Lade- und Entladeeigenschaften (Vollzelle) bei einer hohen Temperatur (45 °C). Aus **Fig.** 4 ist ersichtlich, dass sich in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 Risse in der Oberfläche des positiven Elektrodenpartikels gebildet haben und dass sich in Vergleichsbeispiel 4 ein dicker Film auf der Oberfläche des positiven Elektrodenpartikels gebildet hat, wie die Oberfläche des Siliciumpartikels der negativen Elektrode.

**[0073]** Im Gegensatz dazu bildete sich in Beispiel 1 ein gleichmäßiger Film auf der Oberfläche des positiven Elektrodenpartikels.

Versuch 2: Messung der Dicke der negativen Elektrode vor und nach dem Versuch zu den Lade- und Entladeeigenschaften (Vollzelle) bei hoher Temperatur (45 °C) in Abhängigkeit von Art und Zugabemenge des funktionellen Additivs

**[0074]** Versuche zum Lade- und Entladeverhalten (Vollzelle) bei hoher Temperatur (45 °C) wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Experiment 1 durchgeführt, die Dicke der negativen Elektrode wurde vor und nach den Experimenten gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

| Klassifizierung | Dicke der negativen Elektrode vor dem Zyklus (μm) | Dicke der negativen Elektrode nach dem Zyklus (μm) | Änderungsrate der Dicke der negativen Elektrode (%) |
|---|---|---|---|
| Vergleichsbeispiel 1 | 72 | 97 | Δ34,7 |
| Vergleichsbeispiel 2 | 74 | 97 | Δ31,1 |
| Vergleichsbeispiel 3 | 73 | 86 | Δ17,8 |
| Vergleichsbeispiel 4 | 73 | 109 | Δ49,3 |
| Beispiel 1 | 72 | 90 | Δ25,0 |
| Beispiel 2 | 73 | 95 | Δ30,1 |
| Beispiel 3 | 73 | 90 | Δ23,3 |
| Beispiel 4 | 73 | 89 | Δ21,9 |

**[0075]** Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, war in den Beispielen 1 bis 4, in denen Art und Zugabemenge des erfindungsgemäßen Hochspannungsadditivs geändert wurden, während ein herkömmliches allgemeines funktionelles Additiv aus VC verwendet wurde, die Änderungsrate der Dicke der negativen Elektrode geringer als in Vergleichsbeispiel 1, in dem nur VC verwendet wurde.

**[0076]** Auch in den Vergleichsbeispielen 2 und 3, in denen eines von dem ersten Hochspannungsadditiv und dem zweiten Hochspannungsadditiv ausgewählt und als Hochspannungsadditiv hinzugefügt wurden, war die Änderungsrate der Dicke der negativen Elektrode geringer als in Vergleichsbeispiel 1.

**[0077]** In Vergleichsbeispiel 4, in dem das zweite Hochspannungsadditiv ausgewählt und als Hochspannungsadditiv zugegeben wurde, aber die Zugabemenge des zweiten Hochspannungsadditivs groß war, war die Änderungsrate der Dicke der negativen Elektrode jedoch etwas größer als in Vergleichsbeispiel 1.

**[0078]** Folglich ist es auch im Hinblick auf die Änderungsrate der Dicke der negativen Elektrode vorteilhaft, wenn sowohl das erste Hochspannungsadditiv als auch das zweite Hochspannungsadditiv als Hochspannungsadditiv, das als funktionelles Additiv zugesetzt wird, innerhalb eines bestimmten Bereichs der Zugabemenge zugegeben werden.

Versuch 3: Versuch zu Lade- und Entladeeigenschaften (Vollzelle) bei hoher Temperatur (45 °C) in Abhängigkeit von Art und Zugabemenge des funktionellen Additivs

**[0079]** Um die Lade- und Entladeeigenschaften in Abhängigkeit von der Art und der Zugabemenge eines funktionellen Additivs zu bestimmen, das einer Referenzelektrolytlösung mit geänderten Komponenten zugesetzt wurde, wurden im Vergleich zu Versuch 1 die Anfangskapazität bei einer hohen Temperatur (45 °C) und die Kapazitätserhaltungsrate nach 100 Zyklen gemessen, während die Art und die Zugabemenge des funktionellen Additivs geändert wurden, wie in Tabelle 3 unten gezeigt, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und **Fig.** 9 dargestellt.

**[0080]** Zu diesem Zeitpunkt wurden Zyklen bei 2,5 bis 4,35 V, 1 C und 45 °C durchgeführt, 0,5 LiFSI + 0,5 M $LiPF_6$ wurden als Lithiumsalz zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendet, und eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) im Volumenverhältnis 25:45:30 wurde als Lösungsmittel verwendet.

**[0081]** NCM811 wurde als positive Elektrode und Graphit+SiO als negative Elektrode verwendet.

Tabelle 3

| Kl. | Additiv | | | Anfangskapazität @ 1C 1. Zyklus (Ah/g) | Kapazitätserhaltungsrate @1C 100 Zyklen (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| | VC | Erstes Hochspannungs additiv | Zweites Hochspannungs additiv | | |
| Vergleichs beispiel 5 | 2,0 | - | - | 1,24 | 68,8 |
| Vergleichs beispiel 1 6 | 2,0 | - | 2,0 | 1,24 | 70,2 |
| Beispiel 5 | 2,0 | 0,25 | 2,0 | 1,24 | 75,5 |

**[0082]** Wie aus Tabelle 3 und **Fig.** 9 hervorgeht, wurde in Beispiel 5, in dem die Art und die Zugabemenge des Hochspannungsadditivs gemäß der vorliegenden Erfindung zugegeben wurden, während ein herkömmliches allgemeines funktionelles Additiv von VC verwendet wurde, die Kapazitätserhaltungsrate im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 5, in dem nur VC verwendet wurde, und Vergleichsbeispiel 6, in dem das zweite Hochspannungsadditiv ausgewählt und als Hochspannungsadditiv zugegeben wurde, verbessert.

**[0083]** Gemäß verschiedenen beispielhaften Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann bevorzugt eine Elektrolytlösung verwendet werden, die ein Hochspannungsadditiv enthält, wodurch die Oxidationsstabilität einer 4,4-V-Elektrolytlösung sichergestellt wird. Folglich kann die Nebenreaktivität bei einer hohen Spannung gehemmt werden, wodurch die langfristigen Lebensdauereigenschaften einer Lithium-Sekundärbatterie verbessert werden können.
Darüber hinaus wird der Abbau der Oberfläche einer positiven Elektrode verhindert und die Stabilität eines negativen Elektrodenfilms kann durch die Elektrolytlösung verbessert werden, wodurch die Lebensdauer der Lithium-Sekundärbatterie erhöht wird.

**[0084]** Außerdem kann die Lebensdauerstabilität der Batterie bei hohen Temperaturen und hohen Spannungen sichergestellt werden, wodurch die Marktfähigkeit der Batterie verbessert wird.

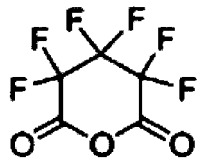
**[0085]** Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen und die obige beispielhafte Ausführungsform beschrieben wurde, wird die vorliegende Erfindung nicht dadurch, sondern durch die beigefügten Ansprüche definiert. Dementsprechend wird es für den Fachmann offensichtlich sein,

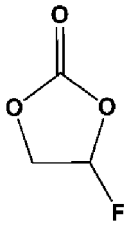
dass verschiedene Modifikationen und Variationen in der vorliegenden Erfindung gemacht werden können, ohne von der technischen Idee der beigefügten Ansprüche abzuweichen.

**Patentansprüche**

1. Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien, wobei die Elektrolytlösung ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionelles Additiv umfasst,
wobei das funktionelle Additiv ein Hochspannungsadditiv umfasst, das ein erstes Hochspannungsadditiv und ein zweites Hochspannungsadditiv enthält,
wobei das erste Hochspannungsadditiv eine Verbindung mit einer Struktur der Formel 1 umfasst und ein zweites Hochspannungsadditiv eine Verbindung mit einer Struktur der Formel 2 umfasst,

[Formel 1]





[Formel 2]

2. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei die Elektrolytlösung das Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,6 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst.

3. Elektrolytlösung nach Anspruch 2, wobei:
die Elektrolytlösung das erste Hochspannungsadditiv in dem Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst, und
die Elektrolytlösung das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst.

4. Elektrolytlösung nach Anspruch 2, wobei die Elektrolytlösung das Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst.

5. Elektrolytlösung nach Anspruch 4, wobei: die Elektrolytlösung das erste Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst, und die Elektrolytlösung das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst.

6. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei das funktionelle Additiv ferner Vinylencarbonat (VC) als negatives Elektrodenfilmadditiv umfasst.

7. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, wobei die Elektrolytlösung das negative Elektrodenfilmadditiv in einer Menge von etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, umfasst.

8. Elektrolytlösung nach Anspruch 9, wobei die gesamte Zugabemenge des funktionellen Additivs 5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, beträgt.

9. Elektrolytlösung nach Anspruch 8, wobei die Elektrolytlösung umfasst:
das erste Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung,
das zweite Hochspannungsadditiv in einer Menge von etwa 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, und

das negative Elektrodenfilmadditiv in einer Menge von etwa 1,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung.

10. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei das Lithiumsalz eines oder mehrere ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $CH_3SO_3Li$, $CF_3SO_3Li$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) und $(CF_3SO_2)_2NLi$ umfasst.

11. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel eines oder mehrere ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis, einem Lösungsmittel auf Esterbasis, einem Lösungsmittel auf Etherbasis und einem Lösungsmittel auf Ketonbasis.

12. Lithium-Sekundärbatterie, umfassend die Elektrolytlösung nach Anspruch 1.

13. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 12, ferner umfassend:
eine positive Elektrode umfassend ein positives Elektrodenaktivmaterial, das Ni, Co und Mn umfasst;
eine negative Elektrode umfassend negative Elektrodenaktivmaterialien auf Kohlenstoffbasis (C), negative Elektrodenaktivmaterialien auf Siliciumbasis (Si) oder Kombinationen davon; und
einen Separator, der zwischen der positiven und der negativen Elektrode angeordnet ist.

14. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 13, wobei die positive Elektrode Ni in einer Menge von etwa 80 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gewicht der positiven Elektrode, umfasst.

Es folgen 9 Seiten Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

**FIG. 1**

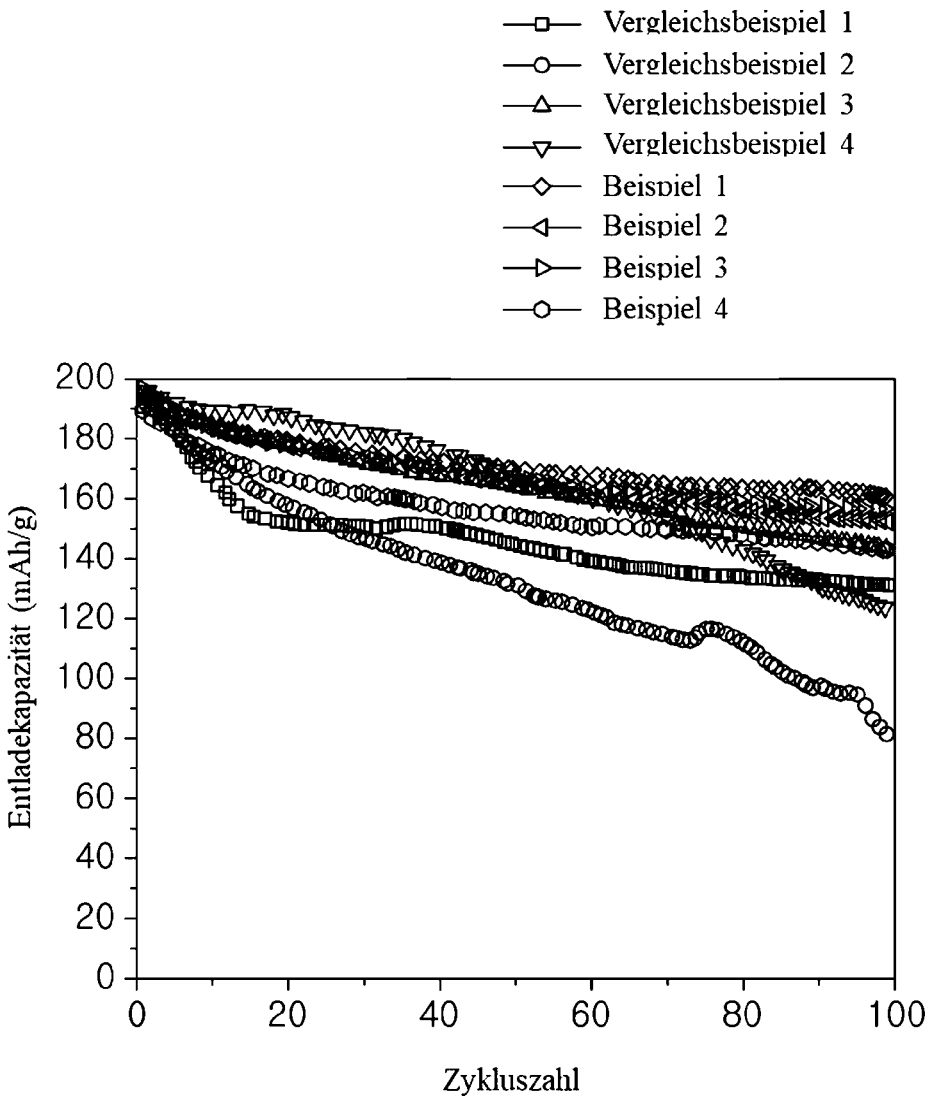


**FIG. 2**

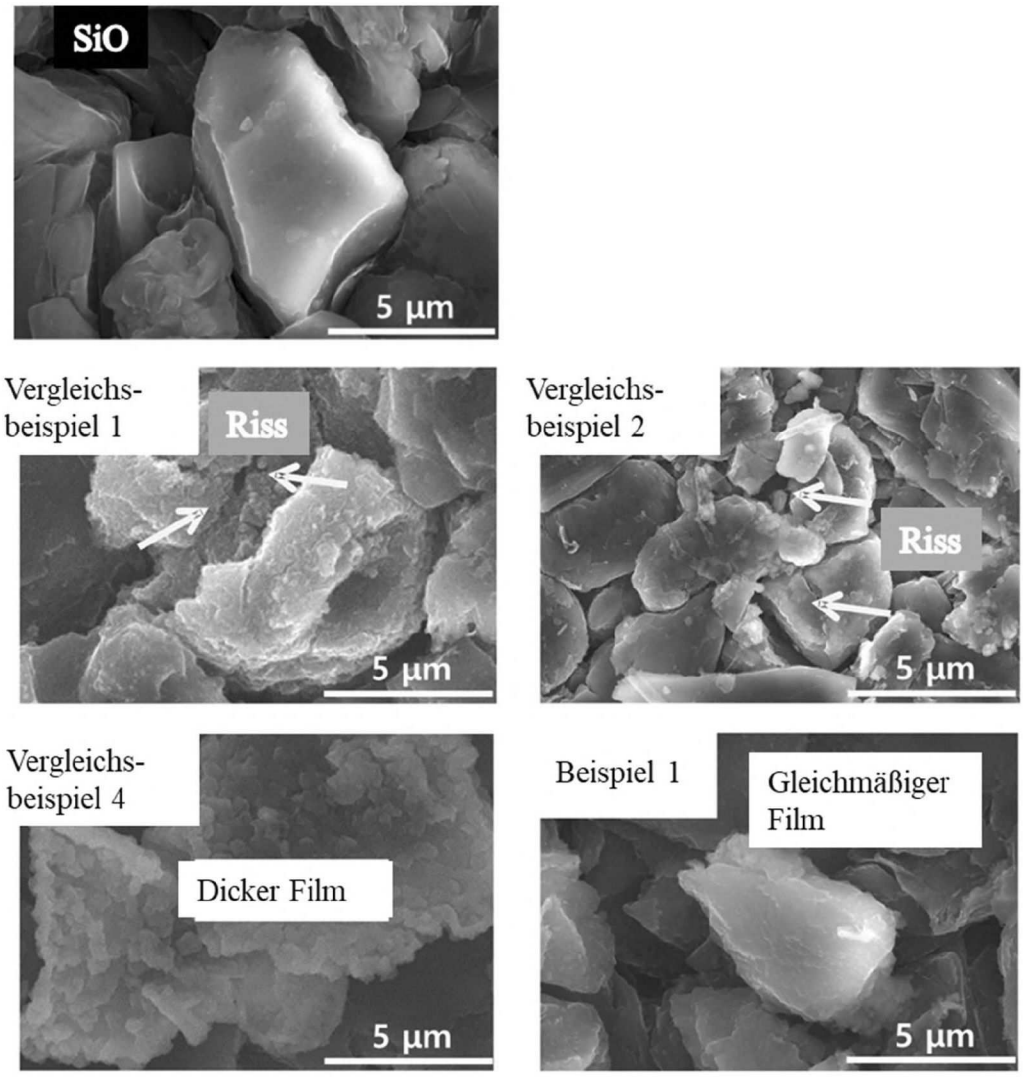

SiO
5 µm
Vergleichs-
beispiel 1
Riss
5 µm
Vergleichs-
beispiel 2
Riss
5 µm
Vergleichs-
beispiel 4
Dicker Film
5 µm
Beispiel 1
Gleichmäßiger
Film
5 µm

**FIG. 3**

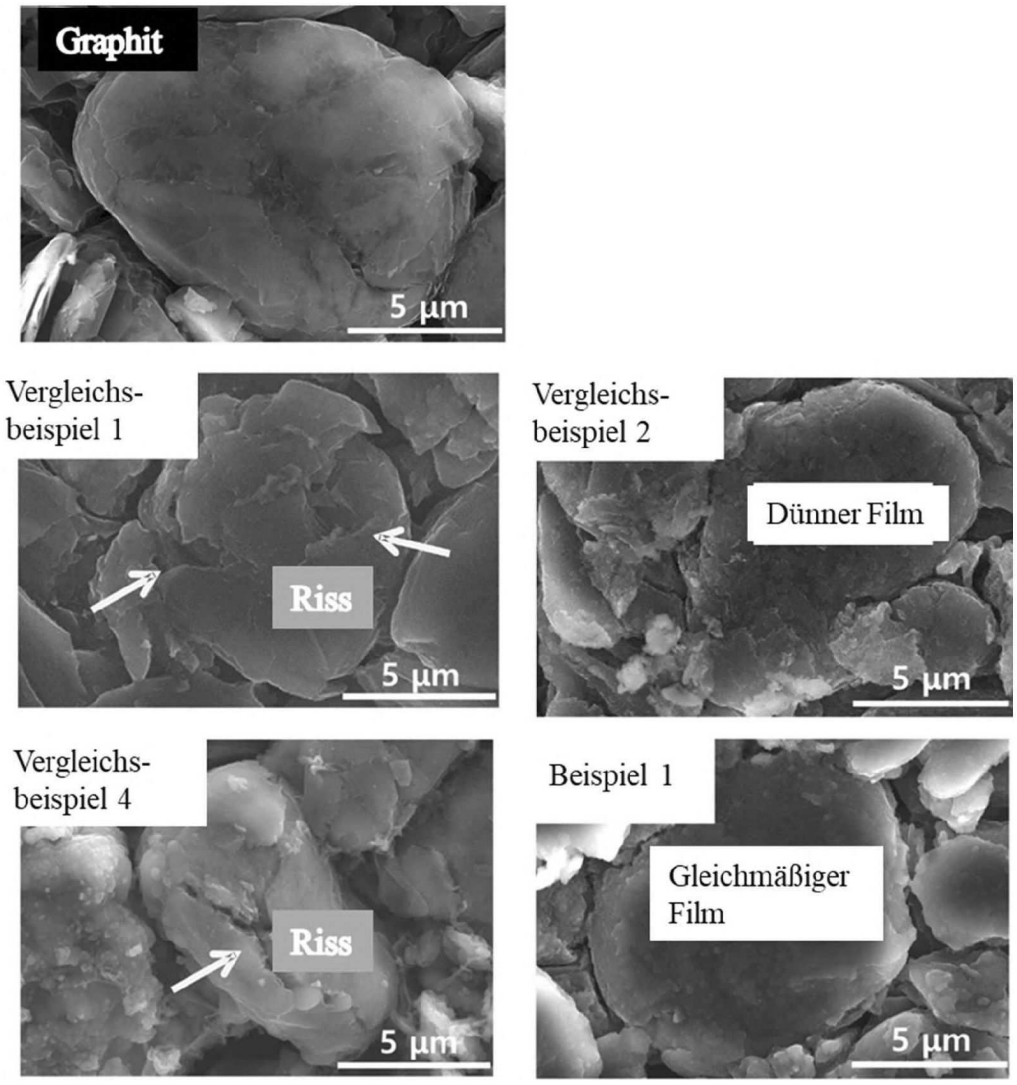

Graphit
5 µm
Vergleichs-
beispiel 1
Riss
5 µm
Vergleichs-
beispiel 2
Dünner Film
5 µm
Vergleichs-
beispiel 4
Riss
5 µm
Beispiel 1
Gleichmäßiger
Film
5 µm

**FIG. 4**

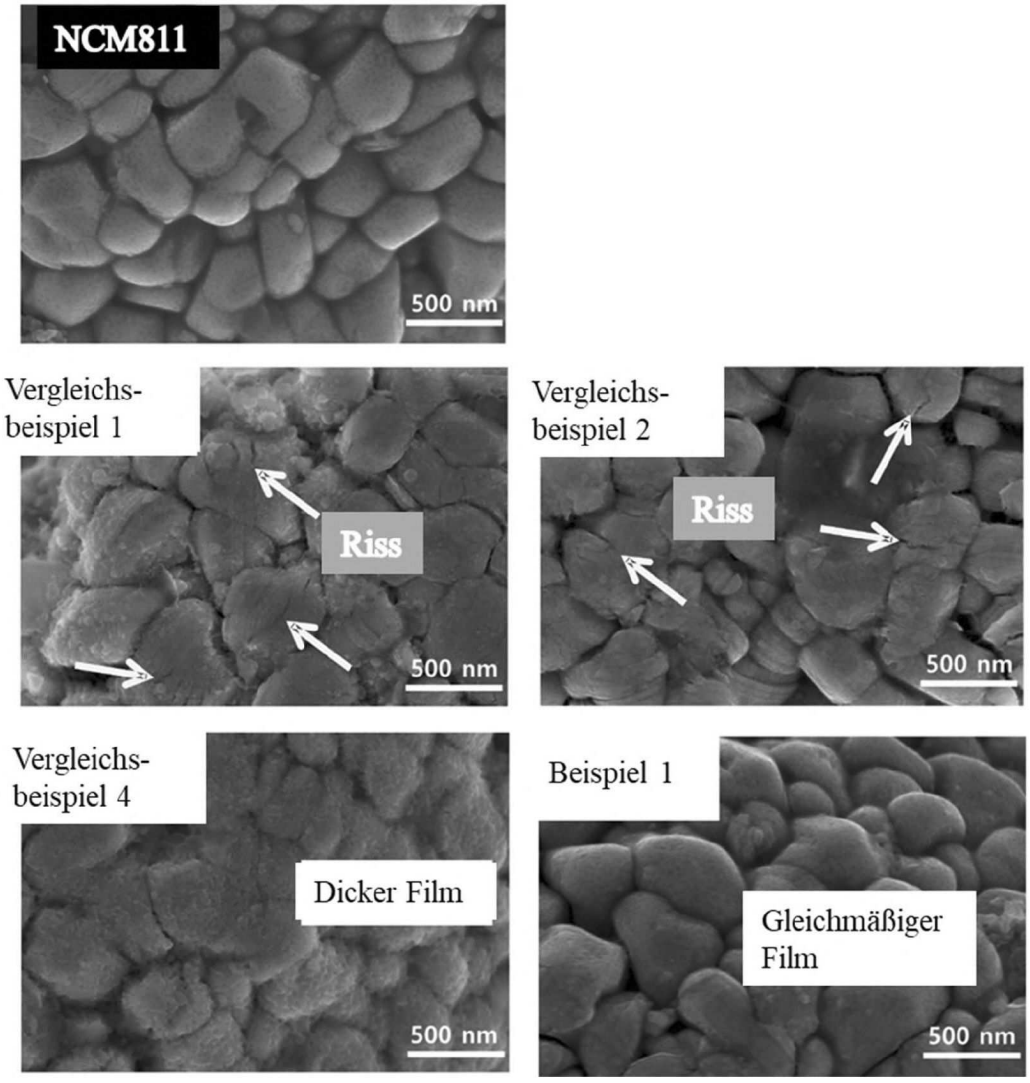

NCM811
500 nm
Vergleichs-
beispiel 1
Riss
500 nm
Vergleichs-
beispiel 2
Riss
500 nm
Vergleichs-
beispiel 4
Dicker Film
500 nm
Beispiel 1
Gleichmäßiger
Film
500 nm

**FIG. 5**

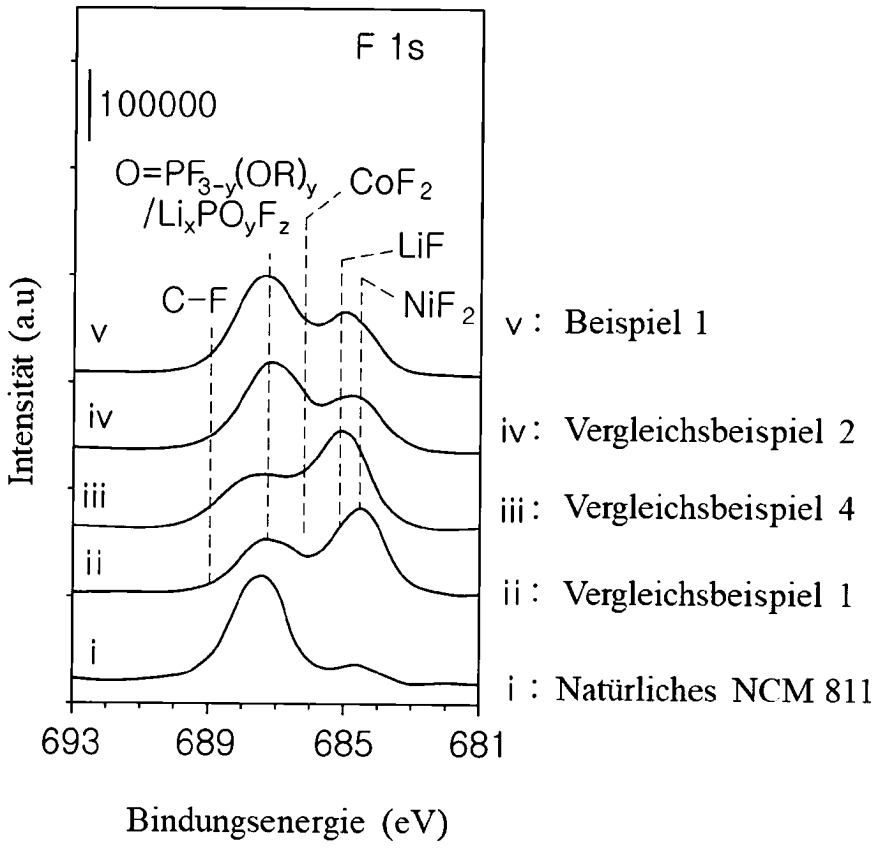

F 1s
100000
O=PF3-y(OR)y
/LixPOyFz
CoF2
LiF
NiF2
C-F
v
iv
iii
ii
i
Intensität (a.u)
693
689
685
681
Bindungsenergie (eV)
v : Beispiel 1
iv : Vergleichsbeispiel 2
iii : Vergleichsbeispiel 4
ii : Vergleichsbeispiel 1
i : Natürliches NCM 811

**FIG. 6**

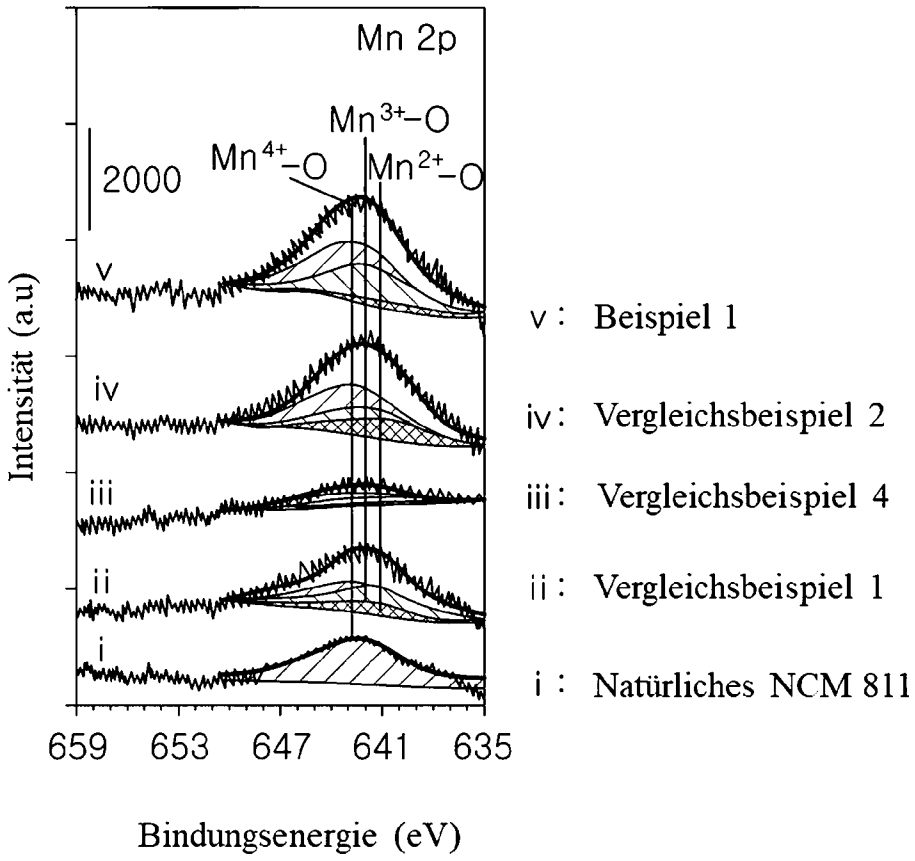

Mn 2p
Mn3+–O
Mn4+–O
Mn2+–O
2000
v
iv
iii
ii
i
Intensität (a.u)
659
653
647
641
635
Bindungsenergie (eV)
v : Beispiel 1
iv : Vergleichsbeispiel 2
iii : Vergleichsbeispiel 4
ii : Vergleichsbeispiel 1
i : Natürliches NCM 811

**FIG. 7**

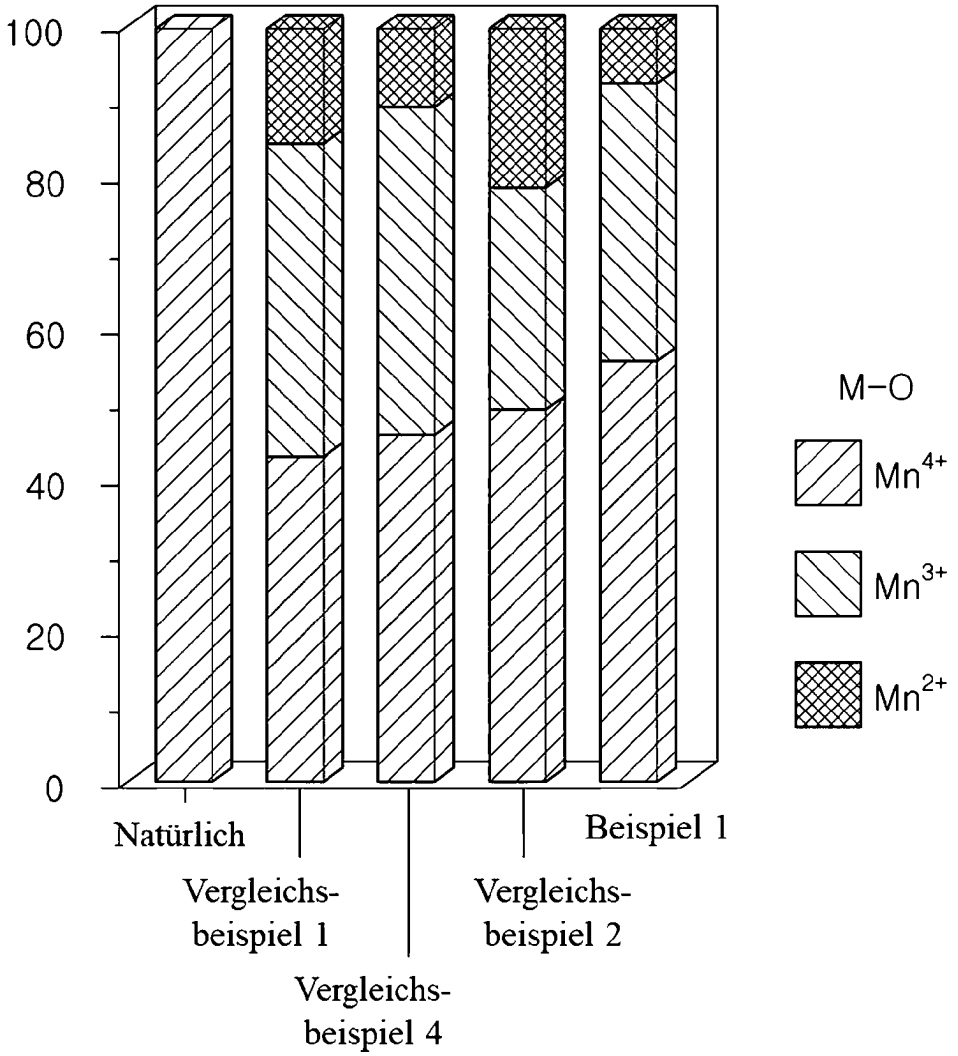
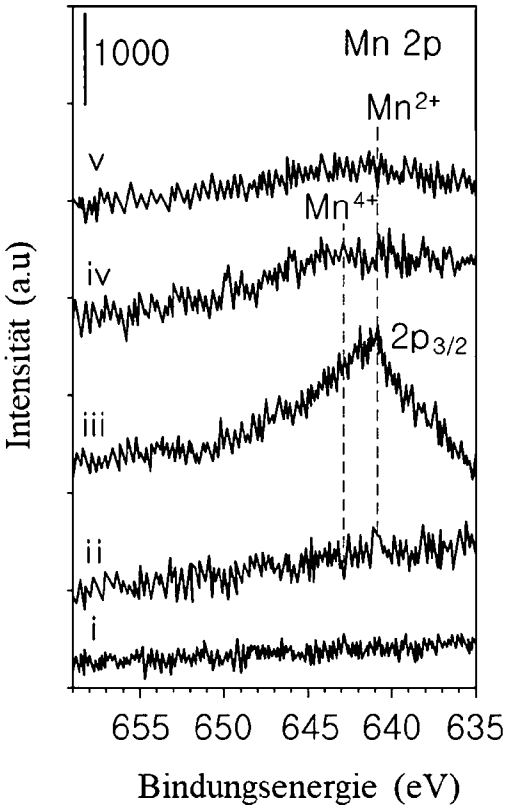

100
80
60
40
20
0
M−O
Mn4+
Mn3+
Mn2+
Natürlich
Vergleichs-beispiel 1
Vergleichs-beispiel 4
Vergleichs-beispiel 2
Beispiel 1

**FIG. 8**




v : Beispiel 1

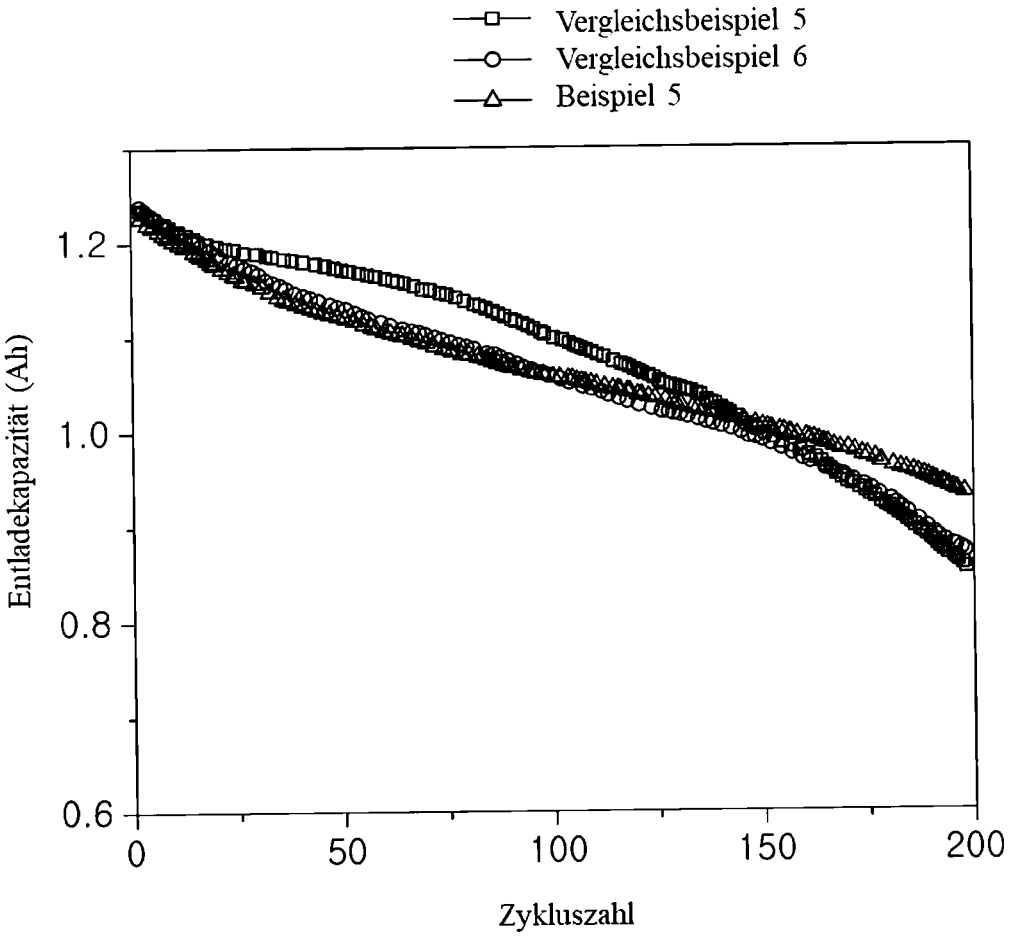
iv : Vergleichsbeispiel 2

iii : Vergleichsbeispiel 4

ii : Vergleichsbeispiel 1

i : Natürliches Graphit + SIO

**FIG. 9**




 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.