(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2022 133 494 A1** 2023.10.26

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2022 133 494.5**
(22) Anmeldetag: **15.12.2022**
(43) Offenlegungstag: **26.10.2023**

(51) Int Cl.: ***H01M 10/056*** (2010.01)

(30) Unionspriorität:
10-2022-0048597 20.04.2022 KR

(71) Anmelder:
Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Kia Corporation, Seoul, KR; University-Industry Cooperation Group of Kyung Hee University, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR

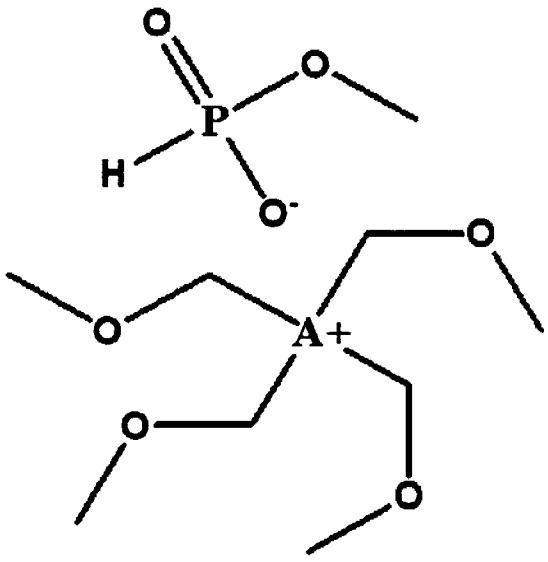
(74) Vertreter:
Viering, Jentschura & Partner mbB Patent- und Rechtsanwälte, 01099 Dresden, DE

(72) Erfinder:
Kwak, Kyu Ju, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Kim, Won Keun, Seoul, KR; Kwon, Eun Ji, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR; Seo, Samuel, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR; Lee, Dong Hyun, Seoul, KR; Ryu, Kyoung Han, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR; Oh, Yeon Jong, Seoul, KR; Lee, Je Seung, Seoul, KR; Kim, Dae Won, Seoul, KR; Lee, Su Yeon, Yeongam-gun, Jeollanam-do, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLYT FÜR EINE LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIE, WELCHER EINE IONISCHE FLÜSSIGKEIT AUFWEIST, WELCHE EINE ETHER-FUNKTIONELLE GRUPPE ENTHÄLT, UND EINE LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIE, WELCHE DENSELBEN AUFWEIST**

(57) Zusammenfassung: Elektrolyt für eine Lithium-Sekundärbatterie, welcher eine ionische Flüssigkeit aufweist, welche eine Ether-funktionelle Gruppe enthält, und eine Lithium-Sekundärbatterie, welche denselben aufweist, wodurch Effekte des Senkens der Viskosität und Verbesserns von Lithium-Ionen-Leitfähigkeit, sogar wenn ein Molekulargewicht erhöht ist, bereitgestellt werden.



7 funktionelle Gruppen

Beschreibung

HINTERGRUND

(a) Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Offenbarung/Erfindung betrifft einen Elektrolyten für eine Lithium-Sekundärbatterie, welcher eine ionische Flüssigkeit aufweist, welche eine Ether-funktionelle Gruppe enthält, und eine Lithium-Sekundärbatterie, welche den hierin offenbarten Elektrolyten aufweist.

(b) Hintergrundtechnik

[0002] Die Entwicklung von Elektrolyten für Lithium-Sekundärbatterien auf der Grundlage ionischer Flüssigkeiten, von denen erwartet wird, dass sie Batterien mit hervorragender Stabilität ausbilden (z.B. entwerfen) wegen bemerkenswert geringer Flüchtigkeit und Entflammbarkeit und einem breiten Spannungsbereich davon, zieht große Aufmerksamkeit auf sich. Konventionelle Pyridinium-basierte und Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten haben eine geringe Reduktionsstabilität und sind folglich für Lithium-Sekundärbatterien nicht geeignet (z.B. nicht anwendbar). Carbonat-basierte organische Lösungsmittel gemischte Elektrolyte haben Begrenzungen bei einem Verringern der Entflammbarkeit (z.B. können diese Elektrolyten die Entflammbarkeit nur begrenzt verringern), was ein Nachteil von konventionellen Elektrolyten ist, und haben eine geringe ionische Leitfähigkeit verglichen mit Viskosität. Zusätzlich, wenn konventionelle ionische Flüssigkeiten in Form von feststoffähnlichen Gel-Elektrolyten bei Lithium-Sekundärbatterien angewendet werden, kann ein Problem eines hohen Grenzflächenwiderstands zwischen der Lithiumelektrode und dem Elektrolyten auftreten.

[0003] Die in diesem Hintergrund-Abschnitt offenbarten Informationen dienen lediglich dazu, das Verständnis des Hintergrunds der Offenbarung/Erfindung zu verbessern und können deshalb Informationen enthalten, welche nicht zum Stand der Technik gehören, welcher dem Durchschnittsfachmann bereits bekannt ist.

KURZERLÄUTERUNG DER OFFENBARUNG/ERFINDUNG

[0004] Die vorliegende Offenbarung/Erfindung stellt einen Elektrolyten für Lithium-Sekundärbatterien bereit, welcher fähig ist, Lithium-Ionen-Leitung zu erhöhen und Viskosität zu verringern.

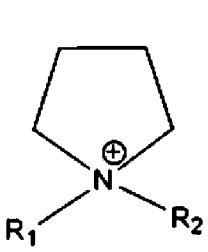
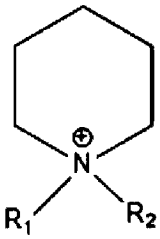
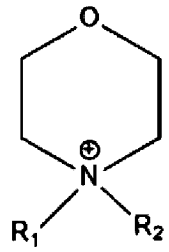
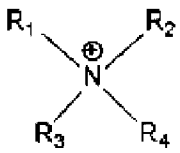
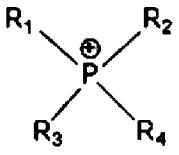
[0005] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Offenbarung/Erfindung, einen Elektrolyten für Lithium-Sekundärbatterien bereitzustellen, welcher fähig ist, eine flüssige Phase beizubehalten sogar, wenn er mit einem Lithiumsalz gemischt wird/ist.

[0006] Die Aufgaben der vorliegenden Offenbarung/Erfindung sind nicht auf die obenbeschriebenen beschränkt. Andere Aufgaben der vorliegenden Offenbarung/Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung verstanden und können mittels Mittel ausgeführt werden, welche in den Ansprüchen und Kombinationen davon definiert sind.

[0007] In einem Aspekt stellt die vorliegende Offenbarung/Erfindung einen Elektrolyten für eine Lithium-Sekundärbatterie (z.B. für einen Lithium-Akkumulator) bereit, welcher eine ionische Flüssigkeit, welche ein Kation und ein Anion enthält, und ein Metallsalz aufweist, wobei zumindest eines von dem Kation und dem Anion eine Ethergruppe aufweist.

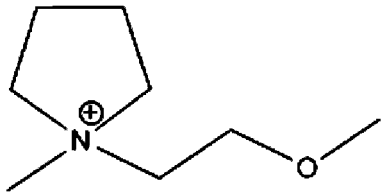
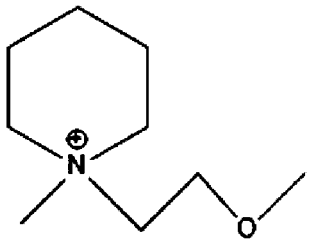
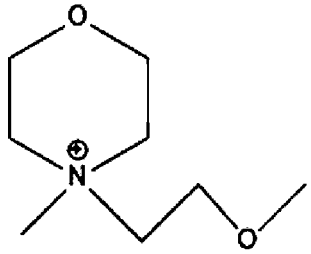
[0008] Das Kation kann Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium, Phosphonium oder Kombinationen davon aufweisen.

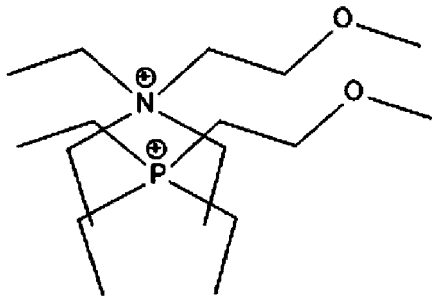
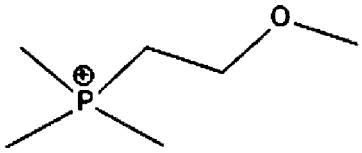
[0009] Das Kation kann aufweisen:

, oder Kombinationen davon, wobei R_1, R_2, R_3 und R_4 jeweils eine substituierte oder unsubstituierte C1-C12-Alkylgruppe aufweisen, zumindest eines von R_1, R_2, R_3 und R_4 eine aliphatische Verbindung aufweist, welche die Ethergruppe aufweist.

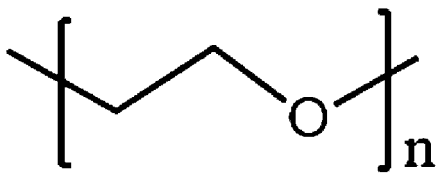
[0010] Das Kation kann aufweisen:

, oder Kombinationen davon.

[0011] Das Anion kann die Ethergruppe aufweisen, welche dargestellt wird mittels:

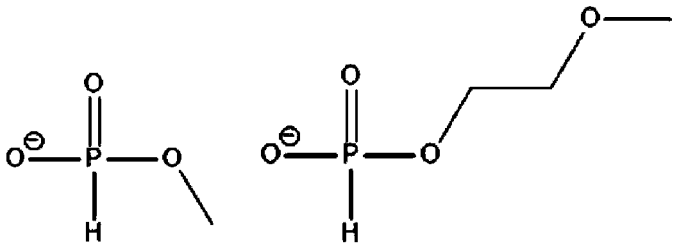


,

wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist.

[0012] Das Anion kann Phosphit, Phosphat, Sulfid (z.B. Thioether) oder Kombinationen davon aufweisen.

[0013] Insbesondere kann das Anion aufweisen:



, oder Kombinationen davon.

[0014] Die ionische Flüssigkeit kann 1 bis 7 Ethergruppen aufweisen.

[0015] Eine niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO)-Energie des Elektrolyten kann höher sein als ein niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO)-Energieniveau von Lithium (z.B. kann eine LUMO-Energie des Elektrolyten höher sein als ein LUMO-Energieniveau von Lithium).

[0016] Der Elektrolyt oder die ionische Flüssigkeit kann in einem Temperaturbereich von 15°C bis 25°C in flüssigem Zustand sein, wenn die ionische Flüssigkeit ein Molekulargewicht von 350 g/mol oder weniger hat.

[0017] Das Metallsalz kann ein Salz sein, welches die Struktur A^+B^- hat, wobei A^+ zumindest ein Alkalimetallkation aufweist, und wobei B^- aufweist: BF_4^-, $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $C_2H_5BF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, $n\text{-}C_3H_7BF_3^-$, $n\text{-}C_4F_9BF_3^-$, PF_6^-, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(SO_2C_2F_5)_2^-$, $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^-, $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, $AlCl_4^-$, $F(HF)_{2,3}^-$, BOB^-, $ODFB^-$, oder Kombinationen davon.

[0018] Ein Molverhältnis der ionischen Flüssigkeit zum Metallsalz kann in einem Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1 sein.

[0019] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Offenbarung/Erfindung eine Lithium-Sekundärbatterie bereit, welche eine Kathode, eine Anode, welche ein Lithiummetall aufweist, und einen Separator aufweist, welcher zwischen der Kathode und der Anode (z.B. dazwischen) eingefügt ist, wobei die Lithium-Sekundärbatterie mit dem Elektrolyten imprägniert ist.

[0020] Weitere Aspekte und Ausführungsformen der Offenbarung/Erfindung sind infra erörtert.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0021] Die obigen und andere Merkmale der vorliegenden Offenbarung/Erfindung werden detailliert unter Bezugnahme auf bestimmte beispielhafte Ausführungsformen davon beschrieben, welche in den begleitenden Zeichnungen, welche nachstehend nur zur Veranschaulichung wiedergegeben werden, dargestellt sind und folglich für die vorliegende Offenbarung/Erfindung nicht beschränkend sind.

Fig. 1 zeigt eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß der vorliegenden Offenbarung/Erfindung.

Fig. 2 zeigt ein Kation und ein Anion einer ionischen Flüssigkeit des Stands der Technik.

Fig. 3 zeigt ein Kation und ein Anion einer ionischen Flüssigkeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung/Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0022] Die oben beschriebenen Aufgaben/Gegenstände sowie andere Aufgaben/Gegenstände, Merkmale und Vorteile werden aus den folgenden Ausführungsformen mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen verstanden. Jedoch ist die vorliegende Offenbarung/Erfindung nicht auf die Ausführungsformen beschränkt und kann in unterschiedlichen Formen ausgeführt sein/werden. Die Ausführungsformen werden nur vorgeschlagen, um ein gründliches und vollständiges Verständnis des offengelegten Kontexts zu ermöglichen und den Fachmann ausreichend über das technische Konzept der vorliegenden Offenbarung/Erfindung zu informieren.

[0023] Ähnliche (z.B. gleiche) Bezugszeichen beziehen sich durchgehend durch die Beschreibung der Figuren auf ähnliche (z.B. gleiche) Elemente. In den Zeichnungen können die Größen von Strukturen um der Klarheit willen übertrieben sein. Obwohl die Begriffe „erste(r, s)“, „zweite(r, s)“ etc. hierin verwendet werden,

um verschiedene Elemente zu beschreiben, sollten diese Elemente nicht so ausgelegt werden, als seien sie durch diese Begriffe beschränkt, die nur dazu verwendet werden, um ein Element von einem anderen zu unterscheiden. Zum Beispiel kann innerhalb des Geltungsbereichs, welcher durch die vorliegende Offenbarung/Erfindung definiert ist, ein „erstes“ Element als „zweites“ Element bezeichnet werden, und in ähnlicher Weise kann ein „zweites“ Element als „erstes“ Element bezeichnet werden. Singularformen sollen auch Pluralformen aufweisen, sofern aus dem Kontext nicht klar etwas anderes hervorgeht.

[0024] Die Begriffe „aufweist“ und/oder „hat“ spezifizieren, wenn sie in dieser Spezifikation verwendet werden, das Vorhandensein genannter Merkmale, ganzer Zahlen, Schritte, Vorgänge, Elemente, Komponenten oder Kombinationen davon, schließen aber das Vorhandensein oder Hinzufügen eines oder mehrerer weiterer Merkmale, ganzer Zahlen, Schritte, Vorgänge, Elemente, Komponenten oder Kombinationen davon nicht aus. Zusätzlich wird verstanden, dass, wenn ein Element, wie z.B. eine Schicht, ein Film, ein Bereich oder ein Substrat, bezeichnet wird als sei es „auf“ einem anderen Element, kann es direkt auf dem anderen Element sein oder es kann auch ein dazwischenliegendes Element vorhanden sein. Ferner, wenn ein Element, wie z. B. eine Schicht, ein Film, ein Bereich oder ein Substrat, bezeichnet wird als sei es „unter“ einem anderen Element, kann es direkt unter dem anderen Element sein, oder es kann auch ein dazwischenliegendes Element vorhanden sein.

[0025] Sofern der Kontext nicht eindeutig etwas anderes anzeigt, sind alle Zahlen, Figuren und/oder Ausdrücke, welche Inhaltsstoffe, Reaktionsbedingungen, Polymerzusammensetzungen und Mengen von Gemischen repräsentieren, welche in der Spezifikation verwendet werden, Näherungen, welche verschiedene Messunsicherheiten widerspiegeln, welche beim Erhalten (z.B. Ermitteln) dieser Zahlen (z.B. Figuren) naturgemäß auftreten, unter anderem. Aus diesem Grund soll verstanden werden, dass in allen Fällen der Begriff „etwa“ alle Zahlen, Figuren und/oder Ausdrücke modifiziert. Zusätzlich, wenn in der Beschreibung numerische Bereiche angegeben sind, sind diese Bereiche kontinuierlich und weisen alle Zahlen vom Minimum bis zum Maximum auf, einschließlich des Maximums in jedem Bereich, sofern nicht anders definiert. Ferner, wenn sich der Bereich auf eine ganze Zahl bezieht, weist er alle ganzen Zahlen vom Minimum bis zum Maximum auf, einschließlich des Maximums im Bereich, soweit nicht anders definiert.

[0026] **Fig.** 1 ist eine Querschnittsansicht, welche eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß der vorliegenden Offenbarung/Erfindung darstellt. Bezugnehmend auf **Fig.** 1 kann die Lithium-Sekundärbatterie eine Kathode 10, eine Anode 20 und einen Separator 30, der zwischen der Kathode 10 und der Anode 20 angeordnet ist, aufweisen. Die Lithium-Sekundärbatterie kann mit einem Elektrolyten (nicht gezeigt) imprägniert sein.

[0027] Die Kathode 10 kann ein Kathodenmaterial (engl. cathode active material), ein Bindemittel, ein leitfähiges Material (z.B. ein elektrisch leitfähiges Material) und/oder ähnliches aufweisen.

[0028] Das Kathodenmaterial kann Lithiumcobaltoxid, Lithiumnickelcobaltmanganoxid, Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid, Lithiumeisenphosphat, Lithiummanganoxid oder Kombinationen davon aufweisen. Jedoch ist das Kathodenmaterial nicht darauf beschränkt, und jedes Kathodenmaterial, welches in der Technik verfügbar ist, kann verwendet werden.

[0029] Das Bindemittel ist eine Komponente, welche beim Binden des Kathodenmaterials an das leitfähige Material und beim (Ver-)Binden mit dem Stromabnehmer unterstützt, und Polyvinylidenfluorid, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose (CMC), Stärke, Hydroxypropylcellulose, regenerierte Cellulose, Polyvinylpyrrolidon, Tetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM), sulfoniertes EPDM, Styrol-Butadien-Kautschuk, Fluorkautschuk, verschiedene Copolymere und/oder ähnliches aufweist.

[0030] Das leitfähige Material ist nicht besonders beschränkt, solange es Leitfähigkeit (z.B. elektrische Leitfähigkeit) besitzt, ohne eine chemische Veränderung in der Batterie zu verursachen. Beispiele des leitfähigen Materials weisen auf: Graphit wie z.B. natürlicher Graphit oder künstlicher Graphit; Kohlenstoff-basierte Stoffe wie z.B. Industrieruß, Acetylenschwarz, Ketjenschwarz, Kanalschwarz, Flammruß, Lampenschwarz und/oder Thermalruß; leitfähige Fasern wie z.B. Kohlenstofffasern und/oder Metallfasern; Metallpulver wie z.B. Kohlenstofffluorid- (z.B. Graphitfluorid-), Aluminium und/oder Nickelpulver; leitfähige Whisker wie z.B. Zinkoxid und/oder Kaliumtitanat; leitfähige Metalloxide wie z.B. Titanoxid; leitfähige Materialien wie Polyphenylenderivate und/oder ähnliches.

[0031] Die Anode 20 kann Lithiummetall oder eine Lithiummetalllegierung aufweisen.

[0032] Die Lithiummetalllegierung kann eine Legierung aufweisen, welche Lithium und ein Metall oder Metalloid aufweist, welches fähig ist mit Lithium zu legieren.

[0033] Das Metall oder Metalloid, welches mit Lithium legieren kann, kann aufweisen: Silizium (Si), Zinn (Sn), Aluminium (Al), Germanium (Ge), Blei (Pb), Bismut (Bi), Antimon (Sb) und/oder ähnliches.

[0034] Das Lithiummetall hat eine große elektrische Leistung (z.B. Kapazität) pro Gewichtseinheit und ist folglich vorteilhaft, um eine Hochleistungsbatterie (z.B. Batterie mit hoher Kapazität) zu erhalten.

[0035] Der Separator 30 ist eine Komponente, welche eingerichtet ist, um zu verhindern, dass die Kathode 10 und die Anode 20 miteinander in Kontakt kommen.

[0036] Der Separator 30 ist nicht besonders beschränkt, solange er im technischen Gebiet, das die vorliegende Offenbarung/Erfindung betrifft, üblich ist, und weist beispielsweise ein Polyolefin-basiertes Material wie z.B. Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder ähnliches auf.

[0037] Ein Fahrzeugbatterie-Elektrolyt, welcher Lithium als eine Anode verwendet, benötigt chemische Beständigkeit gegenüber Lithiummetall, Stabilität gegenüber Reduktionsreaktionen, ausreichend Lithiumionenselektive-Ionenleitfähigkeit, welche auf Hoch-Dichte-Kathoden angewendet werden kann, und geringe Viskosität, um die Ionenleitfähigkeit zu maximieren. Das LUMO-Energieniveau des Elektrolyten sollte höher sein als das Fermi-Energieniveau von Lithiummetall, um eine geringe Viskosität zu erhalten. Jedoch hat ein Ionische-Flüssigkeit-Elektrolyt zwangsläufig eine hohe Viskosität. Deshalb ist Lithium-Ion-Selektivität gering wegen Konkurrenz mit Kationen, was eine beschränkte Lithium-Ion-Bewegung verursacht. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, eine funktionelle Gruppe einzuführen, welche fähig ist Lithium selektiv zu bewegen. Zu diesem Zeitpunkt, wenn mehrere funktionelle Gruppen eingeführt werden/sind, kann sich ein Überschuss an Lithiumionen pro Zeiteinheit bewegen, eine große Zahl an Lithiumionen sich pro einem konkurrierenden Ionische-Flüssigkeit-Kation bewegen, und folglich ist/wird die selektive Mobilität von Lithiumionen stark erhöht. Jedoch, wenn eine große Zahl an funktionellen Gruppen in eine ionische Flüssigkeit, welche ein hohes Molekulargewicht hat, eingeführt wird, wird der Effekt wegen der hohen Viskosität der ionischen Flüssigkeit nicht erhalten. Aus diesem Grund ist es am Wichtigsten, funktionelle Gruppen in eine ionische Flüssigkeit, welche ein minimales Molekulargewicht hat, einzuführen.

[0038] Der Elektrolyt für Lithium-Sekundärbatterien gemäß der vorliegenden Offenbarung/Erfindung weist eine ionische Flüssigkeit, welche ein Kation und ein Anion enthält, und ein Metallsalz auf, wobei mindestens eines von dem Kation und dem Anion eine Ethergruppe aufweist.

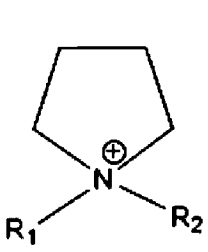
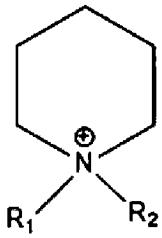
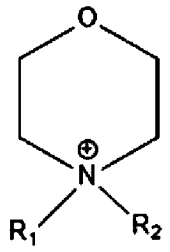
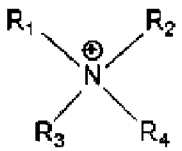
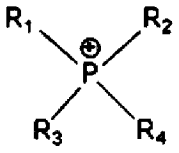
[0039] Das Kation kann Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium, Phosphonium oder Kombinationen davon aufweisen.

[0040] Nachteiligerweise sind ionische Flüssigkeiten, welche konventionell-verwendete Kationen enthalten (z. B. Pyridinium und Imidazolium), wegen geringer Reduktionsstabilität nicht für Lithium-Sekundärbatterien anwendbar. Deshalb wurden Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium, Phosphonium und/oder ähnliche, welche relativ hoher Reduktionsstabilität haben, für Lithium-Sekundärbatterien verwendet.

[0041] Wenn mindestens eine Ether-funktionelle Gruppe (z.B. funktionelle Ethergruppe) in Imidazolium eingeführt wird, nimmt die Viskosität zu oder ab verglichen mit dem Fall, in dem nur eine Alkylgruppe aufgewiesen wird (z.B. vorhanden ist), aber die Viskosität nimmt zu mit zunehmender Länge der funktionellen Ethergruppe (Chem. Eur. J. 2002, 8, 3671).

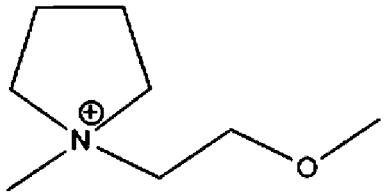
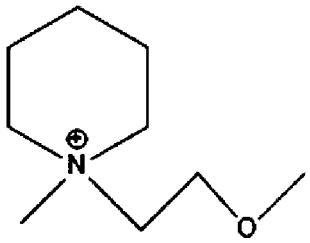
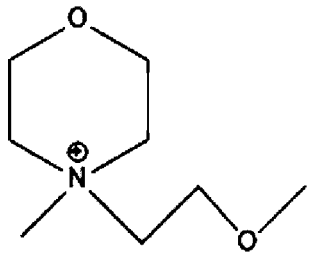
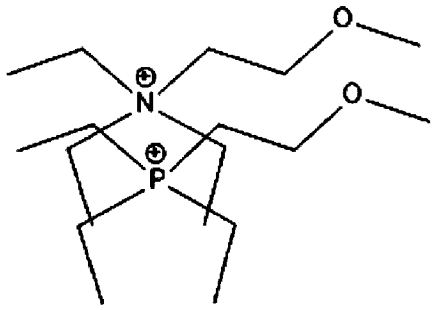
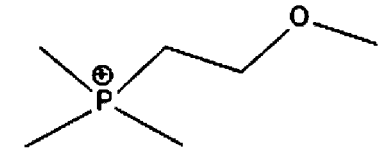
[0042] Indessen, wenn zumindest eine Ether-funktionelle Gruppe in Phosphonium eingeführt wird, nimmt die Viskosität ab verglichen mit dem Fall, in dem nur eine Alkylgruppe aufgewiesen wird (z.B. vorhanden ist), aber die Viskosität nimmt zu mit zunehmender Zahl der funktionellen Ethergruppen (ChemPhysChem 2019, 20, 443).

[0043] Insbesondere kann das Kation aufweisen:

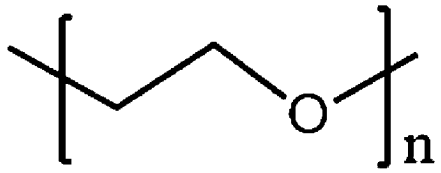
, oder Kombinationen davon, wobei R_1, R_2, R_3 und R_4 jeweils eine substituierte oder unsubstituierte C1-C12-Alkylgruppe aufweisen, mit der Bedingung, dass mindestens eines von R_1, R_2, R_3 und R_4 eine aliphatische Verbindung ist, welche eine Ether-funktionelle Gruppe enthält. Wie hierin verwendet, kann der Begriff „substituiert" bedeuten, dass die funktionelle Gruppe in der chemischen Struktur des Precursors aufgewiesen ist/wird.

[0044] Beispielsweise kann das Kation aufweisen:

, oder Kombinationen davon.

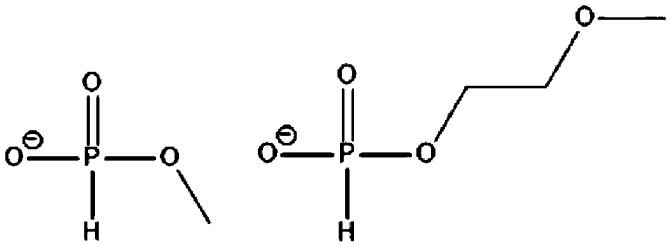
[0045] Das Anion kann eine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen, welche dargestellt wird durch:



, wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist. Wenn n der funktionellen Ethergruppen in einem Bereich von 1 bis 3 ist, kann die Viskosität der ionischen Flüssigkeit verringert sein/werden und kann Ionenleitfähigkeit verbessert sein/werden, selbst wenn sie mit einem Lithiumsalz gemischt ist/wird.

[0046] Das Anion kann Phosphit, Phosphat, Sulfid oder Kombinationen davon aufweisen.

[0047] Es kann erkannt werden, dass die Oxidationsstabilität des TFSI-Anions 5,5 V (ggü. Li) ist, wohingegen die Oxidationsstabilität des Phosphit-basierten Anions sehr hoch ist, in einem Bereich von 7 bis 9 V (ggü. Li) (Adv. Mater. 2016, 28, 9301).

[0048] Das Anion kann aufweisen:  , oder Kombinationen davon.

[0049] Wenn eine langkettige Ether-funktionelle Gruppe in das Anion, Phosphit, eingeführt wird/ist, nimmt die Viskosität mit zunehmender Länge der funktionellen Ethergruppe zu.

[0050] Wenn das Anion mit einem Lithiumsalz gemischt wird, nimmt die Viskosität bis zu einem Äquivalent weiter zu und die Ionenleitfähigkeit nimmt ebenfalls zu. Jedoch, bei einem Äquivalent oder mehr, nimmt die Viskosität ab und die Ionenleitfähigkeit nimmt auch ab. Zusätzlich wird erwartet, dass die Viskosität der ionischen Flüssigkeit durch die Einführung von Ether-funktionellen Gruppen mit kurzen Ketten verglichen mit langen Ketten verringert wird, und die Ionenleitfähigkeit verbessert wird, wenn mit Lithiumsalz gemischt wird (Adv. Mater. 2016, 28, 9301).

[0051] Zusätzlich hat das Phosphit-basierte Anion, in welches die Ethergruppe eingeführt wird/ist, den Effekt eines Verbesserns der Lithium-Überführungszahl. Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „Überführungszahl“ den Beitrag der Leitfähigkeit jedes Ions zur Gesamtleitfähigkeit (J. Phys. Chem. 2019, 123, 20547).

[0052] Mit anderen Worten, es kann erkannt werden, dass, wenn eine Ethergruppe in das Anion eingeführt wird/ist, die selektive Ionenleitfähigkeit von Lithiumionen zunimmt, was auch eine Zunahme der Viskosität verursacht. Es kann erkannt werden, dass dies aufgrund der Einführung der Ether-funktionellen Gruppe des Anions zusätzlich zur Einführung der Ether-funktionellen Gruppe des Kations ist.

[0053] **Fig.** 2 stellt das Kation und das Anion der ionischen Flüssigkeit des Stands der Technik dar. **Fig.** 3 stellt das Kation und das Anion der ionischen Flüssigkeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung/Erfindung dar. Wie aus **Fig.** 2 und **Fig.** 3 erkannt werden kann, kann die ionische Flüssigkeit der vorliegenden Offenbarung/Erfindung 1 bis 7 Ether-funktionelle Gruppen enthalten. Da die ionische Flüssigkeit mehr Ether-funktionelle Gruppen enthält, nimmt Lithium-Ionen-Leitung zu und nimmt Wechselwirkung mit Lithiumionen zu, aber das Molekulargewicht nimmt zu und folglich nimmt die Viskosität zu. Wenn sie mit einem Lithiumsalz gemischt ist/wird, bildet die ionische Flüssigkeit eine Flüssigkeit in Form eines feststoffähnlichen Gels und folglich ist die Mobilität von Lithiumionen nicht hoch. Deshalb, wenn eine Ether-funktionelle Gruppe sowohl am Anion als auch am Kation angewendet ist/wird, kann Lithium-Ionen-Leitung erhöht und Viskosität gesenkt sein/werden.

[0054] Die ionische Flüssigkeit kann allein oder als eine Mischung von zwei oder mehr verwendet werden.

[0055] Das Metallsalz kann ein Salz, welches die Struktur von A^+B^- hat, sein, wobei A^+ zumindest ein Alkalimetallkation aufweist, und wobei B^- aufweist: BF_4^-, $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $C_2H_5BF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, n-$C_3H_7BF_3^-$, n-$C_4F_9BF_3^-$, PF_6^-, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(SO_2C_2F_5)_2^-$, $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^-, $SeCN^-$, $CuCl_2$, $AlCl_4^-$, $F(HF)_{2,3}^-$, BOB^-, $ODFB^-$, oder Kombinationen davon.

[0056] Ein Molverhältnis der ionischen Flüssigkeit zum Metallsalz kann in einem Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1 sein. Zu diesem Zeitpunkt, wenn das Molverhältnis nicht innerhalb des obigen Bereichs ist, können Probleme darin auftreten, dass Lithiumlösung (z.B. Lithiumlöslichkeit) bei Anwendung auf die Batterie verringert sein kann und der Elektrolyt bei Raumtemperatur erstarrt ist.

[0057] Die niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO)-Energie des Elektrolyten kann höher als das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO)-Energieniveau von Lithium sein.

[0058] Das LUMO-Energieniveau der meisten ionischen Flüssigkeiten ist niedriger als das oder überlappt mit dem von Lithium, sodass die ionische Flüssigkeit während kontinuierlicher chemischer Zersetzung und während Ladens und Entladens reduziert und zersetzt wird, wenn die ionische Flüssigkeit mit dem Lithiummetall

in Kontakt kommt. Aus diesem Grund kann sich ein Widerstand-Organisch-Film (z.B. organischer Widerstandsfilm) bilden, welcher die Bewegung der Lithiumionen einschränkt, um Verschlechterung der Batterieleistung zu verursachen. Deshalb ist es essentiell, einen Zusatzstoff zu verwenden, welcher früher zersetzt wird als die ionische Flüssigkeit, um das Lithiummetall zu schützen. Allerdings kann der Effekt begrenzt sein, wenn der Zusatzstoff verwendet wird, weil die Viskosität des Elektrolyten weiter erhöht wird.

[0059] Weil die meisten der Kationen von ionischen Flüssigkeiten große organische Verbindungen sind, ist es schwierig, die Kationen der ionischen Flüssigkeiten als ein Zusatzstoff zu verwenden. Deshalb, wenn ein Phosphitanion, welches fähig ist, einen Hohe-Ionenleitfähigkeit-Film (z.B. eine Hohe-Ionenleitfähigkeit-Schicht) auf einem Lithiummetall zu bilden, als ein Zusatzstoff hergestellt wird und einer ionischen Flüssigkeit zugesetzt wird, kann die Funktion des Schützens des Lithiummetalls, welche eine Funktion des Zusatzstoffs ist, erwartet werden. Das Phosphit-basierte Anion bildet einen flexiblen Widerstandsfilm (z.B. eine flexible Widerstandsschicht) wie z.B. $(PO_4)^{3-}$, Li-P oder ähnliches auf Lithiummetall und Lithium-Sekundärbatteriekathoden, wodurch eine schnelle Ionenleitung, eine gleichmäßige Elektroabscheidung von Lithium auf der Oberfläche der Lithiumelektrode, ein Unterdrücken der Elution von Nickel auf der Kathode und Realisieren einer Lithium-Sekundärbatterie, welche eine lange Lebensdauer hat, verursacht/bewirkt werden.

[0060] Jedoch ist die Menge von Anion, welches als ein Zusatzstoff verwendet wird, nur in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, basierend (z.B. bezogen) auf 100 Gew.-% des Gesamtgewichts der ionischen Flüssigkeit. Als solche sind die Effekte davon auf physikalische Eigenschaften wie z.B. Ionenleitfähigkeit und Viskosität des Elektrolyten gering.

[0061] Das heißt, allgemeine (z.B. konventionelle) Zusatzstoffe werden alle während der anfänglichen Filmbildung (z.B. Schichtbildung) verbraucht und dann wird Verschlechterung durch den verschlechterten Film (z.B. die verschlechterte Schicht) während kontinuierlichen Ladens und Entladens verursacht. Andererseits wird in der vorliegenden Offenbarung/Erfindung, weil ein Phosphit-basiertes Anion als ein Zusatzstoff verwendet wird, die ionische Flüssigkeit als ein Lösungsmittel im Überschuss verwendet und hat eine selbstheilende Funktion, welche den beschädigten Film (z.B. Schicht) verstärken kann. Deshalb kann in der vorliegenden Offenbarung/Erfindung der Effekt des Zusatzstoffs erhalten werden, ohne die Viskosität zu erhöhen, indem ein Phosphitanion als ein Zusatzstoff verwendet wird.

[0062] Der Elektrolyt kann in einem flüssigen Zustand bei einer Temperatur in einem Bereich von 15°C bis 25°C sein, wenn das Molekulargewicht davon 350 g/mol oder weniger ist (z. B. 190 g/mol bis 350 g/mol). Weil die ionische Flüssigkeit der vorliegenden Offenbarung/Erfindung bei einer Temperatur in einem Bereich von 15°C bis 25°C in einem flüssigen Zustand sein kann, kann die flüssige Phase beibehalten werden, und die Mobilität der Lithiumionen kann verbessert werden, sogar wenn sie mit einem Lithiumsalz gemischt ist/-wird.

[0063] Im Folgenden wird die vorliegende Offenbarung/Erfindung unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele detaillierter beschrieben. Jedoch sollen diese Beispiele nicht ausgelegt werden, als beschränkten sie den Umfang der vorliegenden Offenbarung/Erfindung.

BEISPIEL 1 UND VERGLEICHSBEISPIELE 1 BIS 3

[0064] Elektrolyte für Lithium-Sekundärbatterien wurden in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung hergestellt, welche in Tabelle 1 unten gezeigt ist.

[Tabelle 1]

	Kationen	Anionen
Beispiel 1	Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium und Phosphonium Kationen, welche	Phosphit, Phosphat und Sulfid Anionen, welche eine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen
	eine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen	
Vergleichsbeispiel 1	Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium und Phosphonium Kationen, welche eine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen	Anionen, welche keine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen

	Kationen	Anionen
Vergleichsbeispiel 2	Pyridinium und Imidazolium Kationen, welche nicht das Vorhandensein einer funktionellen Ethergruppe betreffen	Phosphit, Phosphat und Sulfid Anionen, welche keine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen
Vergleichsbeispiel 3	Kationen, welche sich nicht auf das Vorhandensein einer funktionellen Ethergruppe beziehen	Phosphit, Phosphat und Sulfid Anionen, die eine Ether-funktionelle Gruppe aufweisen (Molekulargewicht von 350 g/mol oder mehr)

EXPERIMENTALBEISPIEL 1: VERGLEICH VON PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DER BEISPIELE UND VERGLEICHSBEISPIELE

[0065] Ein Physikalische-Eigenschaft-Vergleich-Experiment wurde unter Verwendung der Elektrolyten für Lithium-Sekundärbatterien, welche in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 hergestellt wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

[Tabelle 2]

	Lithium-Metall-Stabilität	Lithium-Ionen-Leitfähigkeit	Viskosität
Beispiel 1	Ausgezeichnet	Bis zu 7 Lithiumionen-leitende-funktionelle-Gruppen (Ethergruppen)	Flüssig bei Raumtemperatur (15-25°C)
Vergleichsbeispiel 1	Ausgezeichnet	Bis zu 4 Lithiumionen-leitende-funktionelle-Gruppen (Ethergruppen)	Flüssig bei einem Molekulargewicht von 350 g/mol oder weniger
Vergleichsbeispiel 2	Sehr niedrig	Bis zu 7 Lithiumionen-leitende-funktionelle-Gruppen (Ethergruppen)	Flüssig bei einem Molekulargewicht von 350 g/mol oder weniger
Vergleichsbeispiel 3	Sehr hoch	Bis zu 7 Lithiumionen-leitende-funktionelle-Gruppen (Ethergruppen), aber inaktiviert wegen hoher Viskosität	Fest bei Raumtemperatur (15-25°C)

[0066] Aus Tabelle 2 kann erkannt werden, dass Beispiele gemäß der vorliegenden Offenbarung/Erfindung eine ausgezeichnete Lithiummetall-Stabilität haben, ein Maximum von 7 Lithiumionen-leitende-funktionelle-Gruppen haben und bei Raumtemperatur flüssig sind und folglich eine ausgezeichnete Lithium-Ionenleitfähigkeit haben.

[0067] Andererseits wird im Vergleichsbeispiel 1, in welchem das Anion eine Ether-funktionelle Gruppe nicht enthält, die Ether-funktionelle Gruppe nur in das Kation eingeführt, sodass je nach Typ des Kations bis zu vier funktionelle Gruppen eingeführt sein/werden können. Deshalb hat Vergleichsbeispiel 1 einen Nachteil darin, dass Lithiumbewegung wegen der hohen Viskosität verglichen mit einem allgemeinen organischen Elektrolyten eingeschränkt ist, weil die Zahl von Lithium-Ionen-leitende-funktionelle-Gruppen, welche eingeführt werden können, nur 57 % im Vergleich zum Beispiel ist.

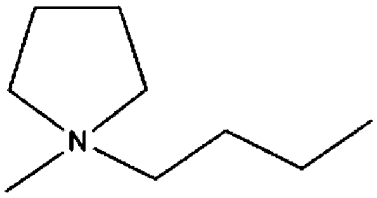
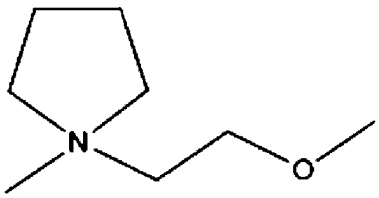
[0068] In Vergleichsbeispiel 2 ist das LUMO-Energieniveau des Elektrolyten niedriger als das von Lithiummetall, die Lithiummetall-Stabilität ist sehr gering und folglich ist Betreiben in der Batterie unmöglich, welche Lithium als eine Elektrode verwendet.

[0069] Vergleichsbeispiel 3, welches ein Anion aufweist, welches ein sehr hohes Molekulargewicht hat, kann eine hohe Viskosität haben, weil das Molekulargewicht des Elektrolyten hoch ist, sodass sogar, falls es eine übermäßige Menge an Lithiumionen enthält, die physikalische Mobilität zum Leiten von Lithiumionen nachteiligerweise sehr niedrig ist.

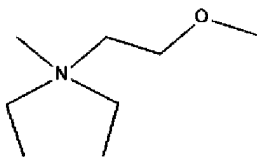
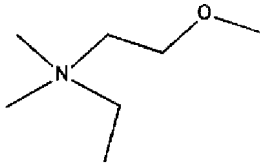
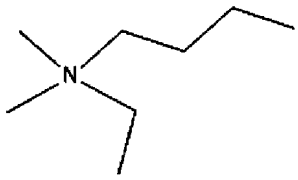
EXPERIMENTALBEISPIEL 2: VERGLEICH VON EFFEKTEN EINES EINFÜHRENS VON FUNKTIONELLEN ETHERGRUPPEN IN KATIONEN

[0070] Ein Experiment wurde durchgeführt, um die Effekte eines Einführens einer Ether-funktionellen Gruppe in Kationen zu vergleichen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

[Tabelle 3]

Anion (FSI^-) Gekoppelt		
Name	[Pyr14]	[Pyr120 1]
Molekulargewicht (g/mol)	322,39	324,37
Viskosität (cP)	37,71	22,38

[Tabelle 4]

Anion (FSI-) gekoppelt			
Name	[N122,2O1]	[N112,2O1]	[N1114]
Molekulargewicht (g/mol)	326,28	312,35	296,36
Viskosität (cP)	27,75	23,30	34,80

[0071] Es kann aus den Tabellen 3 und 4 erkannt werden, dass [N122,2O1] und [N112,2O1], welche einen Unterschied in CH_2 (~14 g/mol) haben, einen Viskositätsunterschied von 4,5 cP haben. Das heißt, die Viskosität nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht zu.

[0072] Jedoch, wenn [Pyr14] mit [Pyr12O1] verglichen wird und [N112,2O1] mit [N1114] verglichen wird, haben [Pyr12O1] und [N1114] höhere Molekulargewichte, enthalten aber eine Ether-funktionelle Gruppe und haben folglich verringerte Viskosität. Deshalb kann erkannt werden, dass, wenn eine Ether-funktionelle Gruppe in Kationen eingeführt ist/wird, es einen signifikanten Funktionelle-Gruppe-Effekt bei der Viskosität gibt verglichen mit dem Molekulargewicht-Reduktion-Effekt.

[0073] Deshalb weist der Elektrolyt für Sekundärbatterien gemäß der vorliegenden Offenbarung/Erfindung eine ionische Flüssigkeit auf, welche eine Ether-funktionelle Gruppe enthält, sodass die Effekte eines Senkens der Viskosität und eines Verbesserns von Lithium-Ionen-Leitung erhalten werden können, sogar wenn das Molekulargewicht erhöht wird.

[0074] Wie aus dem Vorstehenden offensichtlich ist, kann der Elektrolyt für Lithium-Sekundärbatterien gemäß der vorliegenden Offenbarung/Erfindung einen Anstieg von Viskosität minimieren und Lithium-Ionen-Leitung verbessern.

[0075] Die Effekte der vorliegenden Offenbarung/Erfindung sind nicht auf die oben-genannten beschränkt. Es soll verstanden sein, dass die Effekte der vorliegenden Offenbarung/Erfindung alle Effekte aufweisen, welche aus der Beschreibung der vorliegenden Offenbarung/Erfindung abgeleitet werden können.

[0076] Obwohl die vorliegende Offenbarung/Erfindung im Detail unter Bezugnahme auf Ausführungsformen davon beschrieben worden ist, wird der Fachmann erkennen, dass an diesen Ausführungsformen Änderun-

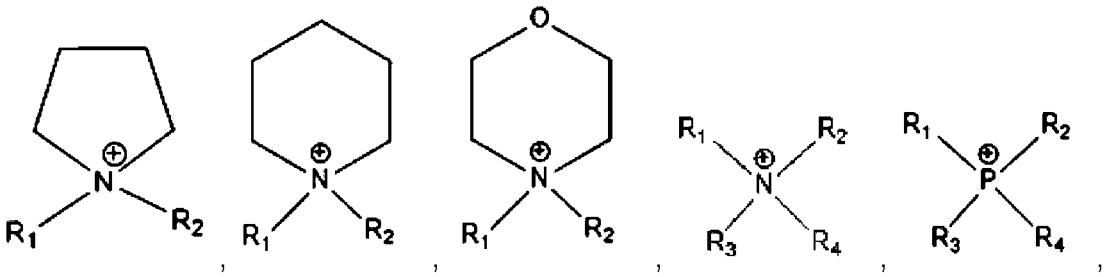
gen vorgenommen werden können, ohne von den Prinzipien der vorliegenden Offenbarung/Erfindung abzuweichen, deren Umfang in den beigefügten Ansprüchen und ihren Äquivalenten definiert ist.

Patentansprüche

1. Elektrolyt für eine Lithium-Sekundärbatterie, wobei der Elektrolyt aufweist:
eine ionische Flüssigkeit, welche ein Kation und ein Anion aufweist, und
ein Metallsalz,
wobei zumindest eines von dem Kation und dem Anion eine Ethergruppe aufweist.

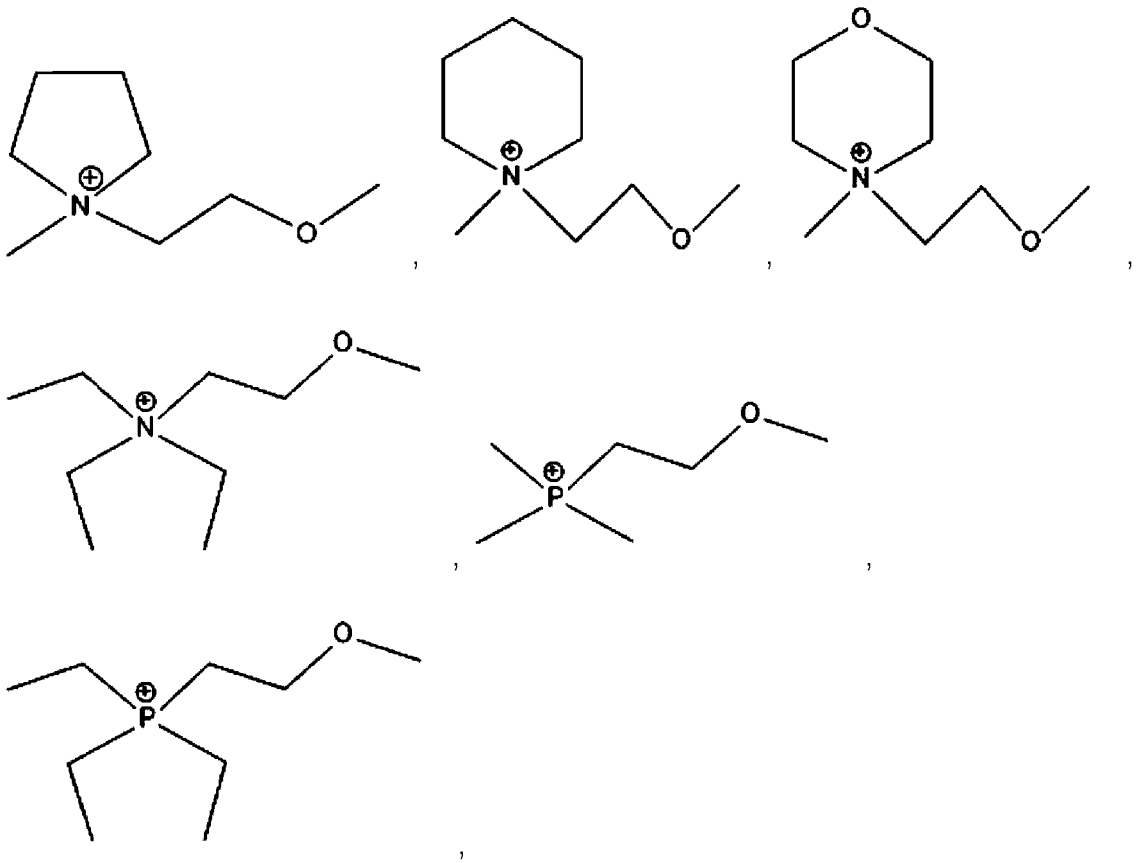
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Kation Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium, Phosphonium oder Kombinationen davon aufweist.

3. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Kation aufweist:



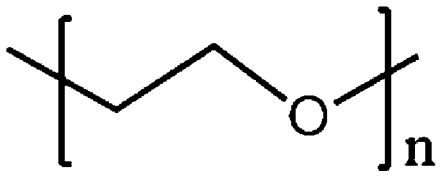
oder Kombinationen davon,
wobei R_1, R_2, R_3 und R_4 jeweils eine substituierte oder unsubstituierte C1-C12-Alkylgruppe aufweisen, und
wobei zumindest eines von R_1, R_2, R_3 und R_4 eine aliphatische Verbindung aufweist, welche die Ethergruppe aufweist.

4. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Kation aufweist:



oder Kombinationen davon.

5. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Anion die Ethergruppe aufweist, welche dargestellt wird mittels:

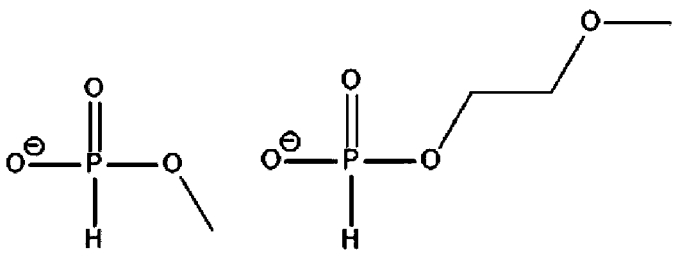


,

wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist.

6. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Anion Phosphit, Phosphat, Sulfid oder Kombinationen davon aufweist.

7. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Anion aufweist:



, ,

oder Kombinationen davon.

8. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die ionische Flüssigkeit 1 bis 7 Ethergruppen aufweist.

9. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Metallsalz ein Salz aufweist, welches eine Struktur von A^+B^- aufweist,
wobei A^+ zumindest ein Alkalimetallkation aufweist, und
wobei B^- aufweist: BF_4^-, $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $C_2H_5BF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, $n\text{-}C_3H_7BF_3^-$, $n\text{-}C_4F_9BF_3^-$, PF_6^-, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(SO_2C_2F_5)_2^-$, $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN-, $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, $AlCl_4^-$, $F(HF)_{2,3}^-$, BOB^-, $ODFB^-$, oder Kombinationen davon.

10. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein Molverhältnis der ionischen Flüssigkeit zum Metallsalz in einem Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1 ist.

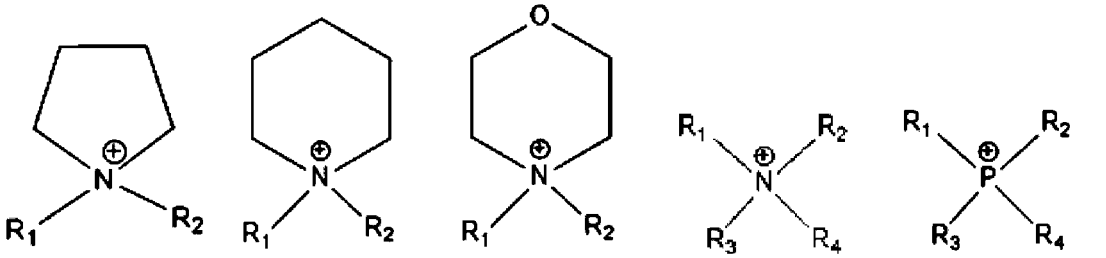
11. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, wobei eine Niedrigstes-unbesetztes-Molekülorbital (LUMO)-Energie des Elektrolyten höher als ein Niedrigstes-unbesetztes-Molekülorbital (LUMO)-Energieniveau von Lithium ist.

12. Elektrolyt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Elektrolyt in einem Bereich von 15°C bis 25°C in einem flüssigen Zustand ist, wenn der Elektrolyt ein Molekulargewicht von 350 g/mol oder weniger hat.

13. Lithium-Sekundärbatterie, welche aufweist:
eine Kathode (10),
eine Anode (20), welche ein Lithiummetall aufweist, und
einen Separator (30), welcher zwischen der Kathode (10) und der Anode (20) eingefügt ist,
wobei die Lithium-Sekundärbatterie mit einem Elektrolyten imprägniert ist, welcher aufweist:
eine ionische Flüssigkeit, welche ein Kation und ein Anion aufweist, und
ein Metallsalz,
wobei zumindest eines von dem Kation und dem Anion eine Ethergruppe aufweist.

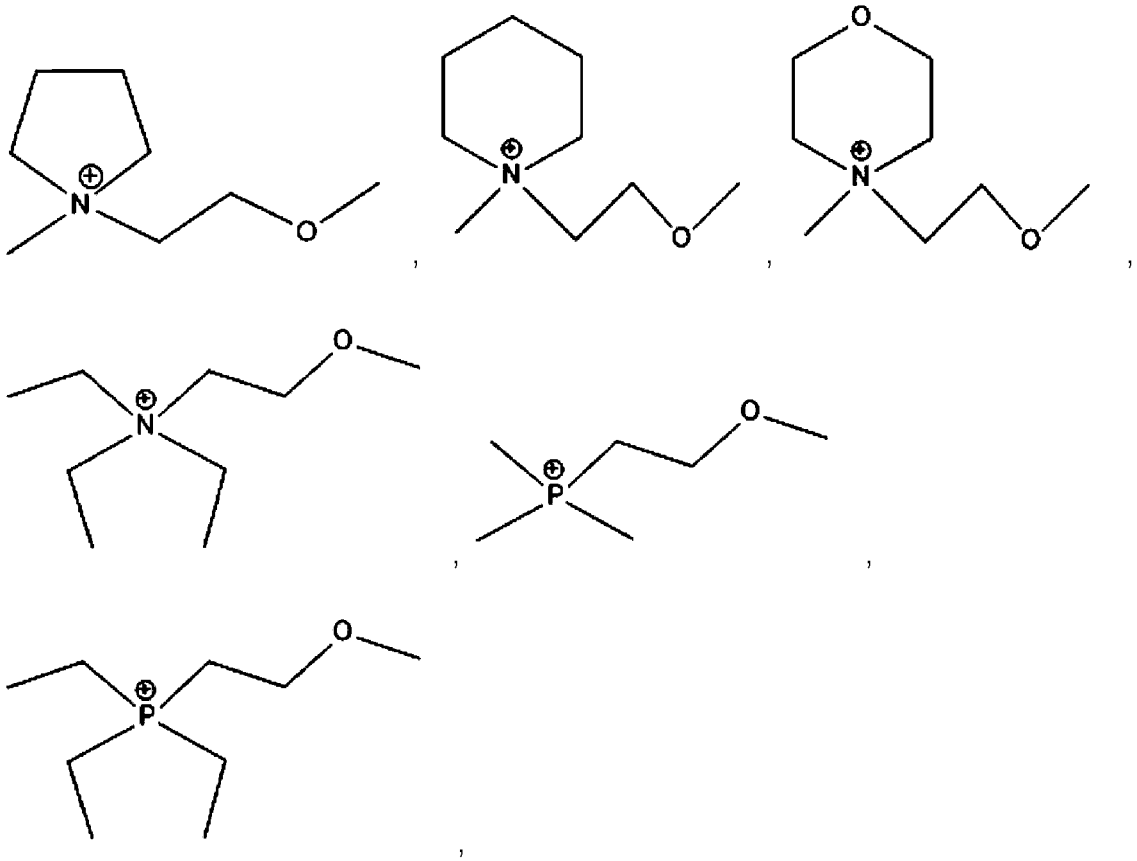
14. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 13, wobei das Kation des Elektrolyten Pyrrolidinium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium, Phosphonium oder Kombinationen davon aufweist.

15. Lithium-Sekundärbatterie nach irgendeinem der Ansprüche 13 und 14, wobei das Kation des Elektrolyten aufweist:



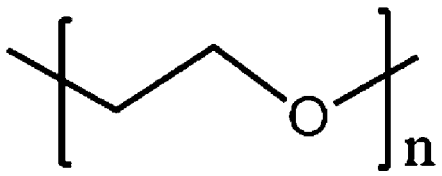
oder Kombinationen davon,
wobei R_1, R_2, R_3 und R_4 jeweils eine substituierte oder unsubstituierte C1-C12-Alkylgruppe aufweisen, und wobei zumindest eines von R_1, R_2, R_3 und R_4 eine aliphatische Verbindung aufweist, welche die Ethergruppe aufweist.

16. Lithium-Sekundärbatterie nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das Kation des Elektrolyten aufweist:



oder Kombinationen davon.

17. Lithium-Sekundärbatterie nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 16, wobei das Anion des Elektrolyten die Ethergruppe aufweist, welche dargestellt wird mittels:

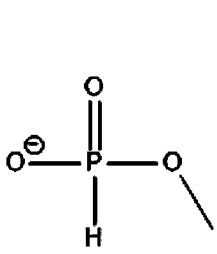


,

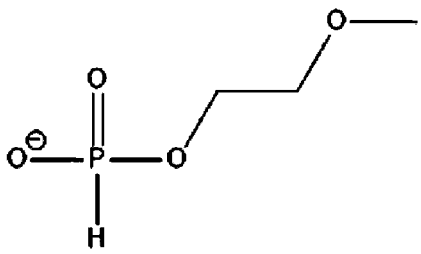
wobei n eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 3 ist.

18. Lithium-Sekundärbatterie nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 17, wobei das Anion des Elektrolyten Phosphit, Phosphat, Sulfid oder Kombinationen davon aufweist.

19. Lithium-Sekundärbatterie nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 18, wobei das Anion des Elektrolyten aufweist:



,



,

oder Kombinationen davon.

20. Lithium-Sekundärbatterie nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 19, wobei das Metallsalz des Elektrolyten ein Salz aufweist, welches eine Struktur von A^+B^- hat, wobei A^+ zumindest ein Alkalimetallkation aufweist, und wobei B^- aufweist: BF_4^-, $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $C_2H_5BF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, n-$C_3H_7BF_3^-$, n-$C_4F_9BF_3^-$, PF_6^-, $CF_3CO_2^-$, CF_3SO_3; $N(SO_2F)_2^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(SO_2C_2F_5)_2^-$, $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN-, $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, $AlCl_4^-$, $F(HF)_{2,3}^-$, BOB^-, $ODFB^-$, oder Kombinationen davon.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

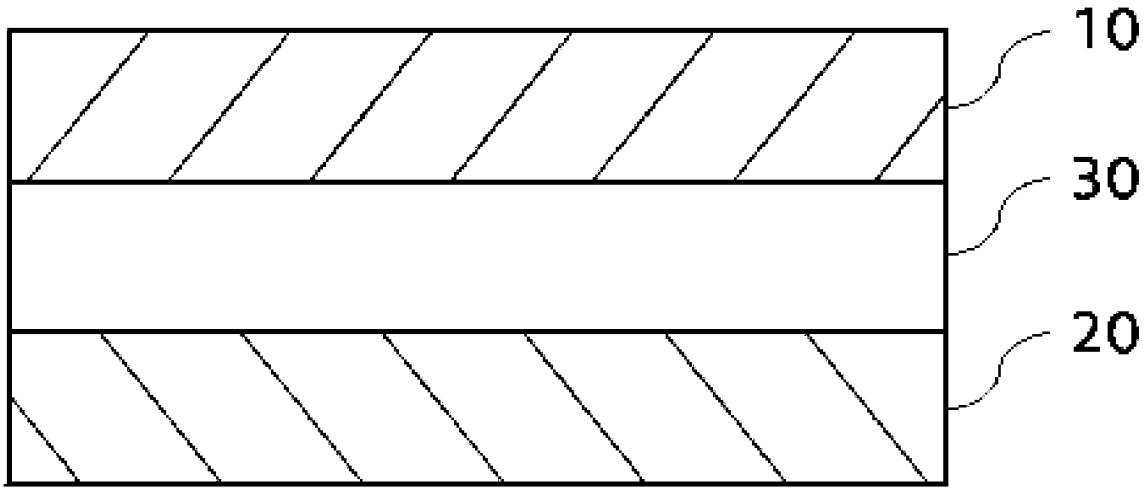
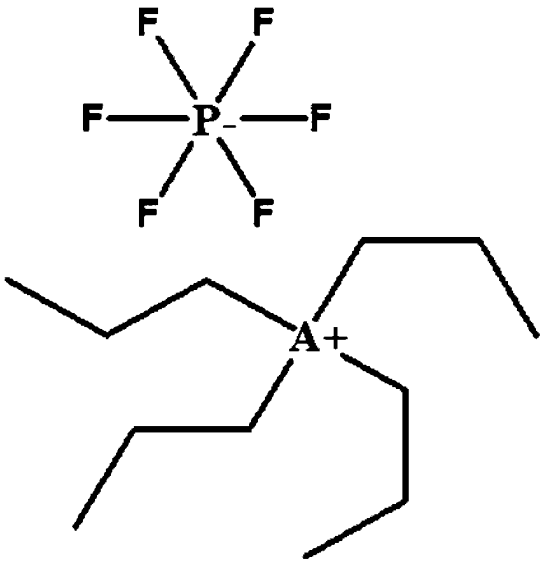
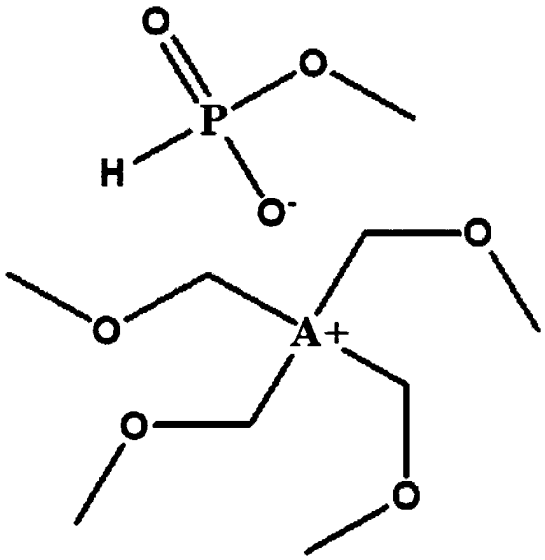


FIG. 1



Keine funktionelle Gruppe (Stand der Technik)

FIG. 2



7 funktionelle Gruppen

FIG. 3

 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.