



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2018 206 383.4**

(22) Anmeldetag: **25.04.2018**

(43) Offenlegungstag: **31.10.2019**

(51) Int Cl.: **H01M 10/65 (2014.01)**

**H01M 10/654 (2014.01)**

**H01M 10/056 (2010.01)**

**H01M 10/0567 (2010.01)**

**H01M 10/0568 (2010.01)**

(71) Anmelder:

**Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft,  
80809 München, DE**

(72) Erfinder:

**Andre, Dave, Dr., 81825 München, DE; Bauer,  
Christoph, 80639 München, DE; Nürnberger,  
Simon, 83043 Bad Aibling, DE; Reiter, Jakob, Dr.,  
81735 München, DE; Scharner, Sebastian, Dr.,  
82299 Türkenfeld, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

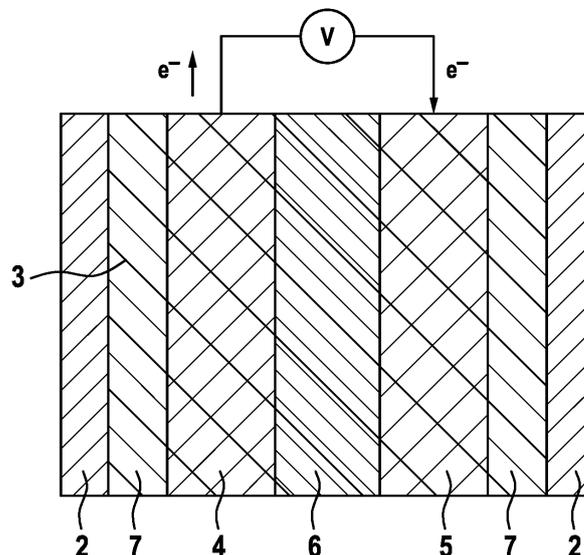
DE	10 2012 210 146	A1
US	9 502 708	B2
US	2010 / 0 178 555	A1
US	2016 / 0 233 549	A1
US	2017 / 0 373 284	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

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

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie, Lithiumionenbatterie und Kraftfahrzeug**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie (1) umfassend mindestens eine Lithiumionenzelle und eine Heizvorrichtung (2), wobei die Heizvorrichtung (2) eingerichtet ist, die Lithiumionenbatterie (1) in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 90 °C zu betreiben, wobei die Lithiumionenzelle eine Anode (4), eine Kathode (5), einen Separator (6), einen Stromableiter (7) und einen Elektrolyt (3) umfasst, wobei das Verfahren einen Schritt des Betriebes der Lithiumionenbatterie (1) in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 90 °C umfasst, und wobei der Elektrolyt (3): LiBOB als Leitsalz und mindestens eines ausgewählt aus: PC und EC als Lösungsmittel oder LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycolether und/oder DMC als Lösungsmittel oder LiFSI und/oder LiTFSI und/oder LiDFOB und/oder LiT-DI als Leitsalz und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus: Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen als Lösungsmittel enthält.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie, eine Lithiumionenbatterie und ein Kraftfahrzeug mit hoher Anwendungssicherheit und Lebensdauer.

**[0002]** Lithiumionenbatterien werden bislang auf einen Betrieb in einem Temperaturbereich von  $-40\text{ °C}$  bis  $+60\text{ °C}$  ausgelegt. Um Leistungsverluste bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, wird der Zellkern mittels einer Heizung auf eine angemessene Temperatur gebracht, wie es beispielsweise aus DE 102012210146 A1 bekannt ist. Durch die Anforderungen an die Lithiumionenbatterie auch bei tiefen Temperaturen zu funktionieren, ist es erforderlich, niedrigsiedende Lösungsmittel einzusetzen, die wiederum bei hohen Temperaturen Nachteile in der Gesamtsicherheit der Batterie mit sich bringen, z.B. aufgrund von höherem Druckaufbau, höherer Neigung zur Bildung von explosiven Luft-Lösungsmittelgemischen und dergleichen. Dies erfordert den Einsatz einer Kühlung. In Summe ist der Aufbau einer derartigen Lithiumionenbatterie sehr aufwendig und birgt Risiken in der Sicherheit und damit auch der Langlebigkeit der Lithiumionenbatterie.

**[0003]** Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie sowie eine Lithiumionenbatterie und ein Kraftfahrzeug, das eine solche Lithiumionenbatterie umfasst, anzugeben, die sich durch eine hohe Anwendersicherheit und hohe Lebensdauer der Lithiumionenbatterie bei gleichzeitig einfachem strukturellen Aufbau derselben auszeichnen.

**[0004]** Die Aufgabe wird gelöst durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche.

**[0005]** Somit wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie, die insbesondere als Lithiumionenakkumulator ausgebildet ist, und die mindestens eine Lithiumionenzelle, zumeist mehrere gestapelte Lithiumionenzellen, und eine Heizvorrichtung umfasst. Jede Lithiumionenzelle umfasst ferner eine Anode, eine Kathode, einen Separator, einen Stromableiter und einen Elektrolyt. Die Heizvorrichtung ist dabei eingerichtet die Lithiumionenbatterie in einem Temperaturbereich zwischen  $5\text{ °C}$  und  $90\text{ °C}$  zu betreiben.

**[0006]** Erfindungsgemäß wird die Lithiumionenzelle somit insbesondere durch Anwendung der Heizvorrichtung ausschließlich in einem Temperaturbereich zwischen  $5\text{ °C}$  und  $90\text{ °C}$ , und insbesondere zwischen  $10\text{ °C}$  und  $80\text{ °C}$ , betrieben. Dies bedeutet mit anderen Worten, dass durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Lithiumionenbatterie lediglich in positiven Temperaturbereichen betrieben

wird und auch nur daraufhin ausgelegt ist. Hierdurch ergeben sich viele Vorteile: es können z.B. Leitsalze eingesetzt werden, die sonst bei tiefen Temperaturen nicht eingesetzt werden können. Diese zeichnen sich oftmals durch eine höhere Stabilität aus, was sich in einer dauerhaft guten Leistungsausbeute der Lithiumionenbatterie widerspiegelt. Auch wird es möglich sicherheitsoptimierende, lebensdaueroptimierende, spannungslagenoptimierende und kostenoptimierende Lösungsmittel einzusetzen.

**[0007]** Somit umfasst der Elektrolyt entweder LiBOB (Lithiumbisoxalatoborat) als Leitsalz und mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus: PC (Propylencarbonat), EC (Ethylencarbonat) und Mischungen daraus. Dieser Elektrolyt enthält kein  $\text{LiPF}_6$ , das zur Bildung von HF neigt. Somit wird die Anwendersicherheit verbessert. Die Lösungsmittel weisen hohe Siedepunkte auf, was die Sicherheit im Betrieb der Lithiumionenbatterie deutlich erhöht. Zudem ist dieser Elektrolyt sehr gut kompatibel mit Graphit, der meist in den Elektroden der Batterie, insbesondere auf der Anodenseite, vorhanden ist, so dass die Lebensdauer der Lithiumionenbatterie erhöht wird. LiBOB zeichnet sich zudem durch eine hohe thermische Stabilität aus, was der Lebensdauer der Lithiumionenbatterie ebenfalls zuträglich ist.

**[0008]** Alternativ umfasst der Elektrolyt LiFSI (Lithiumbis(fluorsulfonyl)imidat) und/oder LiDFOB (Lithiumdifluoroxalatoborat) als Leitsalz und mindestens einen Glycolether und/oder DMC (Dimethylcarbonat) als Lösungsmittel. Es können auch mehrere Glycolether eingesetzt werden. Auch in Kombination mit DMC. Auch dieser Elektrolyt enthält kein  $\text{LiPF}_6$ , das zur Bildung von HF neigt, wodurch die Anwendersicherheit der Lithiumionenbatterie verbessert wird. Zudem sind die verwendeten Leitsalze sehr stabil. Glycolether und DMC weisen üblicherweise hohe Siedepunkte auf, so dass auch unter diesem Gesichtspunkt die Lebensdauer und Sicherheit der Lithiumionenbatterie verbessert werden.

**[0009]** Als weitere Alternative umfasst der Elektrolyt LiFSI (Lithiumbis(fluorsulfonyl)imidat) und/oder LiTFSI (Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimidat) und/oder LiDFOB (Lithiumdifluoroxalatoborat) und/oder LiTDI (Lithium-4,5-dicyano-2-(trifluormethyl)imidazol als Leitsalz und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus: Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen als Lösungsmittel. Dies bedeutet, dass sowohl eine oder mehrere Imidazoliumverbindungen, eine oder mehrere Pyrrolidiniumverbindungen oder eine oder mehrere Imidazoliumverbindungen oder beliebige Kombinationen dieser Verbindungen als Lösungsmittel eingesetzt werden können. Die vorstehend genannten Lösungsmittel zeichnen sich durch niedrige Dampfdrücke aus, sind bis zu etwa  $200\text{ °C}$  nicht brennbar und haben hohe Flammpunkte. Somit werden durch

die Verwendung dieses Elektrolyten die Anwendersicherheit und die Lebensdauer der Lithiumionenbatterie deutlich erhöht. Auch dieser Elektrolyt enthält kein  $\text{LiPF}_6$ , das zur Bildung von HF neigt, wodurch die Anwendersicherheit der Lithiumionenbatterie weiter verbessert wird. Zudem zeichnen sich die Leitsalze durch eine hohe thermische Stabilität aus, was auch der thermischen Stabilität der Lithiumionenbatterie zuträglich ist.

**[0010]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit den Betrieb einer Lithiumionenbatterie mit hoher Anwendersicherheit, guter thermischer Stabilität und damit sehr guter Langlebigkeit der Batterie bei hoher Leistungsdichte und Spannungslage. Durch die Auslegung des Betriebs der Lithiumionenbatterie auf einen Temperaturbereich von 5 bis 90 °C entfällt zudem die Notwendigkeit einer Kühlung, was das Verfahren deutlich vereinfacht. Zudem ermöglicht dies weitere Gestaltungsmöglichkeiten im Material und Design der Lithiumionenbatterie.

**[0011]** Die Unteransprüche haben vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der Erfindung zum Inhalt.

**[0012]** Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung ist vorgesehen, dass wenn der Elektrolyt LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycolether und/oder DMC als Lösungsmittel enthält, eine Gesamtkonzentration der Leitsalze mehr als 3 M bis 10 M, vorzugsweise 4 M bis 7 M, ist. Dies verbessert die Leistungsdichte der Lithiumionenbatterie bei sehr guter Langzeitstabilität.

**[0013]** Aufgrund der sehr guten Stabilität unter thermischer Belastung und hohen Verfügbarkeit ist der Glycolether vorzugsweise ausgewählt aus: 1,1-Dimethoxyethan, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether und Mischungen daraus.

**[0014]** Zur weiteren Verbesserung der Temperaturstabilität haben die Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen ein fluoriertes Anion.

**[0015]** Besonders vorteilhaft aufgrund des geringen Dampfdrucks, des hohen Flammpunktes und der geringen Brennbarkeit ist die Pyrrolidiniumverbindung 1-Propyl-1-methylpyrrolidiniumbis(floursulfonyl)imid.

**[0016]** Die Anwendersicherheit kann weiterhin durch die vorteilhafte Weiterbildung verbessert werden, gemäß der der Elektrolyt frei ist von fluorierten Leitsalzen, insbesondere von  $\text{LiPF}_6$ .

**[0017]** Aus Gründen der Erhöhung der Langzeitstabilität ist es vorteilhaft, wenn der Elektrolyt vor Inbetriebnahme der Lithiumionenbatterie ferner mindestens ein Korrosionsschutzadditiv, insbesondere min-

destens ein Fluor enthaltendes Korrosionsschutzadditiv, umfasst. Geeignete Korrosionsschutzadditive kann der Fachmann dabei aus handelsüblichen Korrosionsschutzadditiven auswählen. Als Korrosionsschutzadditiv für Aluminium kann insbesondere  $\text{LiPF}_6$  in geringen Mengen, d.h. mit maximal 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Elektrolyten, eingesetzt werden. Das  $\text{LiPF}_6$  wird dabei bei Inbetriebnahme der Lithiumionenbatterie vollständig für das Ausbilden einer Korrosionsschutzschicht auf aluminiumhaltigen Oberflächen, wie z.B. dem Gehäuse oder den Stromableitern, verbraucht und ist damit nicht mehr Bestandteil des Elektrolyten.

**[0018]** Zur weiteren Vereinfachung der Verfahrensführung ist die Heizvorrichtung eine Zellinterne-Heizvorrichtung. Dies bedeutet, dass die Heizvorrichtung direkt im Inneren der Zelle zwischen z.B. so genannten Jelly Rolls oder Elektrodenstapeln, angeordnet ist, so dass die Wärmezuführung bei hoher Effizienz deutlich erleichtert wird. Alternativ kann die Heizvorrichtung auch außen am Zellgehäuse angeordnet sein, wobei die Heizenergie aus der Zelle selbst kommt, analog zur zellinternen Heizung. Die Heizvorrichtung kann beispielhaft in Form von Heizmatten ausgebildet sein.

**[0019]** Ein weiterer erfindungsgemäßer Aspekt betrifft eine Lithiumionenbatterie, die insbesondere als Lithiumionen-Akkumulator ausgebildet ist, und die mindestens eine Lithiumionenzelle und eine Heizvorrichtung, insbesondere in Form einer Zellinternen-Heizvorrichtung, wobei die Heizvorrichtung eingerichtet ist, die Lithiumionenbatterie in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 90 °C zu betreiben, umfasst, wobei die Lithiumionenzelle eine Anode, eine Kathode, einen Separator, einen Stromableiter und einen Elektrolyt umfasst, und wobei der Elektrolyt LiBOB als Leitsalz und mindestens eines ausgewählt aus: PC und EC als Lösungsmittel oder LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycolether und/oder DMC als Lösungsmittel oder LiFSI und/oder LiTFSI und/oder LiDFOB und/oder LiTDI als Leitsalz und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus: Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen als Lösungsmittel enthält. Die erfindungsgemäße Lithiumionenbatterie wird insbesondere durch Anwendung der Heizvorrichtung in einem Temperaturbereich von 5 bis 90 °C, insbesondere von 10 bis 80 °C, betrieben und zeichnet sich aufgrund des erfindungsgemäß ausgestalteten Elektrolyten in Kombination mit der Heizvorrichtung bei hoher Leistungsdichte durch eine hohe Anwendersicherheit, eine lange Lebensdauer und hohe Gestaltungsfreiheit hinsichtlich Design und Materialien aus.

**[0020]** Bezüglich der Vorteile, vorteilhaften Effekte und Erläuterungen wird ergänzend Bezug genommen auf die Ausführungen zum erfindungsgemäßen

Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie. Darüber hinaus wird angeführt, dass das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist mittels der erfindungsgemäßen Lithiumionenbatterie angewendet zu werden, bzw. die erfindungsgemäße Lithiumionenbatterie geeignet ist, das erfindungsgemäße Verfahren auszuführen. Somit finden die Vorteile, vorteilhaften Effekte und Weiterbildungen wechselseitig Anwendung.

**[0021]** Als weiterer erfindungsgemäßer Aspekt wird auch ein Kraftfahrzeug beschrieben, das eine wie vorstehend offenbarte Lithiumionenbatterie umfasst. Das Kraftfahrzeug zeichnet sich durch eine dauerhaft hohe Leistung und sichere Anwendung aus. Aufgrund der vorgesehenen Heizvorrichtung entfällt die Notwendigkeit der Kühlung der Lithiumionenbatterie, so dass auch kein Kühlkreislauf vorgesehen werden muss, der die Kompaktheit des Kraftfahrzeugs beeinträchtigen könnte.

**[0022]** Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und der Figur. Es zeigt:

**Fig. 1** eine schematische Schnittansicht einer Lithiumionenbatterie gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

**[0023]** In den Figuren sind nur die wesentlichen Merkmale der vorliegenden Erfindung gezeigt. Alle übrigen Merkmale sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

**[0024]** Im Detail zeigt **Fig. 1** eine Lithiumionenbatterie **1**, die insbesondere als Lithiumionenakkumulator ausgebildet ist, und die eine Lithiumionenzelle und eine Heizvorrichtung **2** umfasst. Die Heizvorrichtung **2** ist in Form einer Zellinternen-Heizvorrichtung ausgebildet. Hierbei versteht es sich von selbst, dass eine Lithiumionenbatterie mehrere, insbesondere gestapelte Lithiumionenzellen umfassen kann.

**[0025]** Die Lithiumionenzelle umfasst eine Anode **4**, eine Kathode **5**, einen Separator **6**, Stromableiter **7** und einen Elektrolyt **3**. Die Anode **4** und die Kathode **5** sind wie gewöhnlich ausgebildet und umfassen üblicherweise ein Kohlenstoffträgermaterial. Der Elektrolyt **3** kann in der Anode **4**, der Kathode **5** und dem Separator **6** und ggf. auch in den Separatoren **7** vorhanden sein und umfasst LiBOB als Leitsalz und mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus: PC und EC, wobei auch Mischungen aus PC und EC zur Anwendung kommen können. Alternativ kann der Elektrolyt **3** LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycoether und/oder DMC als Lösungsmittel oder LiFSI und/oder LiTFSI und/oder LiDFOB und/oder LiTDI als Leitsalz und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus: Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen als Lösungsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäße Lithiumionenbatterie **1** ist üblicherweise in einem Gehäuse angeordnet und wird insbesondere durch Anwendung der Heizvorrichtung **2** in einem Temperaturbereich von 5 bis 90 °C, insbesondere von 10 bis 80 °C, betrieben.

**[0026]** Aufgrund des bestimmungsgemäßen Gebrauchs der Lithiumionenbatterie **1** und des spezifisch ausgestalteten Elektrolyten **3** können bei hoher Leistungsdichte eine hohe Anwendersicherheit, eine lange Lebensdauer und hohe Gestaltungsfreiheit hinsichtlich Design und Materialien erzielt werden. Die Lithiumionenbatterie **1** eignet sich aufgrund der kompakten Struktur, der sehr guten thermischen Stabilität, der hohen Anwendersicherheit und der hohen Langlebigkeit bei sehr guter Leistungsdichte insbesondere zur Verwendung in einem Kraftfahrzeug.

#### Bezugszeichenliste

- 1** Lithiumionenbatterie
- 2** Heizvorrichtung
- 3** Elektrolyt
- 4** Anode
- 5** Kathode
- 6** Separator
- 7** Stromableiter

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102012210146 A1 [0002]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Betreiben einer Lithiumionenbatterie (1) umfassend mindestens eine Lithiumionenzelle und eine Heizvorrichtung (2), wobei die Heizvorrichtung (2) eingerichtet ist, die Lithiumionenbatterie (1) in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 90 °C zu betreiben, wobei die Lithiumionenzelle eine Anode (4), eine Kathode (5), einen Separator (6), einen Stromableiter (7) und einen Elektrolyt (3) umfasst, wobei das Verfahren einen Schritt des Betriebes der Lithiumionenbatterie (1) in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 90 °C umfasst, und wobei der Elektrolyt (3):

a) LiBOB als Leitsalz und mindestens eines ausgewählt aus: PC und EC als Lösungsmittel oder  
 b) LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycoether und/oder DMC als Lösungsmittel oder  
 c) LiFSI und/oder LiTFSI und/oder LiDFOB und/oder LiTDI als Leitsalz und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus: Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen als Lösungsmittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei wenn der Elektrolyt (3) LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycoether und/oder DMC als Lösungsmittel enthält, eine Gesamtkonzentration der Leitsalze mehr als 3 M bis 10 M, vorzugsweise 4 M bis 7 M, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Glycoether ausgewählt ist aus: 1,1-Dimethoxyethan, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether und Mischungen daraus.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen ein fluoriertes Anion haben.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, wobei die Pyrrolidiniumverbindung 1-Propyl-1-methylpyrrolidiniumbis(floursulfonyl)imid ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt (3) frei ist von fluorierten Leitsalzen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt (3) vor Inbetriebnahme der Lithiumionenbatterie (1) ferner mindestens ein Fluor enthaltendes Korrosionsschutzadditiv umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Heizvorrichtung (2) eine Zellinterne-Heizvorrichtung ist.

9. Lithiumionenbatterie umfassend mindestens eine Lithiumionenzelle (1) und eine Heizvorrichtung (2), wobei die Heizvorrichtung (2) eingerichtet ist, die Lithiumionenbatterie (1) in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 90 °C zu betreiben, wobei die Lithiumionenzelle eine Anode (4), eine Kathode (5), einen Separator (6), einen Stromableiter (7) und einen Elektrolyt (3) umfasst, und wobei der Elektrolyt (3):  
 a) LiBOB als Leitsalz und mindestens eines ausgewählt aus: PC und EC als Lösungsmittel oder  
 b) LiFSI und/oder LiDFOB als Leitsalz und mindestens einen Glycoether und/oder DMC als Lösungsmittel oder  
 c) LiFSI und/oder LiTFSI und/oder LiDFOB und/oder LiTDI als Leitsalz und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus: Imidazoliumverbindungen, Pyrrolidiniumverbindungen und Piperidiniumverbindungen als Lösungsmittel enthält.

10. Kraftfahrzeug umfassend eine Lithiumionenbatterie (1) nach Anspruch 9.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

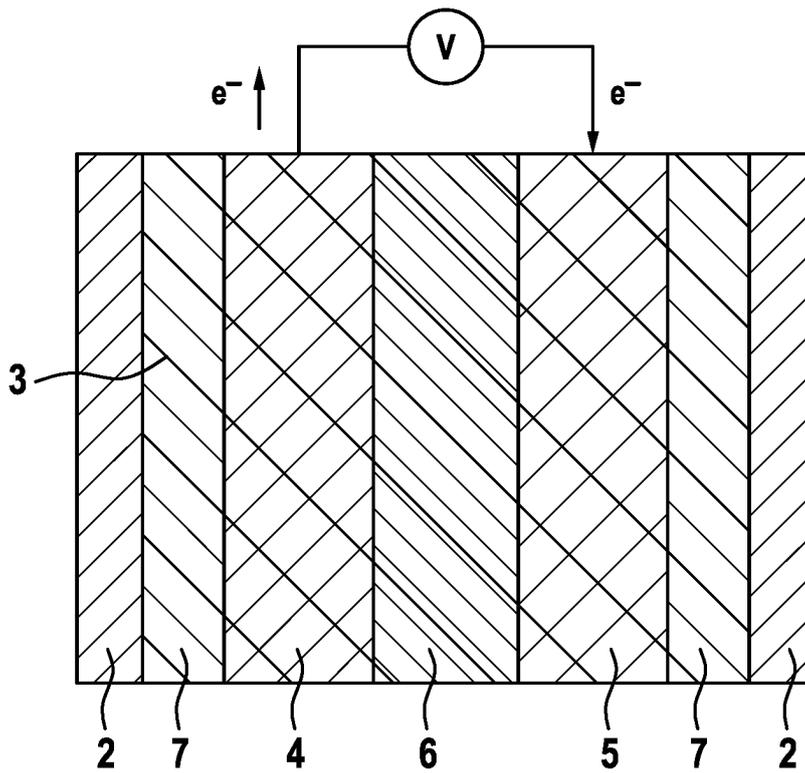


Fig. 1