



(10) **DE 10 2018 111 005 B4** 2021.07.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 111 005.7**

(22) Anmeldetag: **08.05.2018**

(43) Offenlegungstag: **29.11.2018**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.07.2021**

(51) Int Cl.: **H01M 4/13 (2010.01)**

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

15/606,803 26.05.2017 US

(73) Patentinhaber:

**Deakin University, Geelong, Victoria, AU; TOYOTA
MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING
NORTH AMERICA, INC., Plano, TX, US**

(74) Vertreter:

**KUHNEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro PartG mbB, 85354 Freising,
DE**

(72) Erfinder:

**Singh, Nikhilendra, Plano, Tex., US; Arthur,
Timothy S., Plano, Tex., US; Takechi, Kensuke,
Plano, Tex., US; Howlett, Patrick, Geelong,
Victoria, AU; Forsyth, Maria, Geelong, Victoria,
AU; Kerr, Robert, Geelong, Victoria, AU**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2016 / 0 126 582 A1

**FORSYTH, M. [et. al.]: Inorganic-Organic
Ionic Liquid Electrolytes Enabling High Energy-
Density Metal Electrodes for Energy Storage.
In: Electrochimica Acta, 220, 21.10.2016, 609-
617. - ISSN 0013-4686. [http://dx.doi.org/10.1016/
j.electacta.2016.10.134](http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.134) [abgerufen am 14.10.2020]**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur künstlichen SEI-Transplantation**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer geschützten Anode mit einer vorgeformten Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase (SEI), wobei das Verfahren umfasst:

Ausbilden einer SEI auf einer Lithium-Elektrode durch Ausführen mehrerer Ladungs-/Entladungszyklen auf der Elektrode in einer ersten Zelle mit einem Elektrolyten mit SEI-Ausbildung, um die geschützte Anode herzustellen, wobei die Elektrode mit SEI-Ausbildung umfasst:

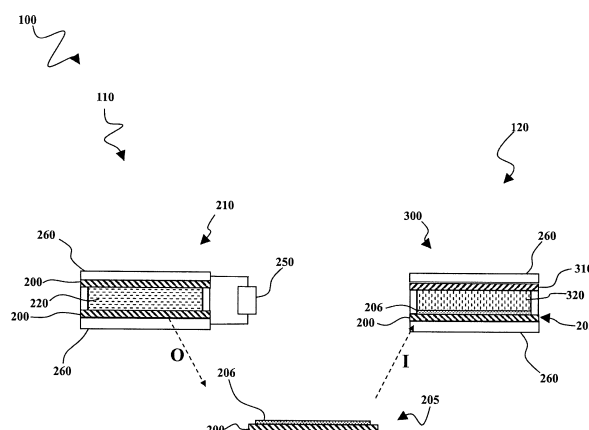
Lithium-Bis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI); und

eine ionische Flüssigkeit, welche umfasst:

ein organisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium; N-Methyl-N,N-diethyl-N-propylammonium; N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium; 1,1-Methylpropylpiperidinium; N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-pyrrolidinium; Trimethylisopropylphosphonium; Methyltriethylphosphonium; Methyltributylphosphonium; und Mischungen derselben; und ein (Fluorsulfonyl)imid-Anion (FSI) Montieren einer feuchten Li-Ionen-Batterie, welche umfasst:

die geschützte Anode; und

einen feuchten Elektrolyten, welcher in Kontakt mit der geschützten Anode ist, wobei der feuchte Elektrolyt mindestens 50 ppm Wasser enthält.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft allgemein Elektroden für aufladbare Batterien bzw. Akkumulatoren, und insbesondere Elektroden mit vorgeformten Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphasen bzw. -Phasengrenzen.

HINTERGRUND

[0002] Die hier bereitgestellte Beschreibung des Hintergrundes ist zum Zweck der allgemeinen Darstellung des Zusammenhanges der Offenbarung. Die Arbeit der vorliegend genannten Erfinder, soweit es in diesem Abschnitt des Hintergrunds beschrieben werden kann, sowie Aspekte der Beschreibung, welche sich nicht anderweitig als Stand der Technik zum Zeitpunkt der Einreichung eignen, werden weder ausdrücklich noch implizit als Stand der Technik gegen die vorliegende Technologie angesehen.

[0003] Wasser reagiert spontan mit Lithium-Metall, was eine Schwierigkeit für die wässrige Lithium-Batterietechnologie darstellt. Zusätzlich ist bekannt, dass gewöhnliche organische Elektrolyten für Li-Batterien in der Anwesenheit von Wasser nicht gut funktionieren. Insbesondere führt jegliches Wasser in diesen Elektrolyten zum Versagen bzw. Ausfall der Zelle.

[0004] Batterien sind gewöhnlich bekannt dafür Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphasen bzw. -Phasengrenzen („solid-electrolyte interphases“, SEI) an den Kontaktpunkten der Feststoff-Elektroden und Flüssig-Elektrolyten auszubilden. Diese SEI sind oftmals eine Kombination von Elektrode und Elektrolytkomponenten, manchmal einschließlich Zersetzungsprodukten der besagten Elektrolyten. SEI werden zeitweise bzw. gelegentlich eine Elektrode passivieren, was die Leitfähigkeit schmälert. Zeitweise werden die SEI auch eine Schutzschicht bereitstellen, welche die Elektrode gegen Korrosion oder andere unerwünschte Nebenreaktionen stabilisiert.

[0005] Die Druckschrift D1 offenbart ein Verfahren, durch welches eine SEI auf einer Lithiumelektrode durch das Ausführen mehrerer Lade-/Entladezyklen ausgebildet wird. D2 offenbart ein Verfahren zum Vorformen einer SEI mittels eines ersten Elektrolyten, wobei die Elektrode mit vorgeformter SEI nachfolgend in einer Zelle mit einem zweiten Elektrolyten eingesetzt wird.

[0006] Druckschriften:

D1: Forsyth, M., Girard, G. M. A., Basile, A., Hilder, M., Macfarlane, D., Chen, F., & Howlett, P. (2016). Inorganic-organic ionic liquid electrolytes enabling high energydensity me-

tal electrodes for energy storage. *Electrochimica Acta*, 220, 609-617. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.134>

D2: US 2016/0 126 582 A1

[0007] Derzeit ist jedoch keine SEI bekannt, welche es einer Lithiumanode ermöglicht stabiles Zyklieren bzw. Cycling bzw. Laden/Entladen in der Anwesenheit von Wasser im Elektrolyten durchzuführen.

[0008] Dementsprechend wäre es wünschenswert ein verbessertes Verfahren zum Schutz einer Lithium-Anode gegen Wasser im Elektrolyten bereitzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG

[0009] Dieser Abschnitt stellt eine allgemeine Zusammenfassung der Offenbarung bereit, und ist nicht eine vollständige Offenbarung von vollem Umfang oder aller seiner Merkmale bzw. Eigenschaften.

[0010] In verschiedenen Aspekten stellen die vorliegenden Lehren ein Verfahren zur Herstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer geschützten Anode mit einer vorgebildeten Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase bzw. -Phasengrenze (SEI) bereit. Das Verfahren umfasst einen Schritt der Ausbildung einer SEI auf einer Lithiumelektrode durch Ausführen mehrerer Ladungs-/Entladungszyklen auf der Elektrode in einer ersten Zelle mit einem Elektrolyten mit SEI-Ausbildung, um die geschützte Anode herzustellen. Der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung umfasst ein FSI-Anion; und ein Kation, ausgewählt aus der Gruppe: 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium; N-Methyl-N, N-diethyl-N-propylammonium; N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium; 1,1-Ethylpropylpiperidinium; N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-pyrrolidinium; Trimethylisopropylphosphonium; Methyltriethylphosphonium; Methyltributylphosphonium; und Mischungen derselben. Das Verfahren umfasst ferner einen Schritt der Montage einer feuchten galvanischen Li-Ionen-Zelle bzw. Li-Ionen-Batterie. Die feuchte Li-Ionen-Zelle umfasst die geschützte Anode; und einen feuchten Elektrolyten im Kontakt mit der geschützten Anode. Der feuchte Elektrolyt umfasst mindestens 50 ppm Wasser.

[0011] Weitere Anwendungsbereiche und verschiedene Verfahren zur Verbesserung der vorstehenden Kupplungstechnologie werden aus der hier bereitgestellten Beschreibung ersichtlich. Die Beschreibung und spezifische Beispiele in dieser Zusammenfassung sind lediglich zum Zweck der Illustration beabsichtigt und beabsichtigen nicht den Umfang der vorliegenden Offenbarung zu beschränken.

[0012] Die vorliegenden Lehren werden aus der detaillierten Beschreibung und den beigefügten Zeichnungen besser verständlich, wobei:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Li-Ionen-Zelle ist, und außerdem schematische Darstellungen einer ersten Zelle umfasst, welche verwendet wurde, um eine geschützte Anode herzustellen, und eine feuchte Li-Ionen-Zelle, welche die geschützte Anode enthält;

die **Fig. 2A** bis **Fig. 2H** Strukturformeln von organischen Kationen sind, welche zur Verwendung in einem Elektrolyten mit SEI-Ausbildung, welche in der ersten Zelle von **Fig. 1** verwendet wird, geeignet sind;

Fig. 3A eine Auftragung der Zellspannung gegen die Zeit ist, während eines SEI-Ausbildungsschrittes im Verfahren von **Fig. 1** für zwei Elektroden, welche entweder einen feuchten oder einen trockenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung verwenden;

die **Fig. 3B** und **Fig. 3C** Nyquist-Impedanz-Diagramme für die durch die SEI-Ausbildungsschritte von **Fig. 3A** hergestellten, geschützten Anoden zeigen;

die **Fig. 4A** bis **Fig. 4C** Testdaten für drei feuchte Li-Ionen-Batterien zeigen, welche gemäß den vorliegenden Lehren gemacht wurden;

Fig. 5 einen 50.ten Zyklus von Zellen mit sieben verschiedenen feuchten Li-Ionen-Batterien zeigt;

die **Fig. 6A** und **Fig. 6B** Voltammogramme eines SEI-Ausbildungsschrittes sind, welcher in Elektrolyten mit SEI-Ausbildung mit jeweils DEME-FSI und DEME-TFSI ionischen Flüssigkeiten ausgeführt wurde; und

die **Fig. 6C** und **Fig. 6D** Diagramme der Zyklen- und Daten für die feuchte Li-Ionen-Batterien sind, welche jeweils den **Fig. 6A** und **Fig. 6B** entsprechen.

[0013] Es sollte angemerkt werden, dass die hier dargelegten Figuren beabsichtigt sind, die allgemeinen Eigenschaften der Verfahren, Algorithmen, und Vorrichtungen unter denen der vorliegenden Technologie zum Zweck der Beschreibung von bestimmten Aspekten beispielhaft darzustellen. Es kann sein, dass diese Figuren die Eigenschaften eines gegebenen Aspekts nicht genau wiedergeben können, und sind nicht zwingend beabsichtigt spezielle Ausführungsformen innerhalb des Umfangs dieser Technologie zu definieren oder zu beschränken. Ferner können bestimmte Aspekte Merkmale aus einer Kombination von Figuren vereinigen.

[0014] Die vorliegenden Lehren stellen Verfahren zur Ausbildung einer Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase bzw. -Phasengrenze (SEI) auf einer Anode einer Li-Ionen-Zelle bereit, und zur Transplantation der Anode mit der ausgebildeten SEI zu einer zweiten Li-Ionen-Zelle. Die derart transplantierte Anode kann beim Kontaktieren eines Elektrolyten mit Wasser von mehr als 50 ppm elektrochemisch stabil sein.

[0015] Das Verfahren zur Ausbildung der SEI umfasst Zyklieren bzw. Laden/Entladen der Anode gegen einen Elektrolyten, welcher Lithium-Bis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI)-Salz und eine ionische Flüssigkeit enthält. Die ionische Flüssigkeit enthält ein FSI-Anion und mindestens eines aus acht offenbarten, organischen Kationen. Wie in den nachstehenden Ergebnissen gezeigt, schützt dies die Anode, wenn sie in die zweite Li-Ionen-Zelle mit einem Wasser-enthaltenden Elektrolyten transplantiert bzw. eingesetzt wird.

[0016] **Fig. 1** stellt eine schematische Darstellung bereit, in der ein Verfahren **100** zur Herstellung einer Li-Ionen-Batterie mit einem Wasser-enthaltenden Elektrolyten offenbart wird. Das Verfahren **100** umfasst einen Schritt **110** der Ausbildung einer SEI durch Ausführen mehrerer Ladungs-/Entladungszyklen an einer Lithium-Elektrode **200** in einer ersten Zelle **210** mit einem Elektrolyten mit SEI-Ausbildung **220**. Der Schritt der Ausbildung einer SEI **110** setzt die Lithium-Elektrode **200** in eine geschützte Lithium-Anode **205** um. Der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung **220** umfasst das LiFSI-Salz, und eine ionische Flüssigkeit. Die ionische Flüssigkeit enthält FSI und mindestens ein organisches Kation aus der Gruppe, welche umfasst: 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium (nachstehend als „Pyr13“ bezeichnet; **Fig. 2A**); N-Methyl-N,N-diethyl-N-propylammonium (N1223, **Fig. 2B**); N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium (DEME, **Fig. 2C**); 1,1-Methylpropylpiperidinium (nachstehend als „Pip13“ bezeichnet, **Fig. 2D**); N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-pyrrolidinium (Pyr12_o1, (**Fig. 2E**); Trimethylisopropylphosphonium (P111,4, **Fig. 2F**); Methyltriethylphosphonium (P1222, **Fig. 2G**); Methyltributylphosphonium (P1444, **Fig. 2H**); und Mischungen derselben.

[0017] In einigen Ausführungen wird der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung LiFSI mit einem molaren Verhältnis, bezogen auf die ionische Flüssigkeit von: mindestens 1:5, oder mindestens 1:2, oder mindestens 1:1, enthalten. In manchen Ausführungen wird der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung **220** LiFSI an seinem Sättigungspunkt in der ionischen Flüssigkeit (d.h., der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung **220** ist eine gesättigte Lösung von LiFSI in der ionischen Flüssigkeit) enthalten.

[0018] In einigen Ausführungsformen kann der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung **220** trocken sein. Wie hier verwendet bedeutet „trocken“ einen Wassergehalt von weniger als 50 ppm aufweisend. Die Werte des Wassergehalts in allen hier diskutierten Fällen kann durch die Karl-Fischer-Titration gemessen werden.

[0019] Es wird angemerkt, dass die erste Zelle **210** von **Fig. 1** eine symmetrische Zelle mit zwei Elektroden **200** identischer Zusammensetzung ist und, dass sie abwechselnd durch reversible Anwendung einer Fremdstromquelle geladen und entladen werden. Es wird jedoch berücksichtigt, dass der Schritt der Ausbildung einer SEI **110** außerdem ausgeführt werden kann, wenn die erste Zelle **210** eine galvanische Zelle bzw. Batterie ist, welche die Elektrode **200** als eine Anode anstelle bzw. gegenüber einer geeigneten Kathode verwendet, so lange der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung **220** verwendet wird. In einigen Ausführungen kann der Schritt der SEI-Ausbildung **110** durch Zyklieren bzw. Laden/Entladen der ersten Zelle **210** bei 1 mAh·cm⁻² für mindestens 10 Zyklen ausgeführt werden.

[0020] Die Lithium-Elektrode **200** kann allgemein jede Elektrode sein, welche für die Verwendung als eine Anode in einer Li-Ionen-Batterie geeignet ist. Es versteht sich, dass der wie hier verwendete Begriff „Anode“ sich auf eine Elektrode bezieht, bei welcher elektrochemische Oxidation während des Entladens einer Li-Ionen-Zelle auftritt, und bei welcher elektrochemische Reduktion während des Ladens einer Li-Ionen-Zelle auftritt. Gleichmaßen bezieht sich der wie hier verwendete Begriff „Kathode“ auf eine Elektrode, bei welcher die elektrochemische Oxidation während des Entladens einer Li-Ionen-Zelle auftritt und bei welcher die elektrochemische Reduktion während des Ladens einer Li-Ionen-Zelle auftritt. Somit kann in einigen Ausführungen die Lithium-Elektrode **200** eine Lithium-Metall-Elektrode, eine Graphit-Elektrode, oder jegliche andere Elektrode sein, welche für die Verwendung als eine Anode in einer Li-Ionen-Batterie geeignet ist.

[0021] Wie in **Fig. 1** gezeigt, umfasst die geschützte Lithium-Anode **205** die Lithium-Anode **200** mit einer SEI **206**, welche während des Schrittes der Ausbildung einer SEI **110** ausgebildet wird. Wie nachstehend diskutiert, weist die SEI **206** eine gute Li-Ionen-Leitfähigkeit auf und stabilisiert außerdem die geschützte Lithium-Anode **205** in der Anwesenheit von Wasser, was die geschützte Lithium-Anode **205** befähigt mit einem „feuchten“ Elektrolyten verwendet zu werden.

[0022] Das Verfahren **100** umfasst außerdem einen Schritt **120** der Montage einer feuchten Li-Ionen-Batterie **300**. Die feuchte Li-Ionen-Batterie **300** kann die geschützte Lithium-Anode **205** anstelle bzw. gegenüber einer Kathode **310** umfassen. Die Kathode **310**

kann aus jedem geeigneten Kathodenmaterial sein. Die feuchte Li-Ionen-Batterie **300** umfasst ferner einen feuchten Elektrolyten **320** im Kontakt mit der SEI **206** der geschützten Anode **205**, und stellt allgemein eine direkte oder indirekte ionische Verbindung zwischen der geschützten Anode **205** und der Kathode **310** bereit. Es wird berücksichtigt, dass in bestimmten Test-Ausführungen die feuchte Li-Ionen-Batterie **300** eine symmetrische Zelle ohne Kathode **310**, aber mit entgegengesetzten, geschützten Anoden **205** sein kann, welche mit dem feuchten Elektrolyten **320** im Kontakt sind und mit einer reversiblen Stromversorgung **250** verbunden sind.

[0023] Der feuchte Elektrolyt **320** kann allgemein jeder Elektrolyt sein, welcher geeignet ist Lithium-Redox-Elektrochemie zu unterstützen, und ferner einen signifikanten bzw. erheblichen Anteil an Wasser enthält. Somit kann in verschiedenen Ausführungen der feuchte Elektrolyt Wasser mit einer Konzentration von: mindestens 50 ppm; oder mindestens 100 ppm; oder mindestens 200 ppm; oder mindestens 300 ppm; oder mindestens 400 ppm; oder mindestens 500 ppm; oder mindestens 600 ppm; oder mindestens 700 ppm; oder mindestens 800 ppm; oder mindestens 900 ppm; oder mindestens 1000 ppm; oder mindestens 2000 ppm; oder mindestens 3000 ppm; oder mindestens 4000 ppm; oder mindestens 16000 ppm enthalten. In einigen Ausführungen kann der feuchte Elektrolyt **320** Wasser mit einem der vorstehend genannten Minima, und mit einem Maximum von 20000 ppm enthalten.

[0024] Die mit „O“ gekennzeichnete, gepunktete Linie in **Fig. 1** stellt das Herausnehmen der geschützten Anode **205** aus der ersten Zelle **210** nach Beendigung des Schrittes der Ausbildung einer SEI **110** dar. Gleichmaßen stellt die mit „I“ gekennzeichnete, gepunktete Linie das Einsetzen der geschützten Anode **205** in die feuchte, voltaische Li-Ionen-Zelle **300** dar. Die Stromabnehmer **260** sind allgemein gezeigt, und müssen nicht dieselbe Zusammensetzung oder dieselbe Struktur aufweisen.

[0025] Das Verfahren **100** kann optional einen Wasch-Schritt der geschützten Anode **205** umfassen, welcher nach dem Schritt der Ausbildung einer SEI **110** und vor dem MontageSchritt **120** ausgeführt wird. Es wird allgemein wünschenswert sein, dass ein derartiger Wasch-Schritt mit einem Lösungsmittel, welches geeignet ist den Elektrolyten mit der SEI-Ausbildung **220** zumindest teilweise aufzuschließen bzw. aufzulösen, ausgeführt wird. Geeignete Beispiele können mehrzählige Ether (d.h., Ether-Lösungsmittel mit mehr als einem etherischen Sauerstoff), wie Propylencarbonat oder Dimethylcarbonat, umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0026] Das Verfahren **100** kann außerdem einen Betriebsschritt der feuchten Li-Ionen-Batterie **300** um-

fassen. Der Betriebsschritt kann zum Beispiel durch Verbinden der feuchten Li-Ionen-Batterie mit einem Stromkreis und Entladen, Laden oder Ausführen einer oder mehrerer Ladungs-/Entladungszyklen der feuchten Li-Ionen-Batterie **300** ausgeführt werden.

[0027] Fig. 3A zeigt ein repräsentatives bzw. charakteristisches Diagramm der elektrischen Spannung als eine Funktion der Zeit, aufgenommen während eines Schrittes der Ausbildung einer SEI, der Schritt wurde mit zwei verschiedenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung durchgeführt: „Feucht“ und „Trocken“. Beide Schritte der SEI-Ausbildung werden mit einer Elektrode aus Lithium-Metall und einem Elektrolyten mit SEI-Ausbildung mit 1:1 P₁₂₂₂FSI:LiFSI ausgeführt. Das „feuchte“ System umfasst ferner 1 Vol.-% Wasser. Die Daten zeigen klar, dass die Überspannung im Wesentlichen während des Schrittes der SEI-Ausbildung in Anwesenheit von Wasser ansteigt, und signifikant bzw. bedeutend höher als jene des trockenen Systems wurde.

[0028] Die Fig. 3B und Fig. 3C zeigen Nyquist-Impedanz-Diagramme für die geschützten Anoden, welche durch die Schritte der SEI-Ausbildung von Fig. 3A hergestellt wurden. Insbesondere zeigt Fig. 3B ein Impedanz-Diagramm für die geschützte Anode, welche durch das Ausbilden einer SEI im Elektrolyten mit SEI-Ausbildung mit 1 % Wasser hergestellt wurde, wohingegen Fig. 3C ein Impedanz-Diagramm für die geschützte Anode zeigt, welche durch Ausbilden einer SEI im Elektrolyten mit SEI-Ausbildung, welcher trocken ist, hergestellt wurde. Wie in Fig. 3B gezeigt, wies die geschützte Anode, welche durch das Ausbilden einer SEI im feuchten Elektrolyten mit SEI-Ausbildung hergestellt wurde, einen signifikanten Anstieg des Widerstandes im Vergleich zur entsprechenden Elektrode vor der Ausbildung einer SEI (d.h., „wie hergestellt“) auf. Wie in Fig. 3C gezeigt, wies die geschützte Anode **205**, welche durch Ausbilden einer SEI im trockenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung hergestellt wurde, überraschend eine Abnahme des Widerstandes, im Vergleich zur entsprechenden Elektrode vor der Ausbildung einer SEI, auf.

[0029] Die Fig. 4A bis Fig. 4C zeigen Testdaten für drei feuchte Li-Ionen-Batterien. Alle Testdaten sind für feuchte Lithium-Ionen-Batterien mit zwei identischen Elektroden. Die Zelle von Fig. 4A weist ungeschützte Elektroden auf; die Zelle von Fig. 4B weist die geschützten Anoden von Fig. 3A auf, welche durch Ausbilden einer SEI in einem feuchten Elektrolyten mit SEI-Ausbildung hergestellt werden; und die Zelle von Fig. 4C weist die geschützten Anoden von Fig. 3B auf, welche durch Ausbilden einer SEI in einem trockenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung hergestellt werden. Der feuchte Elektrolyt für alle drei Tests ist 1 M Lithium-Bis(fluormethylsulfonyl)

imid (LiTFSI) in Propylencarbonat (PC) mit 1 Vol.-% Wasser.

[0030] Die Zelle von Fig. 4A, welche ungeschützte Elektroden aufweist, scheiterte in dem ersten Zyklus. Die Zelle von Fig. 4B mit geschützten Anoden, welche im feuchten Elektrolyten mit SEI-Ausbildung ausgebildet wurden, führte die ersten 300 Sekunden der Zyklierung einigermaßen gut aus und verlief dann fortschreitend Richtung Scheitern. Die Zelle **300** von Fig. 4C mit geschützten Anoden, welche im trockenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung ausgebildet wurden, zeigte ausgezeichnete Leistungsfähigkeit mit geringer Überspannung der gesamten Testdauer von 1250 Stunden. Diese Ergebnisse zeigen klar, dass während eine SEI, welche in einem feuchten Elektrolyten mit SEI-Ausbildung ausgebildet wurde, einen signifikanten Grad an Schutz vor Wasser für die geschützte Anode bereitstellt, stellt die SEI-Ausbildung in einem trockenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung ein besseres bzw. überlegenes Ergebnis her. In allen verbleibenden Ergebnissen wird die SEI-Ausbildung in einem trockenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung durchgeführt und die geschützten Anoden werden in Dimethylcarbonat gewaschen.

[0031] Fig. 5 zeigt einen 50.ten Zyklus von sieben verschiedenen Zellen. Die verschiedenen Zellen von Fig. 5 sind, wie vorstehend beschrieben, symmetrische Zellen und weisen geschützte Anoden auf, welche in sieben verschiedenen Elektrolyten mit SEI-Ausbildung ausgebildet wurden. Eine verbesserte bzw. überlegene Leistungsfähigkeit wird durch die geringste Überspannung bestimmt, und stellt eine Reihenfolge von: Pyr13-FSI > N1223-FSI > DEME-FSI > Pip13-FSI > Pyr12₀₁-FSI > P111₄-FSI > P1222-FSI auf. Es wurde herausgefunden, dass die SEI-Ausbildung unter Verwendung eines Elektrolyten mit SEI-Ausbildung mit P1444-FSI eine SEI herstellt, welche der geschützten Anode marginalen Schutz bietet (Daten nicht gezeigt).

[0032] Die Fig. 6A und Fig. 6B zeigen jeweils Voltammogramme der SEI-Ausbildung in Elektrolyten mit SEI-Ausbildung DEME-FSI und DEME-TFSI. Die Fig. 6C und Fig. 6D zeigen jeweils die Daten der Zyklierung für die entsprechenden feuchten Li-Ionen-Batterien. Die Ergebnisse zeigen, dass TFSI als das Anion im Elektrolyten mit SEI-Ausbildung, im Gegensatz zu FSI, eine unwirksame bzw. ineffektive SEI und eine geschützte Anode mit schlechter Leistungsfähigkeit herstellt. Ein ähnliches Unvermögen zur Herstellung einer wirksamen bzw. effektiven SEI wird für die Elektrolyten mit SEI-Ausbildung mit Dicyanamid als Anion gefunden (Daten nicht gezeigt).

[0033] Die vorstehende Beschreibung ist lediglich veranschaulichender Natur und ist in keiner Weise beabsichtigt die Offenbarung, deren Anwendung, oder Verwendungen zu beschränken. Wie hier ver-

wendet, soll die Redewendung „mindestens eines aus A, B, und C“ als eine Logik (A oder B oder C) ausgelegt werden, unter Verwendung eines nicht-ausschließenden, logischen „oder“. Es sollte verstanden werden, dass die verschiedenen Schritte innerhalb eines Verfahrens in unterschiedlicher Reihenfolge ausgeführt werden können, ohne die Prinzipien der vorliegenden Offenbarung zu verändern. Eine Offenbarung von Bereichen umfasst eine Offenbarung aller Bereiche und unterteilten Bereiche innerhalb des gesamten Bereiches.

[0034] Die hier verwendeten Überschriften (wie „Hintergrund“ und „Zusammenfassung“) und Unterüberschriften sind lediglich zur allgemeinen Organisation der Themen innerhalb der vorliegenden Offenbarung beabsichtigt und sind nicht beabsichtigt die Offenbarung der Technologie oder jeglichen Aspekt derselben zu beschränken. Die Rezipitation von mehreren Ausführungsformen mit genannten Merkmalen bzw. Eigenschaften beabsichtigt nicht andere Ausführungsformen mit zusätzlichen Merkmalen oder andere Ausführungsformen, welche verschiedene Kombinationen den genannten Merkmalen vereinigen, auszuschließen.

[0035] Wie hier verwendet, beabsichtigen die Begriffe „enthalten“ und „umfassen“ und ihre Varianten nicht beschränkend zu sein, sodass die Rezipitation von Positionen bzw. Punkten in Folge oder einer Liste nicht andere, ähnliche Positionen bzw. Punkte ausschließen, welche ebenso hilfreich in den Vorrichtungen und Verfahren dieser Technologie sein können. Gleichermassen beabsichtigen die Begriffe „können“ und „dürfen“ und ihre Varianten nicht beschränkend zu sein, sodass die Rezipitation, dass eine Ausführungsform bestimmte Elemente oder Merkmale enthalten kann oder darf, nicht andere Ausführungsformen der vorliegenden Technologie ausschließt, welche diese Elemente oder Merkmale nicht enthalten.

[0036] Die allgemeinen Lehren der vorliegenden Offenbarung können in einer Mehrzahl von Formen eingesetzt bzw. implementiert werden. Deshalb sollte, während diese Offenbarung besondere Beispiele umfasst, der wahre Umfang der Offenbarung nicht derart beschränkt sein, da andere Abänderungen bzw. Modifikationen einem geübten Fachmann aufgrund eines Studiums der Beschreibung und der nachstehenden Ansprüche offensichtlich werden. Bezüglich eines Aspekts, oder verschiedenen Aspekten bedeutet hier, dass ein besonderes Merkmal, Struktur, oder Eigenschaft, welche in Verbindung mit einer Ausführungsform oder einem besonderem System beschrieben wurden, in mindestens einer Ausführungsform oder einem Aspekt enthalten ist. Das Auftreten des Ausdrucks „in einem Aspekt“ (oder Variationen davon) beziehen sich nicht zwingend auf denselben Aspekt oder Ausführungsform. Es sollte außerdem verstanden werden,

dass die hier diskutierten, verschiedenen Verfahrensschritte nicht in derselben Reihenfolge wie dargestellt ausgeführt werden müssen, und nicht jeder Verfahrensschritt wird in jedem Aspekt oder in jeder Ausführungsform benötigt.

[0037] Die vorstehende Beschreibung der Ausführungsformen wurde zum Zweck der Darstellung und der Beschreibung bereitgestellt. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, oder die Offenbarung zu beschränken. Einzelne Elemente oder Merkmale einer bestimmten Ausführungsform sind allgemein nicht auf die bestimmte Ausführungsform beschränkt, aber sind, soweit geeignet, austauschbar und können in einer ausgewählten Ausführungsform verwendet werden, selbst wenn dies nicht ausdrücklich gezeigt oder beschrieben wird. Dasselbe kann auch in vielerlei Hinsicht variiert werden. Derartige Abänderungen bzw. Variationen sollten nicht als eine Abweichung bzw. Abkehr von der Offenbarung erachtet werden, und alle derartigen Abänderungen sind beabsichtigt innerhalb des Umfangs der Offenbarung enthalten zu sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer geschützten Anode mit einer vorgeformten Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase (SEI), wobei das Verfahren umfasst:

Ausbilden einer SEI auf einer Lithium-Elektrode durch Ausführen mehrerer Ladungs-/Entladungszyklen auf der Elektrode in einer ersten Zelle mit einem Elektrolyten mit SEI-Ausbildung, um die geschützte Anode herzustellen, wobei die Elektrode mit SEI-Ausbildung umfasst:

Lithium-Bis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI); und eine ionische Flüssigkeit, welche umfasst: ein organisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium; N-Methyl-N,N-diethyl-N-propylammonium; N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium; 1,1-Methylpropylpiperidinium; N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-pyrrolidinium; Trimethylisopropylphosphonium; Methyltriethylphosphonium; Methyltributylphosphonium; und Mischungen derselben; und ein (Fluorsulfonyl)imid-Anion (FSI) Montieren einer feuchten Li-Ionen-Batterie, welche umfasst: die geschützte Anode; und einen feuchten Elektrolyten, welcher in Kontakt mit der geschützten Anode ist, wobei der feuchte Elektrolyt mindestens 50 ppm Wasser enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das LiFSI mit einem molaren Verhältnis von mindestens 1:1 vorliegt, bezogen auf die ionische Flüssigkeit.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das LiFSI an seinem Sättigungspunkt in der ionischen Flüssigkeit vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, welches vor dem Montieren der feuchten Li-Ionen-Batterie ferner das Waschen der geschützten Anode mit einem Lösungsmittel, in welchem der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung löslich ist, umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elektrolyt mit SEI-Ausbildung einen Wassergehalt von weniger als 50 ppm aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der feuchte Elektrolyt Wasser mit einer Konzentration von mindestens 100 ppm enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der feuchte Elektrolyt Wasser mit einer Konzentration von mindestens 500 ppm enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der feuchte Elektrolyt Wasser mit einer Konzentration von mindestens 1000 ppm enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der feuchte Elektrolyt Wasser mit einer Konzentration von mindestens 4000 ppm enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der feuchte Elektrolyt Wasser mit einer Konzentration von mindestens 16000 ppm enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation Pyr13 enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation N1223 enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation DEME enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation Pip13 enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation P111,4 enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation Pyr12₀,1 enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation P1222 enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Kation P1444 enthält.

Es folgen 10 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

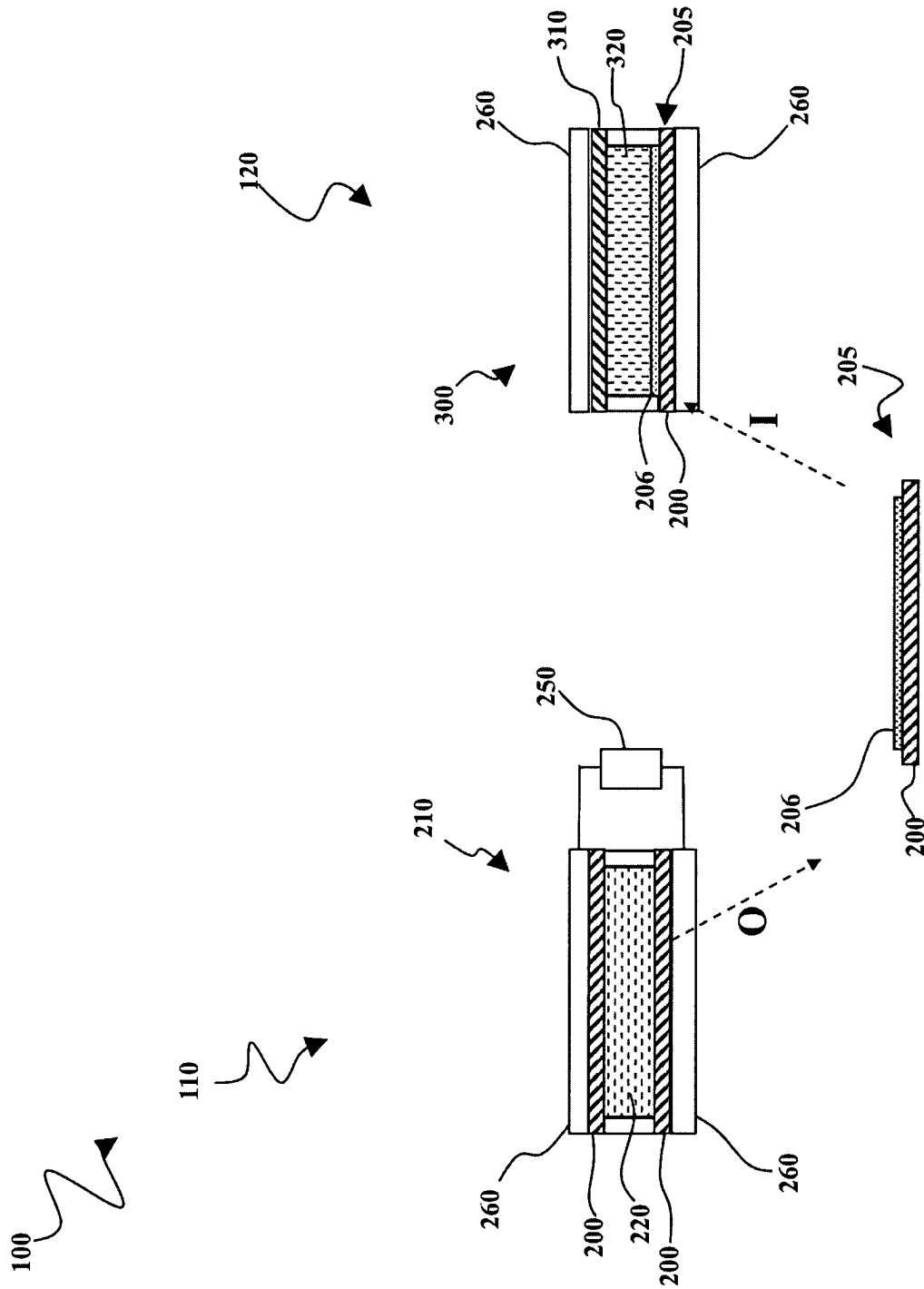


FIG. 1

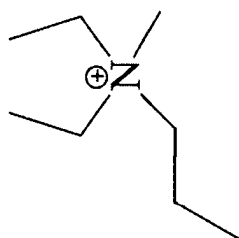


FIG. 2B

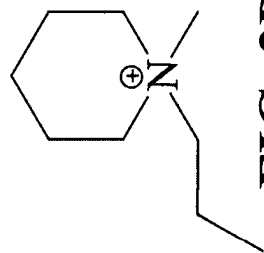


FIG. 2D

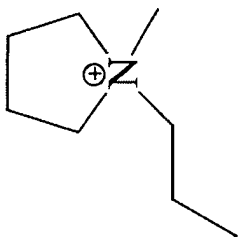


FIG. 2A

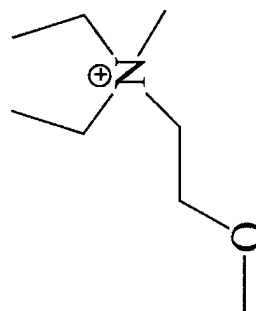


FIG. 2C

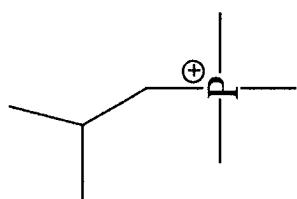


FIG. 2F

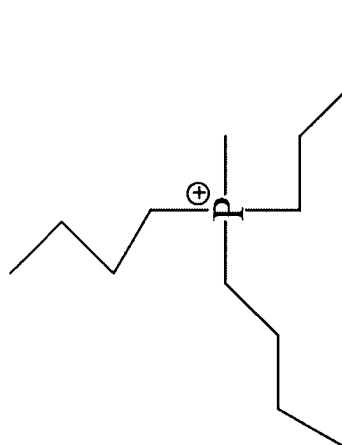


FIG. 2H

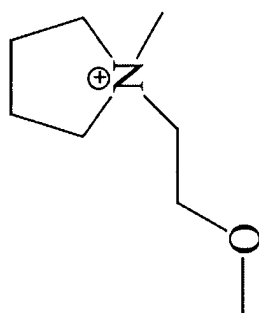


FIG. 2E

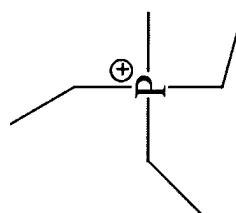


FIG. 2G

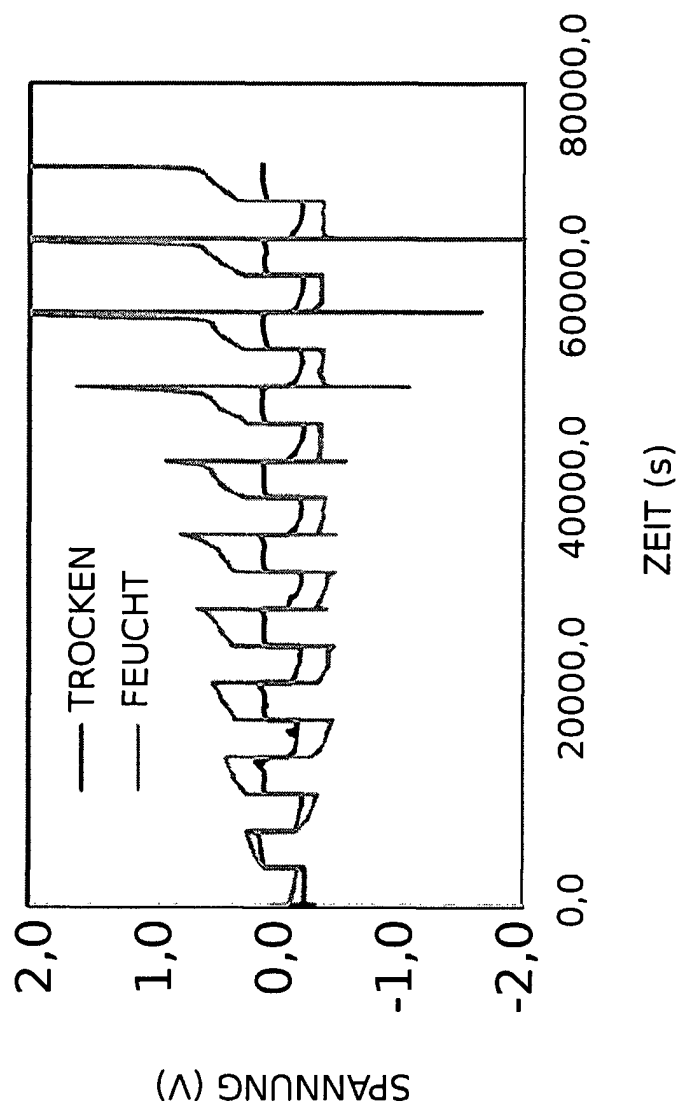


FIG. 3A

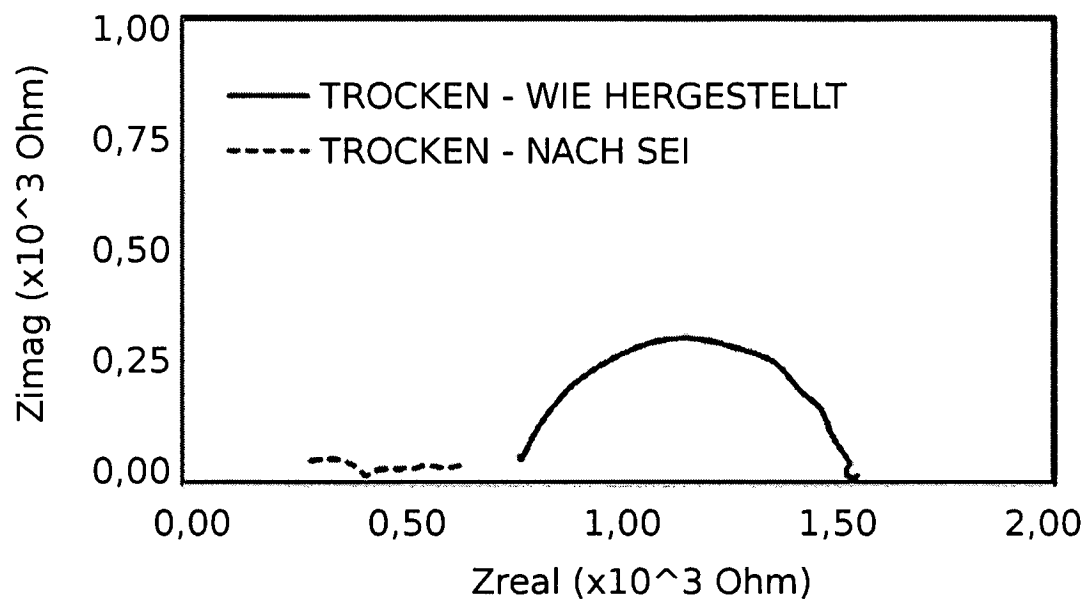


FIG. 3B

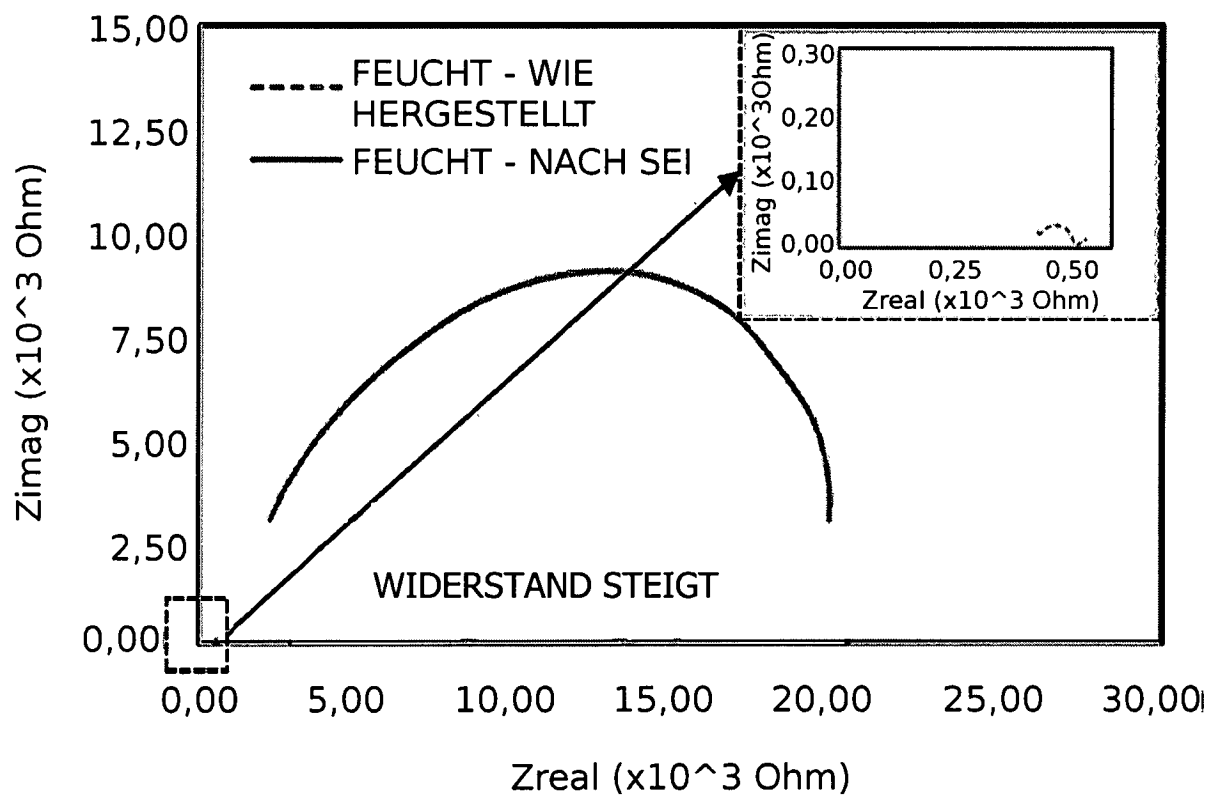


FIG. 3C

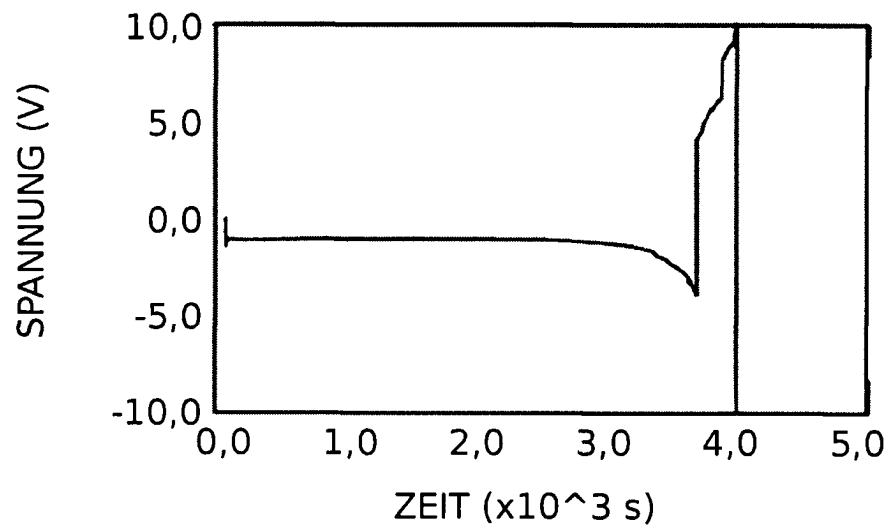


FIG. 4A

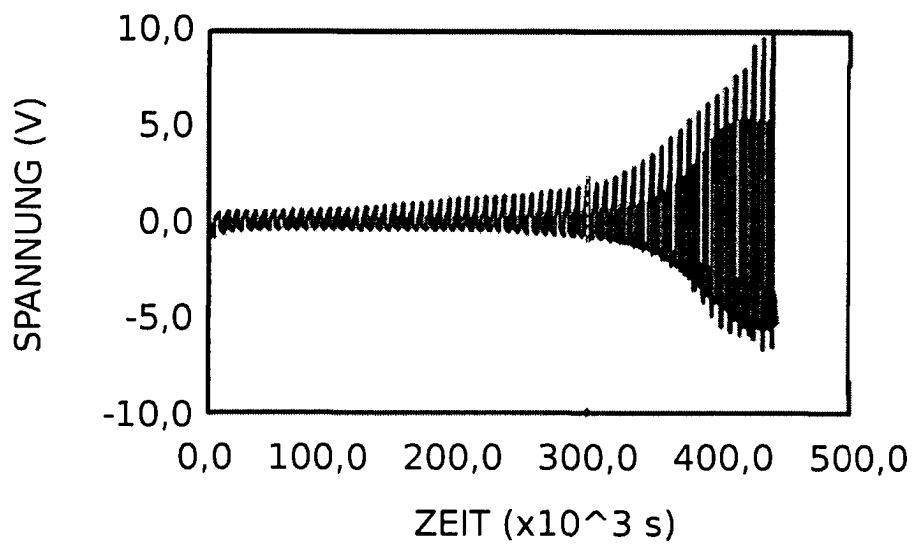


FIG. 4B

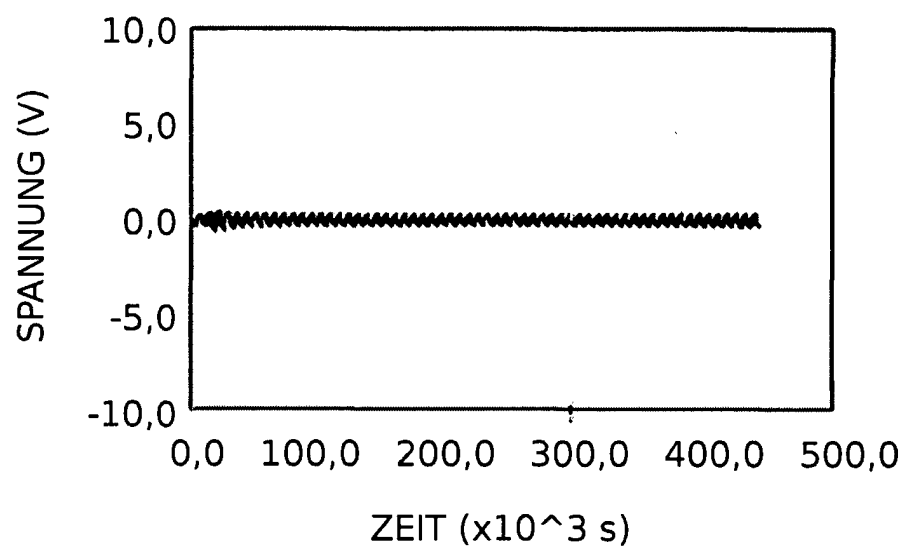


FIG. 4C

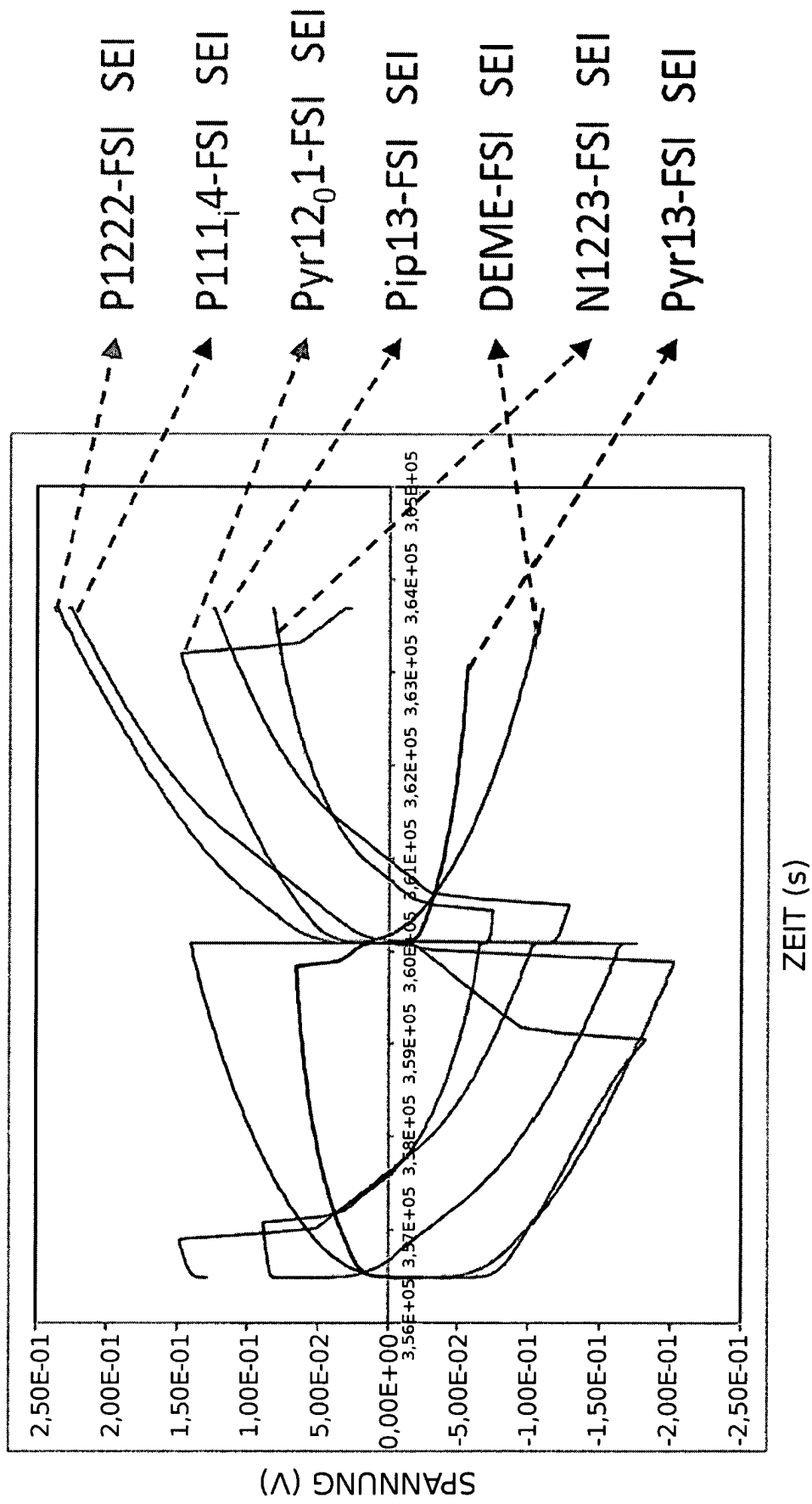


FIG. 5

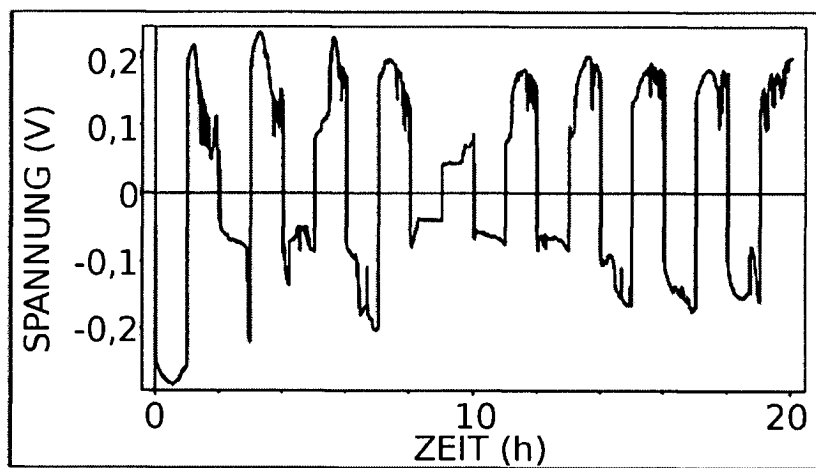


FIG. 6A

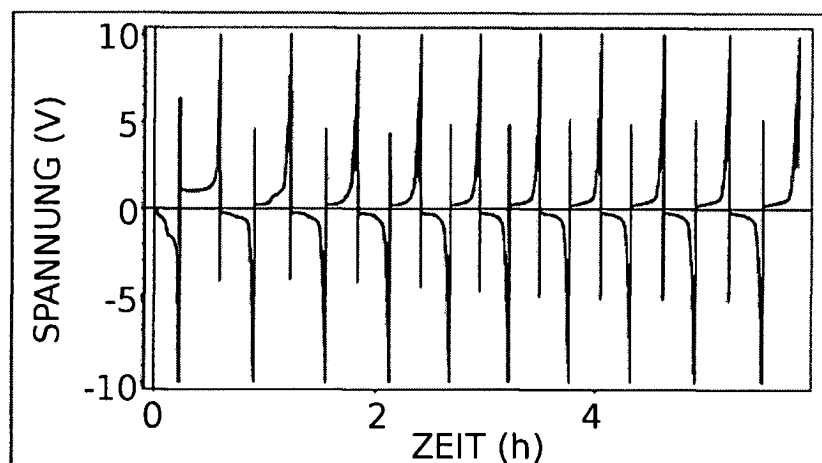


FIG. 6B

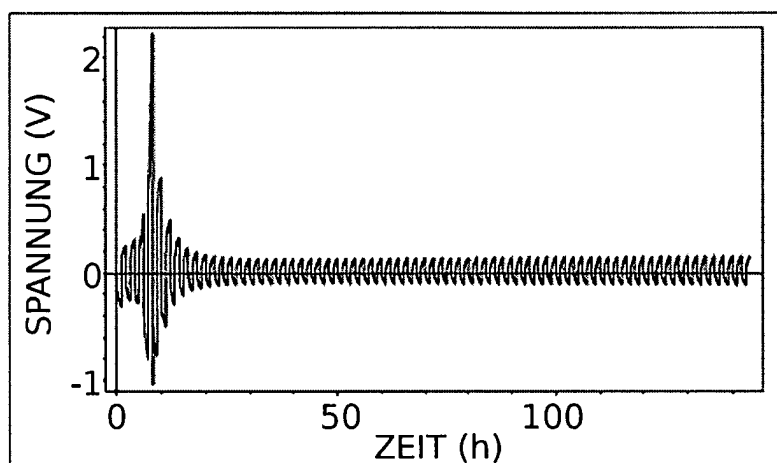


FIG. 6C

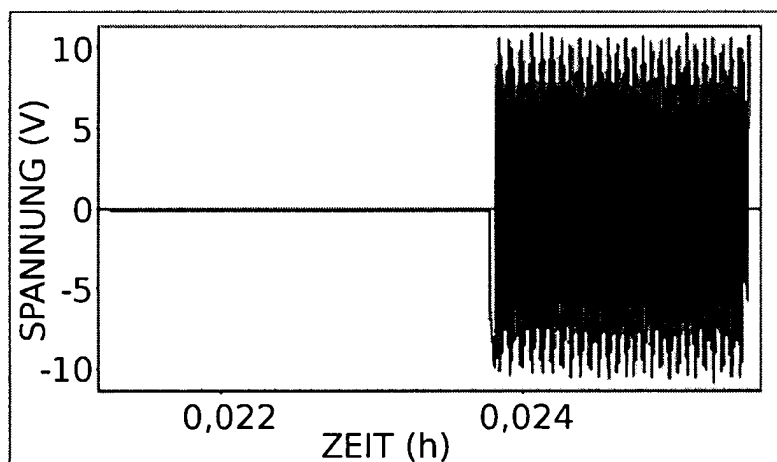


FIG. 6D