(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2021 207 537 A1** 2022.05.12

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2021 207 537.1**
(22) Anmeldetag: **15.07.2021**
(43) Offenlegungstag: **12.05.2022**

(51) Int Cl.: ***H01M 10/0567*** (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
10-2020-0147719 06.11.2020 KR

(71) Anmelder:
Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Kia Corporation, Seoul, KR; UNIST (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), Ulsan, KR

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

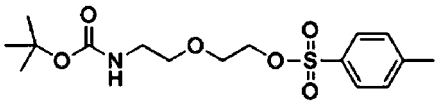
(72) Erfinder:
Kim, Ko Eun, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, KR; Ban, Sung Ho, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Lee, Yoon Sung, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Oh, Seung Min, Incheon, KR; Kim, Ik Kyu, Gwangmyeong-si, Gyeonggi-do, KR; Kwak, Sang Kyu, Ulsan, KR; Choi, Nam Soon, Ulsan, KR; Hong, Sung You, Ulsan, KR; Kim, Woo Gyum, Ulsan, KR; Hwang, Dae Yeon, Ulsan, KR; Moon, Hyeon Gyu, Ulsan, KR

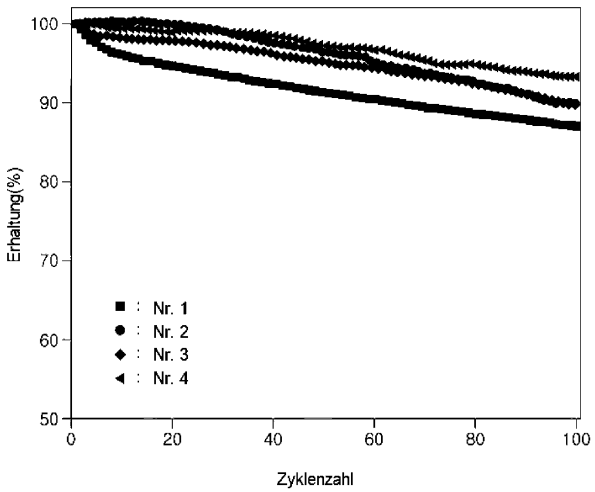
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLYTLÖSUNG FÜR LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIEN UND LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIE MIT DIESER**

(57) Zusammenfassung: Offenbart werden eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien und eine Lithium-Sekundärbatterie, die diese enthält.
Die Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien enthält: ein Lithiumsalz; ein Lösungsmittel; und ein funktionelles Additiv, wobei das funktionelle Additiv ein erstes Filmadditiv für positive Elektroden enthält, das 2-(2'((tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl-p-methylbenzolsulfonat ist, dargestellt durch die folgende Formel 1:

[Formel 1]





Beschreibung

Gebiet

[0001] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien und eine Lithium-Sekundärbatterie, die diese enthält.

HINTERGRUND

[0002] Die Aussagen in diesem Abschnitt stellen lediglich Hintergrundinformationen im Zusammenhang mit der vorliegenden Offenbarung bereit und können nicht als Stand der Technik gelten.

[0003] Eine Lithium-Sekundärbatterie ist eine Energiespeichervorrichtung, die eine positive Elektrode für das Zuführen von Lithium und eine negative Elektrode für die Aufnahme von Lithium während des Aufladens, einen Elektrolyten, der als Medium für die Übertragung eines Lithium-Ions dient und einen Separator zur Trennung der positiven Elektrode und der negativen Elektrode voneinander enthält. Die Lithium-Sekundärbatterie erzeugt elektrische Energie und speichert diese durch eine Änderung des chemischen Potentials, wenn das Lithium-Ion an der positiven Elektrode oder der negativen Elektrode interkaliert oder deinterkaliert wird.

[0004] Eine solche Lithium-Sekundärbatterie wurde bisher vor allem in tragbaren elektronischen Geräten verwendet, wird aber seit kurzem auch als Energiespeicher für Elektrofahrzeuge (EVs) und Hybridelektrofahrzeuge (HEVs) eingesetzt, da diese seit kurzem auf dem Markt sind.

[0005] Inzwischen wird daran geforscht, die Energiedichte einer Lithium-Sekundärbatterie zu erhöhen, um die Laufleistung eines Elektrofahrzeugs zu steigern, und die Erhöhung der Energiedichte der Lithium-Sekundärbatterie ist durch eine hohe Kapazität der positiven Elektrode möglich.

[0006] Eine Lithium-Sekundärbatterie mit hoher Energiedichte kann durch die Entwicklung eines neuartigen Materials entwickelt werden, das in der Lage ist, die Leistungsbeschränkungen herkömmlicher Lithium-Sekundärbatterie-Materialien wie positive Elektrode, negative Elektrode, Separator und Elektrolyt zu überwinden.

[0007] Insbesondere die Energiedichte einer Batterie hängt in hohem Maße von den Eigenschaften der Materialien der positiven und negativen Elektrode ab. Damit die entwickelten Materialien für die positive und negative Elektrode eine ausgezeichnete elektrochemische Leistung aufweisen, haben wir festgestellt, dass die Entwicklung eines geeigneten Elektrolyten erforderlich ist.

[0008] Bei geschichtetem und Nickel(Ni)-reichem $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (NCM; 1-x-y ≥ 0, 6) Oxid, einem aktiven Material für positive Elektroden mit hoher Kapazität, kann die Kapazität der positiven Elektrode durch Erhöhung des Ni-Gehalts oder Erhöhung der Ladespannung gesteigert werden. Die auf der Oberfläche der positiven Elektrode verbleibenden Lithiumbestandteile (Li_2CO_3 und LiOH) können jedoch die Zersetzung des Elektrolyten fördern und die Geschwindigkeit der Verschlechterung aufgrund einer erhöhten Grenzflächenreaktivität mit dem Elektrolyten erhöhen, was zu einer schnellen Verschlechterung der Lade- und Entladeleistung führt.

[0009] Daher ist eine Technologie zur Kontrolle der positiven Elektrode/Elektrolyt- und negativen Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche sehr wichtig. Zu diesem Zweck haben wir entdeckt, dass die Einführung eines Additivs, das einen elektrochemisch und chemisch stabilen Film bilden kann, erwünscht ist.

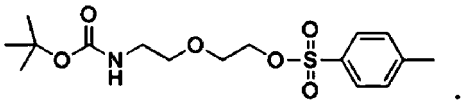
[0010] Die in diesem Abschnitt „Hintergrund“ offengelegten Informationen dienen lediglich dem besseren Verständnis des Hintergrunds der Offenbarung und können daher Informationen enthalten, die nicht zum Stand der Technik gehören und einem Fachmann bereits bekannt sind.

ZUSAMMENFASSUNG

[0011] Die vorliegende Offenbarung stellt eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien bereit, die in der Lage ist, die Lebensdauer und Leistung der Lithium-Sekundärbatterien zu erhöhen, sowie eine Lithium--Sekundärbatterie, die den Elektrolyten enthält.

[0012] In einer Form der vorliegenden Offenbarung enthält eine Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien: ein Lithiumsalz; ein Lösungsmittel; und ein funktionelles Additiv, wobei das funktionelle Additiv ein erstes Filmadditiv für positive Elektroden enthält, das 2-(2'((tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl-p-methylbenzolsulfonat ist, dargestellt durch die folgende Formel 1:

[Formel 1]



[0013] Das erste Filmadditiv für positive Elektroden kann in einer Menge von 0,5 bis 2,0 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt werden.

[0014] Das funktionelle Additiv enthält ferner eines oder ein Gemisch aus zwei oder mehr von einem ersten Filmadditiv für negative Elektroden, das Vinylencarbonat (VC) ist, einem zweiten Filmadditiv für negative Elektroden, das Fluorethylencarbonat (FEC) ist, und einem zweiten Filmadditiv für positive Elektroden, das $LiPO_2F_2$ ist.

[0015] Das funktionelle Additiv, ausgewählt aus dem ersten Filmadditiv für negative Elektroden, dem zweiten Filmadditiv für negative Elektroden und dem zweiten Filmadditiv für positive Elektroden, kann in einer Menge von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt werden.

[0016] Das Lithiumsalz kann mindestens eine Verbindung enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus$LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, Li (CF_3SO_2) $_2$N, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, Li (SO_2F) $_2$N (LiFSI) und $(CF_3SO_2)_2NLi$.

[0017] Das Lösungsmittel kann mindestens eine Substanz enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonatlösungsmittel, Esterlösungsmittel, Etherlösungsmittel und Ketonlösungsmittel.

[0018] In einer weiteren Form der vorliegenden Offenbarung enthält eine Lithium-Sekundärbatterie die oben beschriebene Elektrolytlösung. Darüber hinaus kann die Lithium-Sekundärbatterie ferner enthalten: eine positive Elektrode, die ein aktives Material für positive Elektroden enthält, das Ni, Co und Mn enthält; eine negative Elektrode, die ein aktives Material für negative Elektroden enthält, ausgewählt aus einem Material basierend auf Kohlenstoff (C) oder einem Material basierend auf Silicium (Si) ; und einen Separator, der zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet ist.

[0019] Die positive Elektrode hat einen Ni-Gehalt von 80 Gew.-% oder mehr.

[0020] Weitere Anwendungsbereiche werden sich aus der vorliegenden Beschreibung ergeben. Es sollte verstanden werden, dass die Beschreibung und die spezifischen Beispiele nur zur Veranschaulichung dienen und den Umfang der vorliegenden Offenbarung nicht einschränken sollen.

Figurenliste

[0021] Zum besseren Verständnis der Offenbarung werden im Folgenden verschiedene Formen beispielhaft beschrieben, wobei auf die beigefügten Zeichnungen verwiesen wird, in denen:

Fig. 1 und **Fig. 2** sind Diagramme, die die Ergebnisse von Experimenten zur Bewertung der Lebensdauer der Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen;

Fig. 3 ist ein Diagramm, das die Ergebnisse eines Versuchs zur Bewertung der Oxidationsstabilität der Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigt; und

Fig. 4 und **Fig. 5** sind Diagramme, die die Ergebnisse von Experimenten zur Bewertung der Lebensdauer der Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen.

[0022] Die hier beschriebenen Zeichnungen dienen nur der Veranschaulichung und sollen den Umfang der vorliegenden Offenbarung in keiner Weise einschränken.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0023] Die folgende Beschreibung ist lediglich beispielhaft und soll die vorliegende Offenbarung, Anwendung oder Verwendung nicht einschränken. Es sollte verstanden werden, dass in den Zeichnungen entsprechende Bezugszahlen gleiche oder entsprechende Teile und Merkmale bezeichnen.

[0024] Es wird nun im Einzelnen auf verschiedene Formen der vorliegenden Offenbarung Bezug genommen, von denen Beispiele in den beigefügten Zeichnungen dargestellt sind. Die vorliegende Offenbarung kann jedoch in verschiedenen Formen umgesetzt werden. Die Formen werden nur zur Verfügung gestellt, um die vorliegende Offenbarung vollständig zu veranschaulichen und um diejenigen, die über gewöhnliche Kenntnisse auf dem Gebiet der Technik verfügen, vollständig über den Umfang der vorliegenden Offenbarung zu informieren.

[0025] Die Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien gemäß einer Form der vorliegenden Offenbarung ist ein Material, das einen für Lithium-Sekundärbatterien geeigneten Elektrolyten bildet und ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionelles Additiv enthält.

[0026] Bei dem Lithiumsalz kann es sich um eines oder ein Gemisch aus zwei oder mehr handeln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiN $(SO_2C_2F_5)_2$, Li $(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, LiB $(C_6H_5)_4$, Li $(SO_2F)_2N$ (LiFSI) und $(CF_3SO_2)_2NLi$.

[0027] In diesem Fall kann das Lithiumsalz in einer Konzentration von 0,1 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 Mol, in der Elektrolytlösung vorhanden sein.

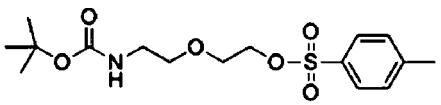
[0028] Das Lösungsmittel kann eines oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren Lösungsmitteln sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonatlösungsmittel, Esterlösungsmittel, Etherlösungsmittel und Ketonlösungsmittel.

[0029] In diesem Fall kann das Carbonatlösungsmittel Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dipropylcarbonat (DPC), Methylpropylcarbonat (MPC), Ethylpropylcarbonat (EPC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat (BC), Fluorethylencarbonat (FEC), Vinylencarbonat (VC) oder dergleichen sein. Darüber hinaus kann das Carbonatlösungsmittel ein Esterlösungsmittel wie γ-Butyrolacton (GBL), n-Methylacetat, n-Ethylacetat oder n-Propylacetat oder ein Etherlösungsmittel wie Dibutylether sein, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0030] Darüber hinaus kann das Lösungsmittel auch ein aromatisches organisches Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis enthalten. Spezifische Beispiele für aromatische organische Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis schließen Benzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Cyclohexylbenzol, Isopropylbenzol, n-Butylbenzol, Octylbenzol, Toluol, Xylol, Mesitylen und dergleichen ein, wobei dieses Lösungsmittel allein oder in Kombination verwendet werden kann.

[0031] Unterdessen kann das erste Filmadditiv für positive Elektroden, das 2-(2'((tert-Butoxycarbonyl)amino) ethoxy)-ethyl p-methylbenzolsulfonat ist (im Folgenden als „Additiv 1“ bezeichnet), dargestellt durch die folgende Formel 1, als funktionelles Additiv verwendet werden, das der Elektrolytlösung gemäß einer Form der vorliegenden Offenbarung zugesetzt wird:

[Formel 1]



[0032] Zu diesem Zeitpunkt bildet das erste Filmadditiv für positive Elektroden, 2-(2'((tert-Butoxycarbonyl) amino)ethoxy)-ethyl p-methylbenzolsulfonat (Additiv 1), einen Film aus einem Li-Ionen-leitenden Material auf der Oberfläche des aktiven Materials der positiven Elektrode, um dessen Lebensdauer zu verlängern.

[0033] Mit anderen Worten: Das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1) bildet einen Film aus einer ionischen Komponente wie $R\text{-}SO_3\text{-}Li^+$ auf der Oberfläche der positiven Elektrode, um die Bewegung

der Lithium-Ionen zu erleichtern. Darüber hinaus kann eine solche Filmkomponente auf S-O-Basis aufgrund ihrer hervorragenden thermischen Stabilität die Lebensdauer bei hohen Temperaturen verlängern. Außerdem kann der auf der Oberfläche der positiven Elektrode gebildete Film die oxidative Zersetzung durch den Elektrolyten unterdrücken.

[0034] Darüber hinaus wird das erste Filmadditiv für positive Elektroden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt.

[0035] Wenn die hinzugefügte Menge des ersten Filmadditivs für positive Elektroden weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, hat es den Nachteil, dass es schwierig ist, einen ausreichenden Oberflächenschutzfilm auf der Oberfläche des aktiven Materials der positiven Elektrode zu bilden. Daher kann kein ausreichender Effekt angenommen werden. Wenn die hinzugefügte Menge des ersten Filmadditivs für positive Elektrodenmehr als 2,0 Gew.-% beträgt, kann der Oberflächenschutzfilm nachteilig übermäßig gebildet werden und der Zellwiderstand steigt, und daher kann die Lebensdauer der Zelle verschlechtert werden.

[0036] Unterdessen kann ein oder zwei oder mehr von einem Filmadditiv für negative Elektroden, das zur Bildung eines Films auf der negativen Elektrode dient, und einem zweiten Filmadditiv für positive Elektroden, das zur Bildung eines Films auf der positiven Elektrode dient, selektiv als funktionelles Additiv verwendet werden.

[0037] Als Filmadditiv für negative Elektroden kann beispielsweise ein erstes Filmadditiv für negative Elektroden, Vinylencarbonat (im Folgenden als „VC“ bezeichnet), oder ein zweites Filmadditiv für negative Elektroden, Fluorethylencarbonat (im Folgenden als „FEC“ bezeichnet), verwendet werden. Darüber hinaus kann $LiPO_2F_2$ als zweites Filmadditiv für positive Elektroden verwendet werden.

[0038] Darüber hinaus wird das funktionelle Additiv, das aus dem ersten Filmadditiv für negative Elektroden, dem zweiten Filmadditiv für negative Elektroden oder dem zweiten Filmadditiv für positive Elektroden ausgewählt wird, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt.

[0039] Diesmal wird jedes der ausgewählten ersten Filmadditive für negative Elektroden, zweiten Filmadditive für negative Elektroden oder zweiten Filmadditive für positive Elektroden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, hinzugefügt.

[0040] Wenn die Menge des ausgewählten ersten Filmadditivs für negative Elektroden, zweiten Filmadditivs für negative Elektroden oder zweiten Filmadditivs für positive Elektroden weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, besteht das Problem, dass sich die langfristige Lebensdauer der Zelle verschlechtert, und wenn die Menge mehr als 3,0 Gew.-% beträgt, besteht das Problem, dass sich der Zellwiderstand aufgrund der übermäßigen Bildung der Oberflächenschutzschicht erhöhen kann, was zu einer verringerten Batterieleistung führt.

[0041] Unterdessen umfasst die Lithium-Sekundärbatterie gemäß einer Form der vorliegenden Offenbarung zusätzlich zu der oben beschriebenen Elektrolytlösung eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen Separator.

[0042] Die positive Elektrode enthält ein aktives Material für positive Elektroden auf NCM-Basis, das Ni, Co und Mn enthält. Insbesondere enthält das in dieser Form in der positiven Elektrode enthaltene aktive Material für positive Elektroden vorzugsweise nur aktives Material für positive Elektroden auf NCM-Basis, das Ni in einer Menge von 80 Gew.-% oder mehr enthält.

[0043] Darüber hinaus enthält die negative Elektrode ein oder mehrere Materialien, ausgewählt aus einem aktiven Material für negative Elektroden basierend auf Kohlenstoff (C) oder einem aktiven Material für negative Elektroden basierend auf Silicium (Si).

[0044] Das aktive Material basierend auf Kohlenstoff (C) für negative Elektroden kann mindestens ein Material enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus künstlichem Graphit, natürlichem Graphit, graphitierten Kohlenstofffasern, graphitierten Mesokohlenstoff-Mikrokugeln, Fulleren und amorphem Kohlenstoff.

[0045] Darüber hinaus enthält das aktive Material für negative Elektroden basierend auf Silicium (Si) Siliciumoxid, Siliciumpartikel und Partikel aus einer Siliciumlegierung.

[0046] Unterdessen werden die positive und die negative Elektrode hergestellt, indem die aktiven Materialien mit einem leitfähigen Material, einem Bindemittel und einem Lösungsmittel gemischt werden, um eine Elektrodenaufschlämmung herzustellen, und dann wird ein Stromkollektor direkt mit der Elektrodenaufschlämmung beschichtet, gefolgt von einer Trocknung. In diesem Fall kann Aluminium (Al) als Stromkollektor verwendet werden, aber die vorliegende Offenbarung ist nicht darauf beschränkt. Da ein solches Elektrodenherstellungsverfahren in der Technik wohlbekannt ist, wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

[0047] Das Bindemittel dient dazu, die Adhäsion zwischen den Partikeln der einzelnen aktiven Materialien oder deren Haftung am Stromkollektor zu fördern. Bei dem Bindemittel kann es sich beispielsweise um Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose, Polyvinylchlorid, carboxyliertes Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, ein ethylenoxidhaltiges Polymer, Polyvinylpyrrolidon, Polyurethan, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol-Butadien-Kautschuk, acrylierter Styrol-Butadien-Kautschuk, ein Epoxidharz, Nylon oder Ähnliches, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0048] Darüber hinaus wird das leitfähige Material verwendet, um der Elektrode Leitfähigkeit zu verleihen, und es kann jedes beliebige Material verwendet werden, solange es ein elektrisch leitfähiges Material ist, das keine chemische Veränderung in der herzustellenden Batterie verursacht, und Beispiele dafür schließen natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, Ruß, Acetylenruß, Ketjenschwarz, Kohlenstofffasern, Metallpulver wie Kupfer-, Nickel-, Aluminium- und Silberpulver, Metallfasern und dergleichen ein. Darüber hinaus kann ein leitfähiges Material wie ein Polyphenylenderivat allein oder in Kombination verwendet werden.

[0049] Der Separator verhindert einen Kurzschluss zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode und bietet einen Durchlass für Lithium-Ionen. Bei einem solchen Separator kann es sich um einen bekannten Separator handeln, ausgewählt aus Polymermembranen auf Polyolefinbasis wie Polypropylen, Polyethylen, Polyethylen/Polypropylen, Polyethylen/Polypropylen/Polyethylen und Polypropylen/Polyethylen/-Polypropylen sowie aus Mehrfachmembranen, mikroporösen Folien, Geweben und Vliesstoffen davon. Darüber hinaus kann eine poröse Polyolefinfolie verwendet werden, die mit einem Harz mit ausgezeichneter Stabilität beschichtet ist.

[0050] Nachfolgend wird die vorliegende Offenbarung unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele gemäß der vorliegenden Offenbarung beschrieben.

<Experiment 1> Experiment zum Zellwiderstand und zur Lebensdauer bei hoher Temperatur (45°C) je nach Art des funktionellen Additivs bei Verwendung von Graphit als negative Elektrode

[0051] Um den Zellwiderstand und die Hochtemperaturlebensdauer in Abhängigkeit von der Art des dem Elektrolyten zugesetzten funktionellen Additivs zu bestimmen, wurden bei Verwendung von Graphit als negativer Elektrode der anfängliche Zellwiderstand und die Entladungserhaltung bei einer hohen Temperatur von 45°C nach 100 Lade- und Entladezyklen gemessen, während die Art des funktionellen Additivs, wie in der folgenden Tabelle 1 dargestellt, geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in **Fig. 1** dargestellt.

[0052] Diesmal wurde der Zyklus unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: eine Entladeschlussspannung von 2,5-4,2 V, eine C-Rate von 1 C und eine Temperatur von 45 °C. Das zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendete Lithiumsalz war 1M $LiPF_6$, und als Lösungsmittel wurde ein Lösungsmittelgemisch verwendet, das Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 25:45:30 enthält.

[0053] Als positive Elektrode wurde NCM811 und als negative Elektrode Graphit verwendet.

[Tabelle 1]

Eintrag		Additiv			Anfänglicher Zellwiderstand (%)	Hochtemperaturlebensdauer (%) @ 100cyc
		VC	$LiPO_2F_2$	Additiv 1		
Nr. 1	Vergleichsbeispiel	-	-	-	100	87,0
Nr. 2	Vergleichsbeispiel	1,0	-	-	105	89,7

Eintrag		Additiv			Anfänglicher Zellwiderstand (%)	Hochtemperaturlebensdauer (%) @ 100cyc
		VC	$LiPO_2F_2$	Additiv 1		
Nr. 3	Vergleichsbeispiel	1,0	0,5	-	107	89,8
Nr. 4	Beispiel	1,0	-	0,5	97	93,0

[0054] Wie aus Tabelle 1 und **Fig. 1** ersichtlich, zeigten Nr. 2 und Nr. 3, in denen konventionelle allgemeine funktionelle Additive, VC und $LiPO_2F_2$ zu einer Elektrolytlösung hinzugefügt wurden, eine erhöhte Hochtemperaturlebensdauer im Vergleich zu Nr. 1, in der kein Additiv zu der Elektrolytlösung hinzugefügt wurde. Insbesondere Nr. 4, bei dem das erste Filmadditiv für negative Elektroden (VC), das ein herkömmliches Additiv ist, und das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1) gemäß der vorliegenden Erfindungsmeldung zugesetzt wurden, zeigte eine weiter erhöhte Hochtemperaturlebensdauer im Vergleich zu Nr. 3, zu dem das erste Filmadditiv für negative Elektroden (VC) und das zweite Filmadditiv für positive Elektroden ($LiPO_2F_2$), die herkömmliche allgemeine Additive sind, zugesetzt wurden.

<Experiment 2> Experiment zum Zellwiderstand und zur Lebensdauer bei hoher Temperatur (45°C) je nach Art des funktionellen Additivs bei Verwendung von Si-Graphit als negative Elektrode

[0055] Um den Zellwiderstand und die Hochtemperaturlebensdauer in Abhängigkeit von der Art des funktionellen Additivs, der dem Elektrolyten zugesetzt wird, zu bestimmen, wurden im Falle der Verwendung von Si-Graphit als negative Elektrode der anfängliche Zellwiderstand und die Entladungserhaltung bei einer hohen Temperatur von 45°C nach 50 Lade- und Entladezyklen gemessen, während die Art des funktionellen Additivs, wie in der folgenden Tabelle 2 gezeigt, geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in **Fig. 2** dargestellt.

[0056] Diesmal wurde der Zyklus unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: eine Entladeschlussspannung von 2,5-4,2 V, eine C-Rate von 1 C und eine Temperatur von 45 °C. Das zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendete Lithiumsalz war 1M $LiPF_6$, und als Lösungsmittel wurde ein Lösungsmittelgemisch verwendet, das Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 25:45:30 enthält.

[0057] Als positive Elektrode wurde NCM811 und als negative Elektrode Si-Graphit verwendet.

[Tabelle 2]

Eintrag		Additiv		Anfänglicher Zellwiderstand (%)	Hochtemperaturlebensdauer (%) @ 100cyc
		VC	Additiv 1		
Nr. 5	Vergleichsbeispiel	-	-	100	78,1
Nr. 6	Vergleichsbeispiel	1,0	-	106	82,2
Nr. 7	Beispiel	1,0	0,5	98	85,8

[0058] Wie aus Tabelle 2 und **Fig. 2** ersichtlich ist, wies Nr. 6, bei dem ein herkömmliches allgemeines funktionelles Additiv VC zu einer Elektrolytlösung hinzugefügt wurde, eine verlängerte Hochtemperaturlebensdauer im Vergleich zu Nr. 5 auf, bei dem kein Additiv zu der Elektrolytlösung hinzugefügt wurde. Insbesondere Nr. 7, zu der sowohl das erste Filmadditiv für negative Elektroden (VC), das ein herkömmliches Additiv ist, als auch das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1) gemäß der vorliegenden Offenbarung zugesetzt wurde, zeigte eine weiter erhöhte Hochtemperaturlebensdauer im Vergleich zu Nr. 6, der nur das erste Filmadditiv für negative Elektroden (VC), das ein herkömmliches Additiv ist, zugesetzt wurde.

<Versuch 3> Versuch zur Oxidationsstabilität (lineare Sweep-Voltammetrie) je nach Art des funktionellen Additivs

[0059] Um die Oxidationsstabilität in Abhängigkeit von der Art des funktionellen Additivs, das dem Elektrolyten zugesetzt wurde, zu bestimmen, wurde die Oxidationszersetzungsstromstärke gemessen, während die Art des funktionellen Additivs geändert wurde, wie in der folgenden Tabelle 3 gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und in **Fig. 3** dargestellt.

[0060] In diesem Zusammenhang wurde die Bewertung unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: eine Entladeschlussspannung von 0CV - 5,0V, eine Abtastrate von 1 mV/s und eine Temperatur von 30°C. Das zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendete Lithiumsalz war 1M $LiPF_6$, und das verwendete Lösungsmittel war ein Lösungsmittelgemisch, das Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 25:45:30 enthält.

[0061] SS wurde als positive Elektrode und Li als negative Elektrode verwendet (Tabelle 3).

Eintrag		Additiv			Oxidative Zersetzungsstromstärke @4.3V[µA]	Oxidative Zersetzungsstromstärke @4.5V[µA]
		VC	$LiPO_2F_2$	Additiv 1		
Nr. 8	Vergleichsbeispiel	-	-	-	1,5	2,7
Nr. 9	Vergleichsbeispiel	1,0	-	-	3,2	6,0
Nr. 10	Vergleichsbeispiel	1,0	0,5	-	2,9	4,7
Nr. 11	Beispiel	1,0	-	0,5	1,2	2,0

[0062] Wie aus Tabelle 3 und **Fig. 3** ersichtlich ist, zeigten Nr. 9 und Nr. 10, bei denen herkömmliche allgemeine funktionelle Additive, VC und $LiPO_2F_2$ einer Elektrolytlösung zugesetzt wurden, eine höhere Oxidationszersetzungsstromstärke bei 4,3 V und 4,5 V im Vergleich zu Nr. 8, bei der kein Additiv einer Elektrolytlösung zugesetzt wurde.

[0063] Andererseits zeigte Nr. 11, in der das erste Filmadditiv für negative Elektroden (VC), das ein herkömmliches allgemeines funktionelles Additiv ist, und das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1) gemäß der vorliegenden Offenbarung einer Elektrolytlösung zugesetzt wurden, im Vergleich zu Nr. 8 eine niedrigere Oxidationszersetzungsstromstärke bei 4,3 V und 4,5 V.

<Experiment 4> Experiment zum Zellwiderstand und zur Lebensdauer bei hoher Temperatur (45°C) je nach Art des funktionellen Additivs bei Verwendung von Si-Graphit als negative Elektrode.

[0064] Um den Zellwiderstand und die Hochtemperaturlebensdauer in Abhängigkeit von der Art des dem Elektrolyten zugesetzten funktionellen Additivs zu bestimmen, wurden bei Verwendung von Si-Graphit als negativer Elektrode der anfängliche Zellwiderstand und die Entladungserhaltung bei einer hohen Temperatur von 45°C nach 50 Lade- und Entladezyklen gemessen, während die Art des funktionellen Additivs, wie in der folgenden Tabelle 4 gezeigt, geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und in **Fig. 4** gezeigt.

[0065] Diesmal wurde der Zyklus unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: eine Entladeschlussspannung von 2,5-4,2 V, eine C-Rate von 0,5 C und eine Temperatur von 45 °C. Das zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendete Lithiumsalz war 1M $LiPF_6$, und als Lösungsmittel wurde ein Lösungsmittelgemisch verwendet, das Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 25:45:30 enthält.

[0066] Als positive Elektrode wurde NCM811 und als negative Elektrode Si-Graphit verwendet.

[Tabelle 4]

Eintrag		Additiv			Anfänglicher Zellwiderstand (%)	Hochtemperaturlebensdauer (%) @50cyc
		FEC	$LiPO_2F_2$	Additiv 1		
Nr. 5	Vergleichsbeispiel	-	-	-	100	78,1
Nr. 12	Vergleichsbeispiel	1,0	-	-	103	85,1
Nr. 13	Vergleichsbeispiel	1,0	0,5	-	106	85,4
Nr. 14	Beispiel	1,0	-	0,5	95	87,5

[0067] Wie aus Tabelle 4 und **Fig. 4** ersichtlich ist, wiesen Nr. 12 und Nr. 13, bei denen herkömmliche allgemeine funktionelle Additive, FEC und $LiPO_2F_2$ einer Elektrolytlösung zugesetzt wurden, eine längere Hochtemperaturlebensdauer als Nr. 5 auf, bei dem kein Additiv zu einer Elektrolytlösung zugesetzt wurde. Insbesondere Nr. 14, zu der das zweite Filmadditiv für negative Elektroden (FEC), das ein herkömmliches Additiv ist, und das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1) gemäß der vorliegenden Offenbarung hinzugefügt wurden, zeigte eine weiter erhöhte Hochtemperaturlebensdauer im Vergleich zu Nr. 13, zu dem das zweite Filmadditiv für negative Elektroden (FEC), das ein herkömmliches Additiv ist, und das zweite Filmadditiv für positive Elektroden, $LiPO_2F_2$, hinzugefügt wurden.

<Experiment 5> Experiment zum Zellwiderstand und zur Lebensdauer bei hoher Temperatur (45°C) je nach Art des funktionellen Additivs für den Fall der Verwendung von Si-Graphit als negative Elektrode

[0068] Um den Zellwiderstand und die Hochtemperaturlebensdauer in Abhängigkeit von der Art des dem Elektrolyten zugesetzten funktionellen Additivs zu bestimmen, wurden im Falle der Verwendung von Si-Graphit als negative Elektrode der anfängliche Zellwiderstand und die Entladungserhaltung bei einer hohen Temperatur von 45°C nach 50 Lade- und Entladezyklen gemessen, während die Art des funktionellen Additivs, wie in der folgenden Tabelle 5 gezeigt, geändert wurde, und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 und in **Fig. 5** dargestellt.

[0069] Diesmal wurde der Zyklus unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: eine Entladeschlussspannung von 2,5-4,2 V, eine C-Rate von 0,5 C und eine Temperatur von 45 °C. Das zur Herstellung der Elektrolytlösung verwendete Lithiumsalz war 1M $LiPF_6$, und als Lösungsmittel wurde ein Lösungsmittelgemisch verwendet, das Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 25:45:30 enthält.

[0070] Als positive Elektrode wurde NCM811 und als negative Elektrode Si-Graphit verwendet.

[Tabelle 5]

Eintrag		Additiv			Anfänglicher Zellwiderstand (%)	Hochtemperaturlebensdauer (%) @50cyc
		VC	FEC	Additiv 1		
Nr. 5	Vergleichsbeispiel	-	-	-	100	78,1
Nr. 15	Beispiel	-	-	0,5	95	80,6
Nr. 16	Beispiel	-	-	1,0	98	82,3
Nr. 17	Beispiel	-	-	2,0	97	82,2

[0071] Wie aus Tabelle 5 und **Fig. 5** ersichtlich ist, wiesen Nr. 15, Nr. 16 und Nr. 17, bei denen das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1) gemäß der vorliegenden Offenbarung in Mengen von 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-% bzw. 2,0 Gew.-% einer Elektrolytlösung zugesetzt wurde, eine längere Hochtemperaturlebensdauer auf als Nr. 5, bei dem kein Additiv zu einer Elektrolytlösung zugesetzt wurde.

[0072] Wie aus den obigen Experimenten hervorgeht, zeigte das erste Filmadditiv für positive Elektroden (Additiv 1), das in der vorliegenden Offenlegung vorgestellt wird, eine verbesserte Hochtemperaturlebensdauer und Oxidationsstabilität im Vergleich zu den herkömmlichen allgemeinen funktionellen Additiven VC, FEC und $LiPO_2F_2$. Bei Zugabe von 0,5 bis 2,0 Gew.-% des ersten Filmadditivs für positive Elektroden (Additiv 1) kann eine weitere Erhöhung der Hochtemperaturlebensdauer erwartet werden, verglichen dazu, wenn das funktionelle Additiv nicht zugesetzt wird.

[0073] Gemäß einer Form der vorliegenden Offenbarung kann durch die Bildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche des aktiven Materials der positiven Elektrode unter Verwendung eines Elektrolyten die Verschlechterung der Zelle unterdrückt werden, wodurch die Lebensdauer der Lithium-Sekundärbatterie erhöht werden kann.

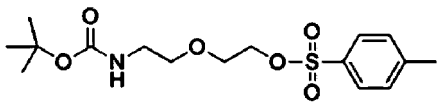
[0074] Darüber hinaus kann die Marktfähigkeit von Batterien verbessert werden, indem die Stabilität der Lebensdauer bei hohen Temperaturen sichergestellt wird.

[0075] Obwohl die vorliegende Offenbarung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen und die bevorzugten Formen beschrieben wurde, wird der Fachmann erkennen, dass verschiedene Änderungen, Ergänzungen und Substitutionen möglich sind, ohne vom Umfang und Geist der vorliegenden Offenbarung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Elektrolytlösung für Lithium-Sekundärbatterien, wobei die Elektrolytlösung umfasst:
ein Lithiumsalz;
ein Lösungsmittel; und
ein funktionelles Additiv,
wobei das funktionelle Additiv ein erstes Filmadditiv für positive Elektroden umfasst, das 2-(2'((tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl-p-methylbenzolsulfonat ist, dargestellt durch die folgende Formel 1:

[Formel 1]



2. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei das erste Filmadditiv für positive Elektroden in einer Menge von 0,5 bis 2,0 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt wird.

3. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei das funktionelle Additiv außerdem mindestens eines umfasst:
ein erstes Filmadditiv für negative Elektroden, das Vinylencarbonat (VC) ist,
ein zweites Filmadditiv für negative Elektroden, das Fluorethylencarbonat (FEC) ist, oder
ein zweites Filmadditiv für positive Elektroden, das $LiPO_2F_2$ ist.

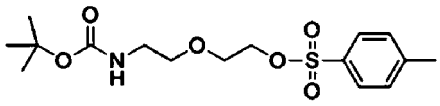
4. Elektrolytlösung nach Anspruch 3, wobei das funktionelle Additiv, ausgewählt aus mindestens einem von dem ersten Filmadditiv für negative Elektroden, dem zweiten Filmadditiv für negative Elektroden oder dem zweiten Filmadditiv für positive Elektroden, in einer Menge von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung, zugesetzt wird.

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

6. Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel mindestens eine Substanz umfasst, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Carbonatlösungsmitteln, Esterlösungsmitteln, Etherlösungsmitteln und Ketonlösungsmitteln.

7. Lithium-Sekundärbatterie, umfassend eine Elektrolytlösung, umfassend:
ein Lithiumsalz;
ein Lösungsmittel; und
ein funktionelles Additiv,
wobei das funktionelle Additiv ein erstes Filmadditiv für positive Elektroden umfasst, das 2-(2'((tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl-p-methylbenzolsulfonat ist, dargestellt durch die folgende Formel 1:

[Formel 1]



8. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 7, ferner umfassend:
eine positive Elektrode mit einem aktiven Material für positive Elektroden, das Ni, Co und Mn enthält;
eine negative Elektrode mit einem aktiven Material für negative Elektroden, das aus einem Material basierend auf Kohlenstoff (C) oder einem Material basierend auf Silicium (Si) ausgewählt ist; und
einen Separator, der zwischen der positiven und der negativen Elektrode angeordnet ist.

9. Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 8, wobei die positive Elektrode einen Ni-Gehalt von 80 Gew.-% oder mehr aufweist.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

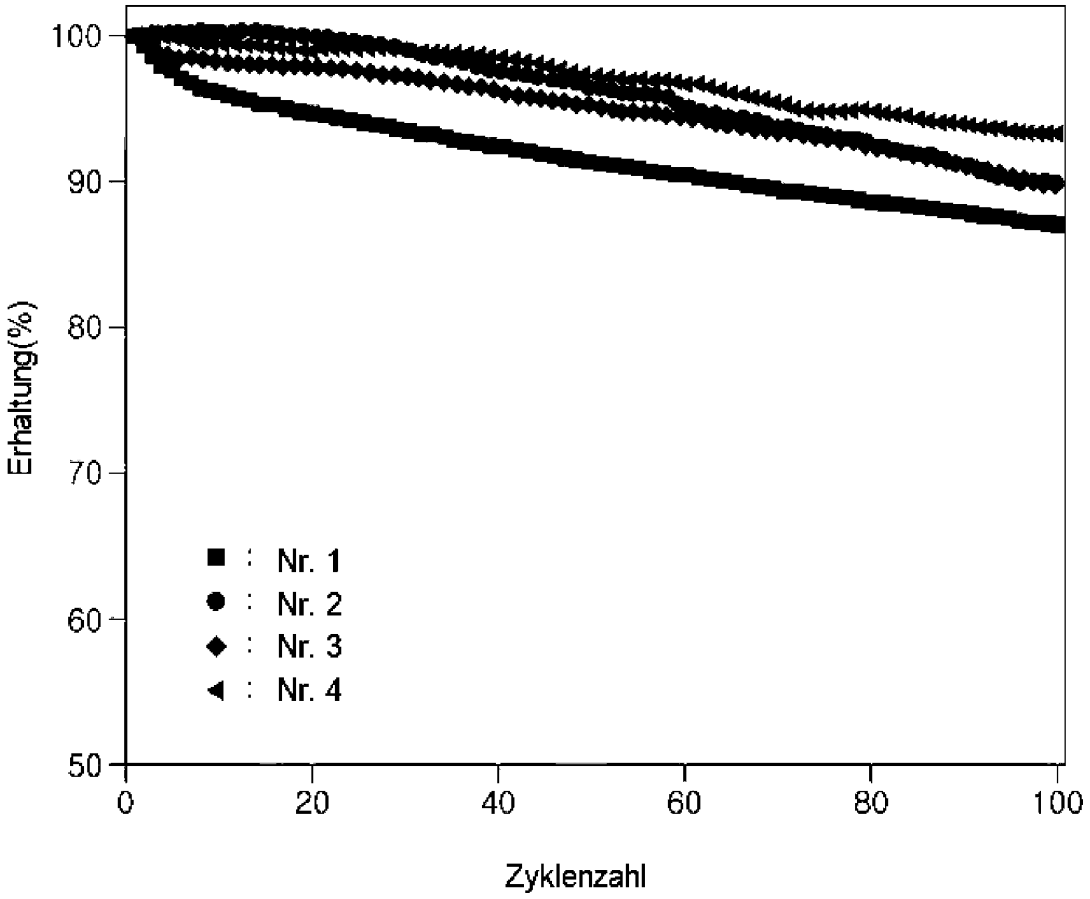


FIG. 2

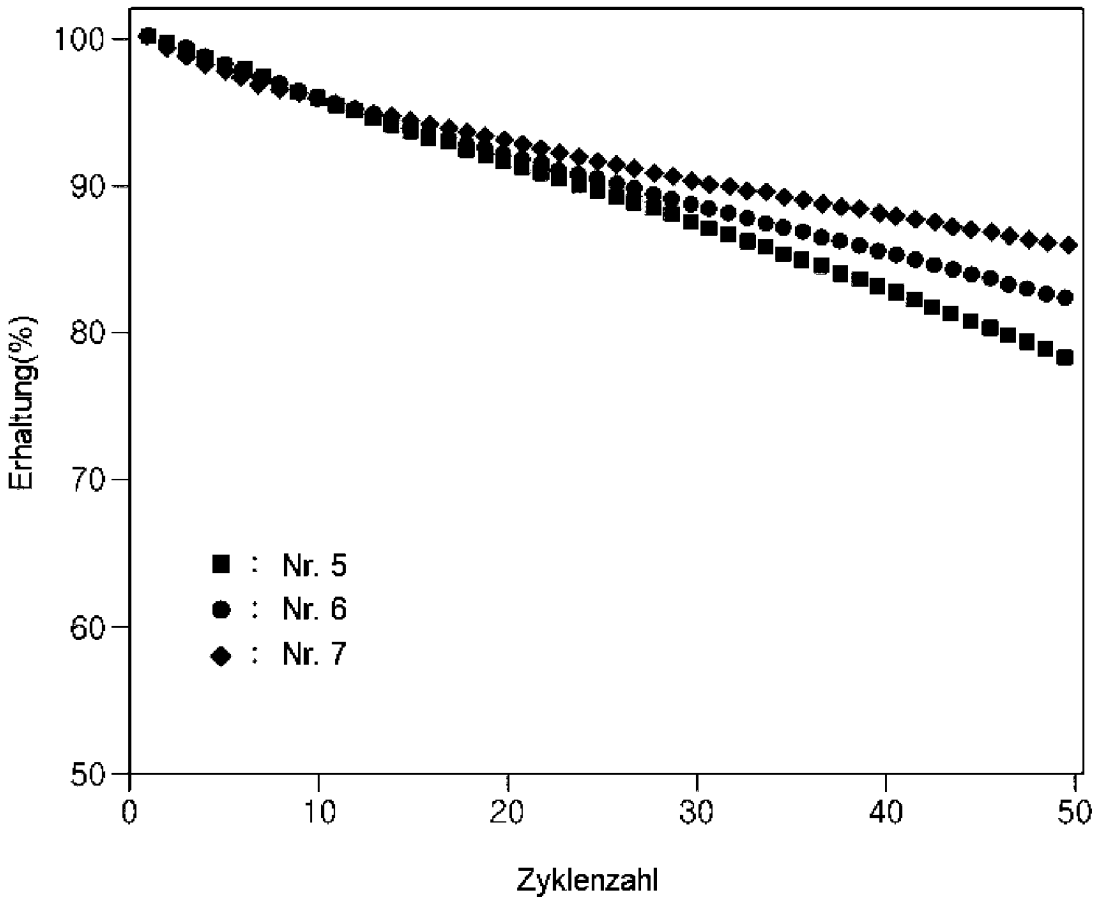

100
90
80
70
60
50
Erhaltung(%)
0
10
20
30
40
50
Zyklenzahl
■ : Nr. 5
● : Nr. 6
◆ : Nr. 7

FIG. 3

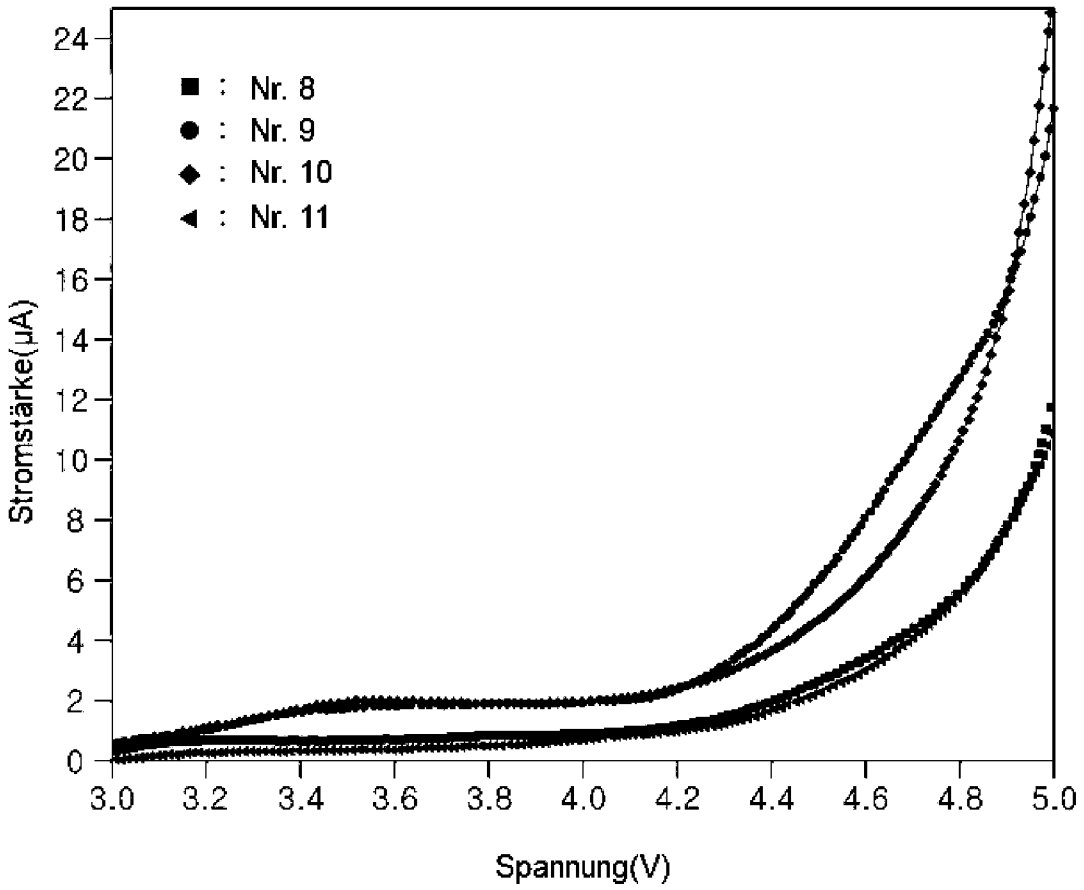

■ : Nr. 8
● : Nr. 9
◆ : Nr. 10
◄ : Nr. 11
Stromstärke(µA)
Spannung(V)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
4.4
4.6
4.8
5.0

FIG. 4

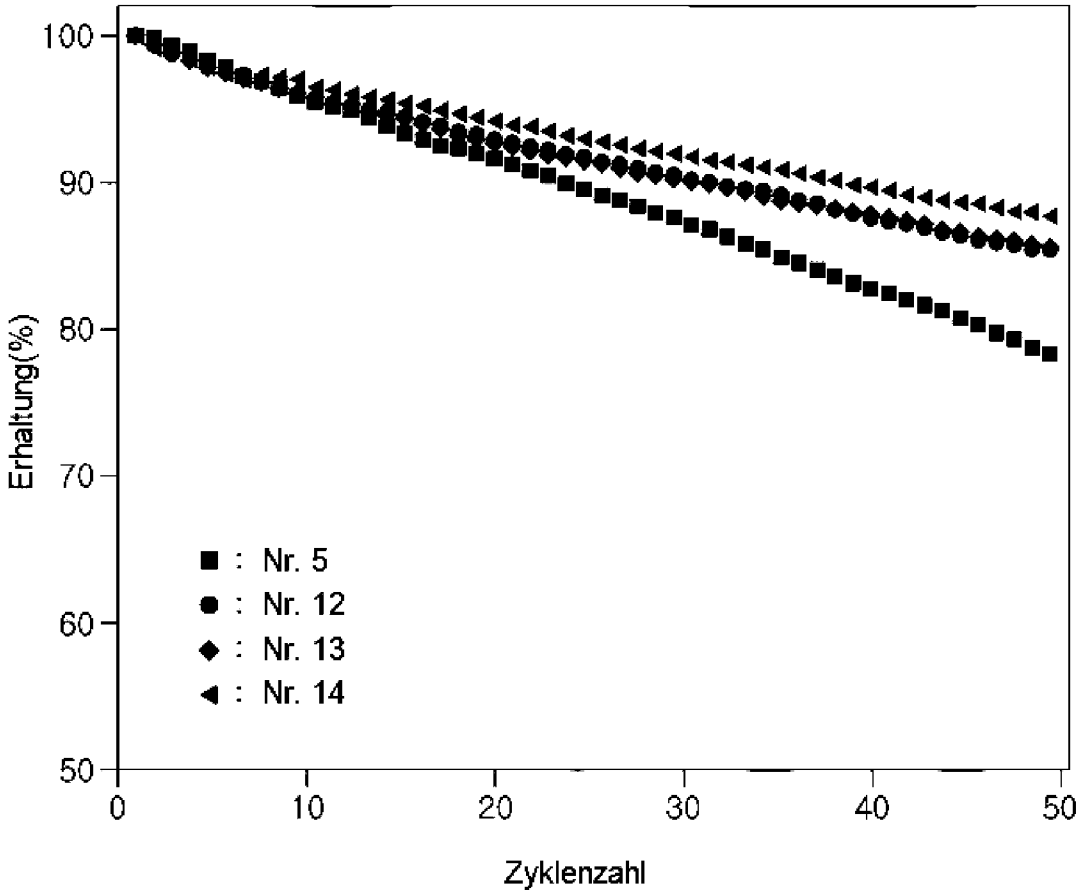
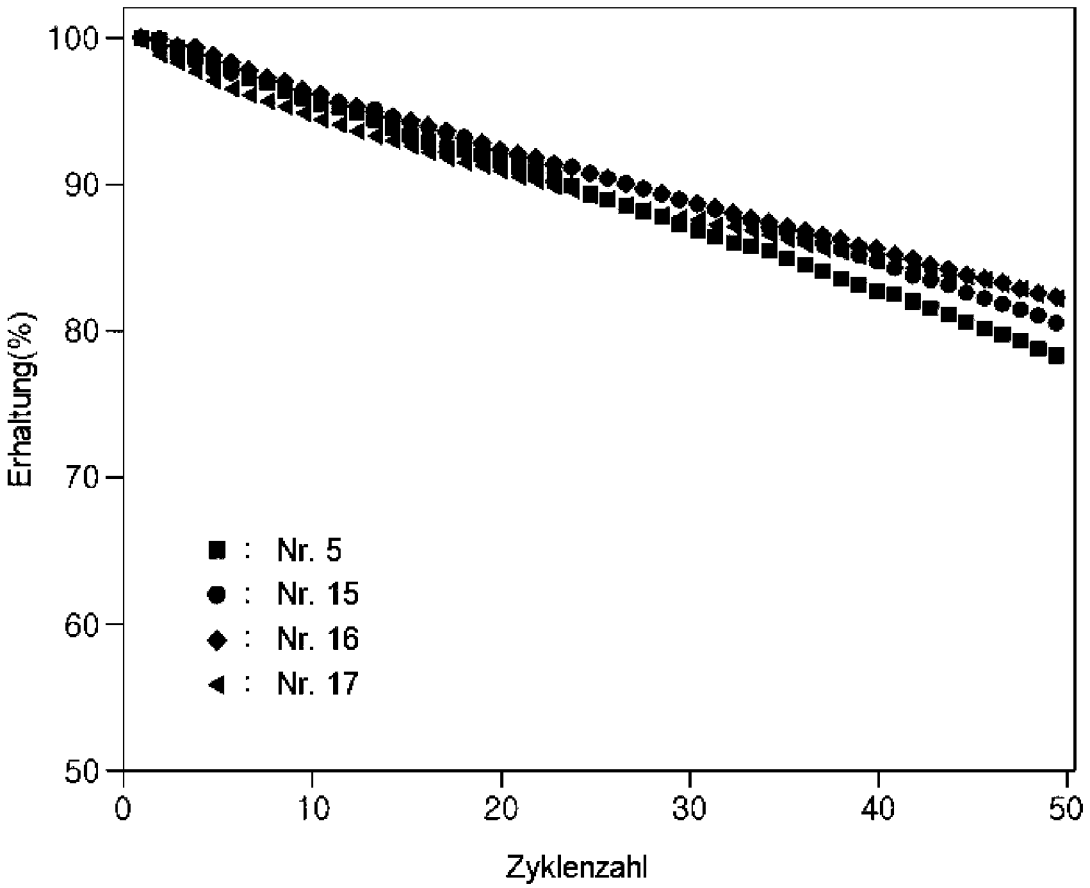

100
90
80
70
60
50
Erhaltung(%)
0
10
20
30
40
50
Zyklenzahl
■ : Nr. 5
● : Nr. 12
◆ : Nr. 13
◀ : Nr. 14

FIG. 5



 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.