

Offenlegungsschrift

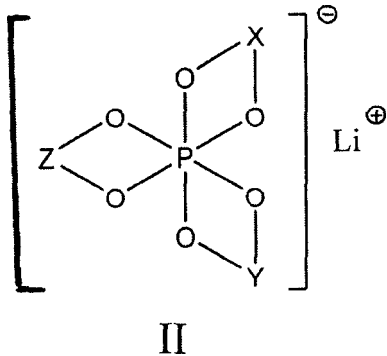
(43) Offenlegungstag: **19.08.2010**

(74) Vertreter:
Dr. Uppena und Kollegen, 60487 Frankfurt

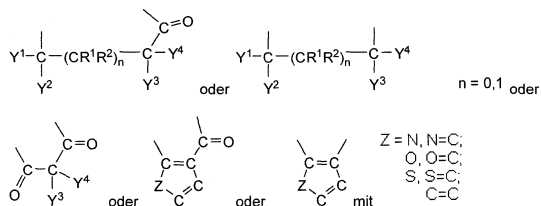
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial**

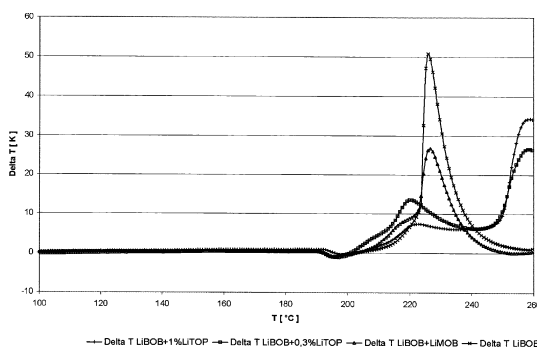
(57) Zusammenfassung: Galvanische Zelle mit einer Lithiummetall- oder einer lithiummetall-haltigen Legierung als Anodenmaterial, die ein Elektrolyt enthaltend Lithiumbis(oxalat)borat sowie mindestens ein weiteres Lithiumkomplexsalz der Formeln I und/oder II in einem aprotischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch



, wobei der Anteil der Verbindung (I) und/oder (II) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X, Y und Z in den Formeln (I, II) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor- oder Phosphoratom verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus



Y¹ und Y² und zusammen = O bedeuten, m = 1, n = 0 und Y³ und Y⁴ unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder Y¹, Y², Y³, Y⁴ jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), H oder ein Alkylrest R¹, R² mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei m, n = 0 oder 1 sind.



Beschreibung

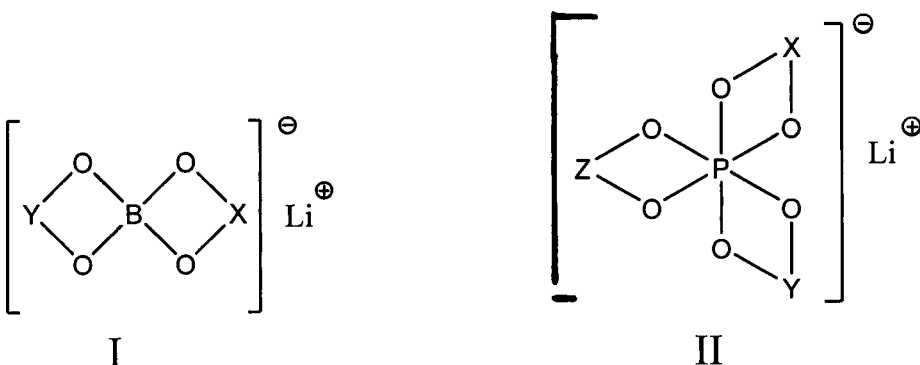
[0001] Die Erfindung betrifft eine galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial.

[0002] Mobile elektronische Geräte benötigen zur unabhängigen Stromversorgung immer leistungsfähigere wiederaufladbare Batterien. Neben Nickel/Cadmium- und Nickel/Metallhydrid-Akkumulatoren sind für diese Zwecke insbesondere Lithiumbatterien geeignet, die im Vergleich zu den erstgenannten Systemen eine deutlich höhere Energiedichte aufweisen. Zukünftig sollen großformatige Lithiumakkumulatoren auch z. B. für stationäre Anwendungen (power back-up) sowie im Automobilbereich für Traktionszwecke (Hybridantriebe oder reinelektrischen Antrieb) eingesetzt werden. Zur Zeit werden für diesen Zweck Lithiumionenbatterien entwickelt und verwendet, bei denen als Anode ein graphithaltiger Stoff eingesetzt wird. Graphitanoden können im geladenen Zustand im Allgemeinen nicht mehr als 1 Lithium pro 6 Kohlenstoffatome entsprechend einer Grenzstöchiometrie LiC_6 einlagern (interkalieren). Daraus ergibt sich eine Lithiumdichte von max. 8,8 Gew.-%. Deshalb bewirkt das Anodenmaterial eine unerwünschte Begrenzung der Energiedichte solcher Batteriesysteme.

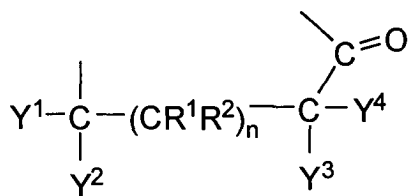
[0003] Anstelle von Lithium-Interkalationsanoden wie Graphit kann prinzipiell auch Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltige Legierung (z. B. Legierungen des Lithiums mit Aluminium, Silizium, Zinn, Titan oder Antimon) als Anodenmaterial verwendet werden. Dieses Prinzip würde im Vergleich zur gängigen Graphitinterkalationskathode eine deutlich höhere spezifische Lithiumbeladung und damit Energiedichte erlauben. Leider weisen solche lithiummetallhaltigen Systeme ungünstige Sicherheitseigenschaften auf. Unter ungünstigen Betriebsbedingungen (z. B. erhöhte Temperaturen) können Zersetzungsreaktionen auftreten, welche zu einer gefährlichen run-away – Situation führen. Die Batterie gerät dann auf einen Selbsterhitzungspfad, wodurch es zu einer explosionsartigen Gasbildung und einer Zerstörung des Batteriegehäuses kommen kann. Aufgrund der Brennbarkeit gängiger Elektrolytlösungen bestehend aus organischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen wie Kohlensäureester z. B. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Lactone z. B. γ -Butyrolacton (γ -BL) oder Ether z. B. Dimethoxyethan (DME) kann es zu Bränden kommen. Da gegenwärtige Lithiumbatterien ein labiles fluorhaltiges Leitsalz (LiPF_6 oder LiBF_4) enthalten, bilden sich bei solchen Ereignissen zudem gefährliche, ätzende und toxische Zersetzungsprodukte (Fluorwasserstoff und flüchtige fluorhaltige organische Produkte). Aus diesen Gründen werden lithiummetallhaltige wiederaufladbare Batterien bisher nur in Mikrobauweise z. B. Knopfzellen hergestellt.

[0004] Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, die vorstehend beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein sicheres wiederaufladbares Batteriesystem mit einer die Lithiumionen-Technologie übersteigenden Energiedichte vorzuschlagen.

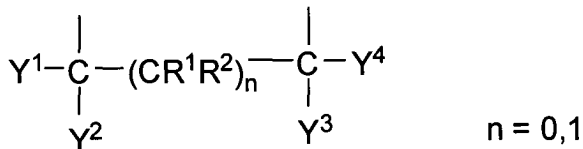
[0005] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial gelöst, die einen Elektrolyt enthaltend Lithium bis(oxalato)borat sowie mindestens ein weiteres Lithiumkomplexsalz der Formeln I und/oder II in einem aprotischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, wobei



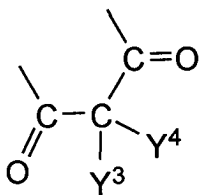
wobei der Anteil der Verbindung (I) und/oder (II) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X, Y und Z in den Formeln (I, II) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor- oder Phosphoratom verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus



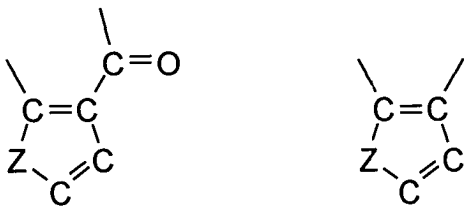
oder



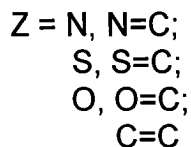
oder



oder



mit



Y¹ und Y² zusammen = O bedeuten, m = 1, n = 0 und Y³ und Y⁴ unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder

Y¹, Y², Y³, Y⁴ jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), H oder ein Alkylrest R¹, R² mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei m, n = 0 oder 1 sind.

[0006] Es wurde überraschend gefunden, dass LiBOB im Gemisch mit einem der genannten Komplexadditive offensichtlich eine dünne, extrem thermostabile Schicht auf der Lithiummetall- oder einer Lithiummetalllegierungsoberfläche bildet, die eine Zersetzungsreaktion zwischen dem lithiummetallhaltigen Anodenmaterial und Elektrolytkomponenten wirkungsvoll verhindert. Außerdem kann die unerwünschte Gasbildung bei höheren Temperaturen, welche zum Zerplatzen einer Batteriezelle führen kann, wesentlich reduziert werden. Dieser Effekt wird beim Einsatz eines Elektrolyten, der als Leitsalz ausschließlich LiBOB oder der ein fluorhaltiges Leitsalz enthält, nicht beobachtet.

[0007] Vorteilhafter Weise ist in der galvanischen Zelle nur eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten.

[0008] Alternativ ist in der galvanischen Zelle nur eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% enthalten.

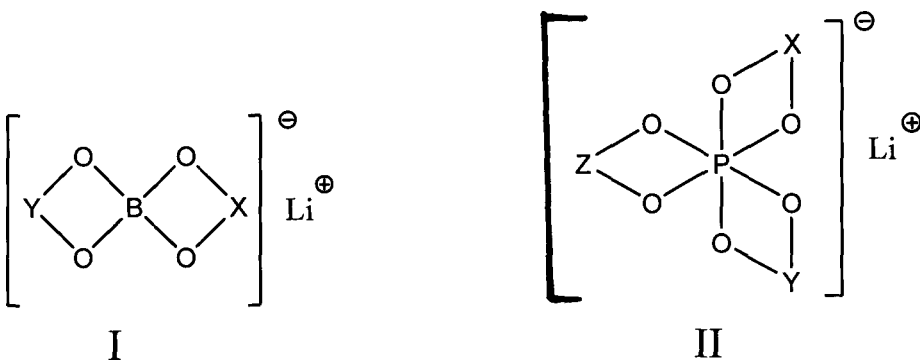
- [0009]** Besonders bevorzugt ist eine galvanische Zelle, bei der im Elektrolyt nur fluorfreie Materialien enthalten sind.
- [0010]** Ganz besonders bevorzugt ist eine galvanische Zelle, in der als Lithiumkomplexsalze Lithium tris(oxalato)-phosphat oder Lithium malonato-oxalatoborat enthalten sind.
- [0011]** Weiterhin bevorzugt ist eine galvanische Zelle, in der der Elektrolyt als Flüssig- oder Gel-Elektrolyt vorliegt.
- [0012]** Vorzugsweise ist das Lösungsmittel im Elektrolyt der galvanischen Zelle Propylencarbonat oder ein Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat.
- [0013]** Erfindungsgemäß wird die galvanische Zelle für die Herstellung großformatiger Batterien für die Elektrotaktion oder für stationäre Anwendungen verwendet.
- [0014]** Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von fünf Beispielen, drei Vergleichsbeispielen und fünf Abbildungen näher erläutert.
- [0015]** Zur Demonstration der oben geschilderten überraschenden Beobachtungen werden nachfolgend Experimente mit Lithiummetall/Elektrolytmischungen beschrieben. Für die Experimente wurden wasserfreie Mischungen aus Lithiummetall (Batteriequalität, d. h. der Na-Gehalt lag unter 200 ppm), Lithiumleitsalzen (LiPF_6 oder LiBOB) und gegebenenfalls einem weiteren Lithiumkomplexsalz z. B. Lithium tris(oxalato)-phosphat (LiTOP) oder Lithium malonato-oxalatoborat (LiMOB) in üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln (PC oder EC-EMC) hergestellt und ca. 2,5 g solcher Mischungen in einer Argon-gefüllten Handschuhbox in ca. 3 ml fassende Stahlautoklaven abgefüllt. Diese Gefäße wurden in einer RADEX-Apparatur erhitzt und die auftretenden thermischen Effekte gemessen (DSC). Bei weiteren Versuchen wurden die Stahlautoklaven mit Druckmeßfühlern verbunden, so dass auch Gasbildung beobachtet werden konnte.
- [0016]** Es zeigen:
- [0017]** [Abb. 1](#) – das Verhalten fluorfreier, LiBOB-basierter Elektrolytlösungen in Gegenwart von Li-Metall;
- [0018]** [Abb. 2](#) – DSC-Test mit gleichzeitiger Druckverfolgung einer PC-Lösung enthaltend 14% LiBOB und 1% LiTOP in Gegenwart von Lithiummetallgranulat;
- [0019]** [Abb. 3](#) – DSC-Test mit gleichzeitiger Druckverfolgung einer Lösung von 15% LiPF_6 in PC in Gegenwart von Lithiummetallgranulat;
- [0020]** [Abb. 4](#): DSC-Test mit gleichzeitiger Druckverfolgung einer PC-Lösung enthaltend 14% LiPF_6 und 1% LiTOP in Gegenwart von Lithiummetallgranulat;
- [0021]** [Abb. 5](#): DSC-Tests LiBOB-haltiger, fluorfreier Lösungen in EC-EMC (50:50) in Gegenwart von Lithiummetallgranulat
- [0022]** In [Abb. 1](#) wird das Verhalten fluorfreier, LiBOB-basierter Elektrolytlösungen in Gegenwart von Li-Metall Beispiele 1 bis 3 und ein Vergleichsbeispiel 1 dargestellt.
- [0023]** Man erkennt bei allen Experimenten bei einer Ofentemperatur von ca. 190–200°C ein schwaches Endotherm, das auf das Aufschmelzen des enthaltenen Lithiummetalls zurückgeführt werden kann.
- [0024]** Beim nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel 1 wird als Leitsalz ausschließlich 15 Gew.-% LiBOB-enthaltender Elektrolyt eingesetzt. Man erkennt (rote Kurve) ein stark exothermes Ereignis mit einer Peaktemperatur von etwa 205°C. Wird dagegen eine PC-Lösung mit 14 Gew.-% LiBOB und 1 Gew.-% LiMOB gemäß Beispiel 1 (hellblaue Kurve) verwendet, so beobachtet man eine deutlich verminderte Wärmeentwicklung. Noch deutlicher fällt dieser Effekt bei der Teilsubstitution von LiBOB gegen 0,3% Beispiel 2 (grüne Kurve) oder 1% LiTOP Beispiel 3 (dunkelblaue Kurve) aus.
- [0025]** Am erfindungsgemäßen Beispiel 3 wird mittels gleichzeitiger Druckmessung demonstriert, dass die kaum exotherme Zersetzungsreaktion (Peakofentemperatur ca. 250°C) eines LiBOB-LiTOP-Elektrolyten nur von einer sehr geringfügigen Gasentwicklung begleitet wird:

Das folgende Vergleichsbeispiel 2 zeigt das Druck-/Temperaturverhalten einer rein LiPF_6 -basierten Elektrolytlösung. Beim Überschreiten einer Ofentemperatur von ca 210°C setzt ein stark exothermes Zersetzungsereignis ein, welches von einer explosionsartigen Gasbildung begleitet wird. Der Druck (blaue Kurve) steigt in Sekundenschnelle von < 10 bar auf > 250 bar:

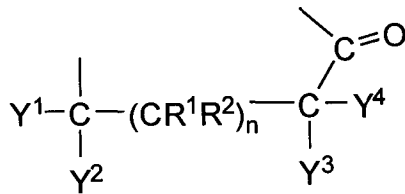
Die folgenden Beispiele 4 und 5 (Elektrolytlösungen von $\text{LiBOB}/\text{LiTOP}$) zeigen im Vergleich mit dem nicht-erfindungsgemäßen Beispiel (Elektrolytlösung, die ausschließlich LiBOB enthält), dass die wünschenswerte Lithiummetallstabilisierung auch im Lösemittelgemisch EC-EMC stattfindet. Die Peaktemperatur der Zersetzung verschiebt sich durch den Zusatz von LiTOP um etwa 30°C zu höheren Temperaturen und die Wärmefreisetzung wird ganz deutlich vermindert, d. h. die unerwünschte Zersetzungsreaktion zwischen den Komponenten Lithiummetall und organischer Elektrolytlösung findet bei den erfindungsgemäßen Beispielen in geringerem Ausmaß statt.

Patentansprüche

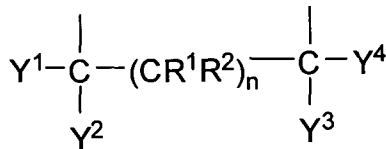
1. Galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Elektrolyt enthaltend Lithium bis(oxalato)borat sowie mindestens ein weiteres Lithiumkomplexsalz der Formeln I und/oder II in einem aprotischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, wobei



wobei der Anteil der Verbindung (I) und/oder (II) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X, Y und Z in den Formeln (I, II) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor- oder Phosphoratom verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus

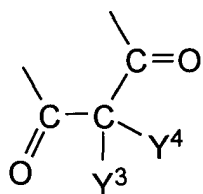


oder

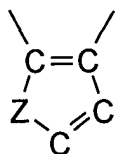
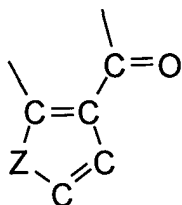


$n = 0,1$

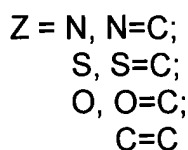
oder



oder



mit



Y^1 und Y^2 zusammen = 0 bedeuten, $m = 1$, $n = 0$ und Y^3 und Y^4 unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder

Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), H oder ein Alkylrest R^1 , R^2 mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei m , $n = 0$ oder 1 sind.

2. Galvanische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% enthalten ist.

3. Galvanische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% enthalten ist.

4. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Elektrolyten nur fluorfreie Materialien enthalten sind.

5. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Lithiumkomplexsalze Lithium tris(oxalato)-phosphat oder Lithium malonato-oxalatoborat enthalten sind.

6. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt als Flüssig- oder Gel-Elektrolyt vorliegt.

7. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel im Elektrolyt Propylencarbonat oder ein Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat ist.

8. Bevorzugte Konzentrationen bzw. Konzentrationsverhältnisse

9. Verwendung der galvanischen Zelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung großformatiger Batterien für die Elektrotraktion oder für stationäre Anwendungen.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

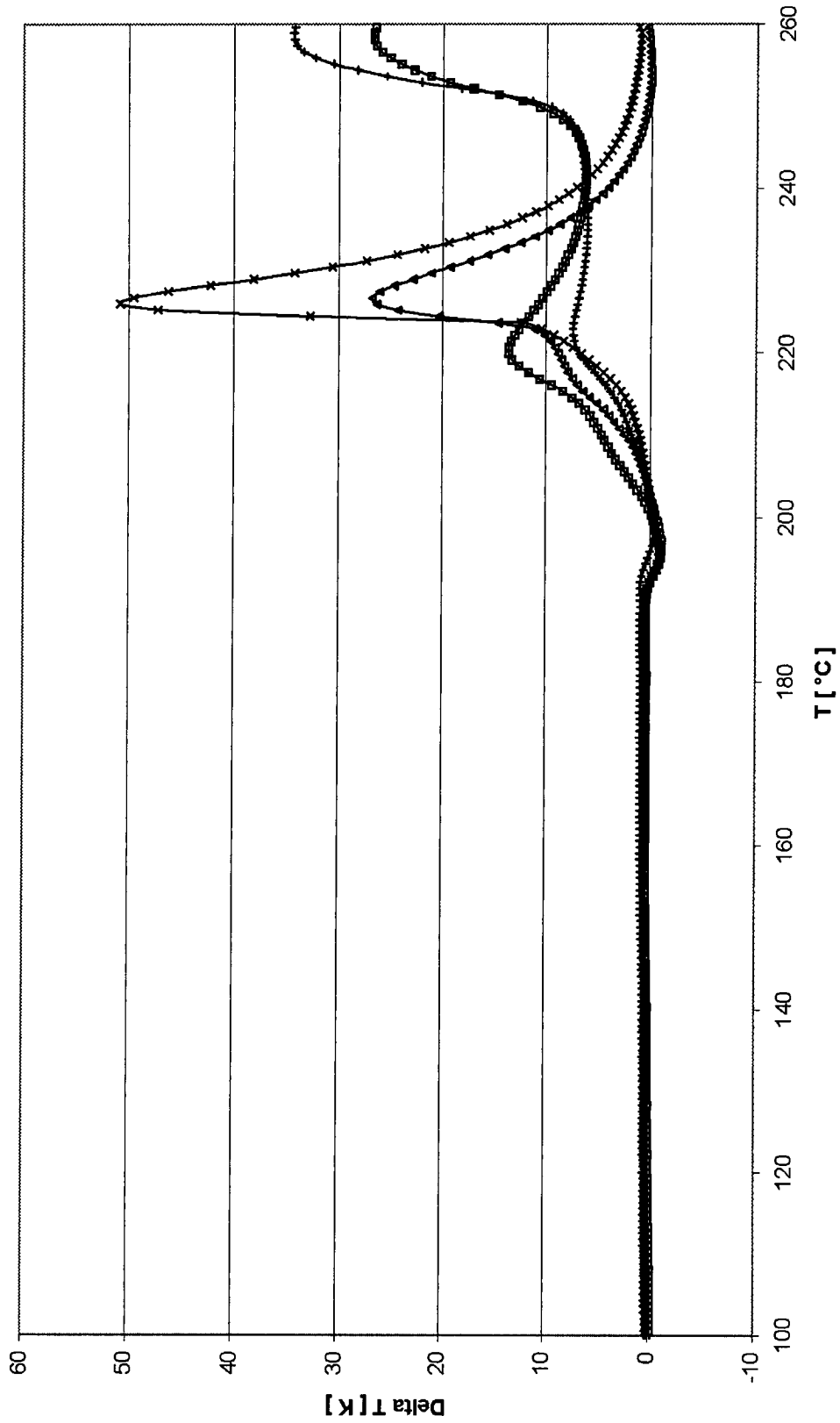


Fig. 1

$\text{---} \times \text{---}$ Delta T LiBOB+1%LiTOP $\text{---} \blacksquare \text{---}$ Delta T LiBOB+0,3%LiTOP $\text{---} \blacktriangle \text{---}$ Delta T LiBOB+LiMOB $\text{---} \times \text{---}$ Delta T LiBOB

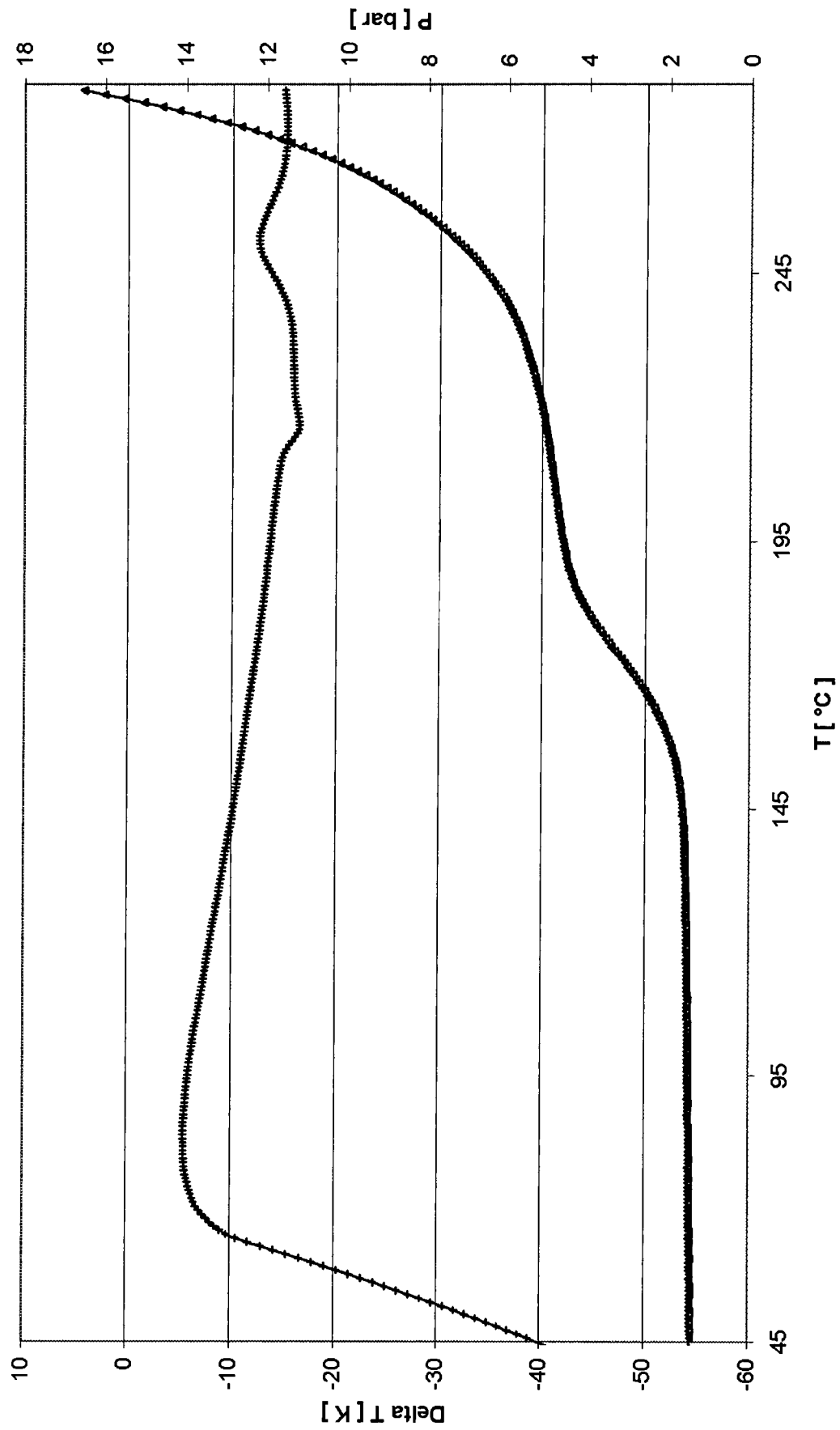


Fig. 2

—+— Delta T —x— P

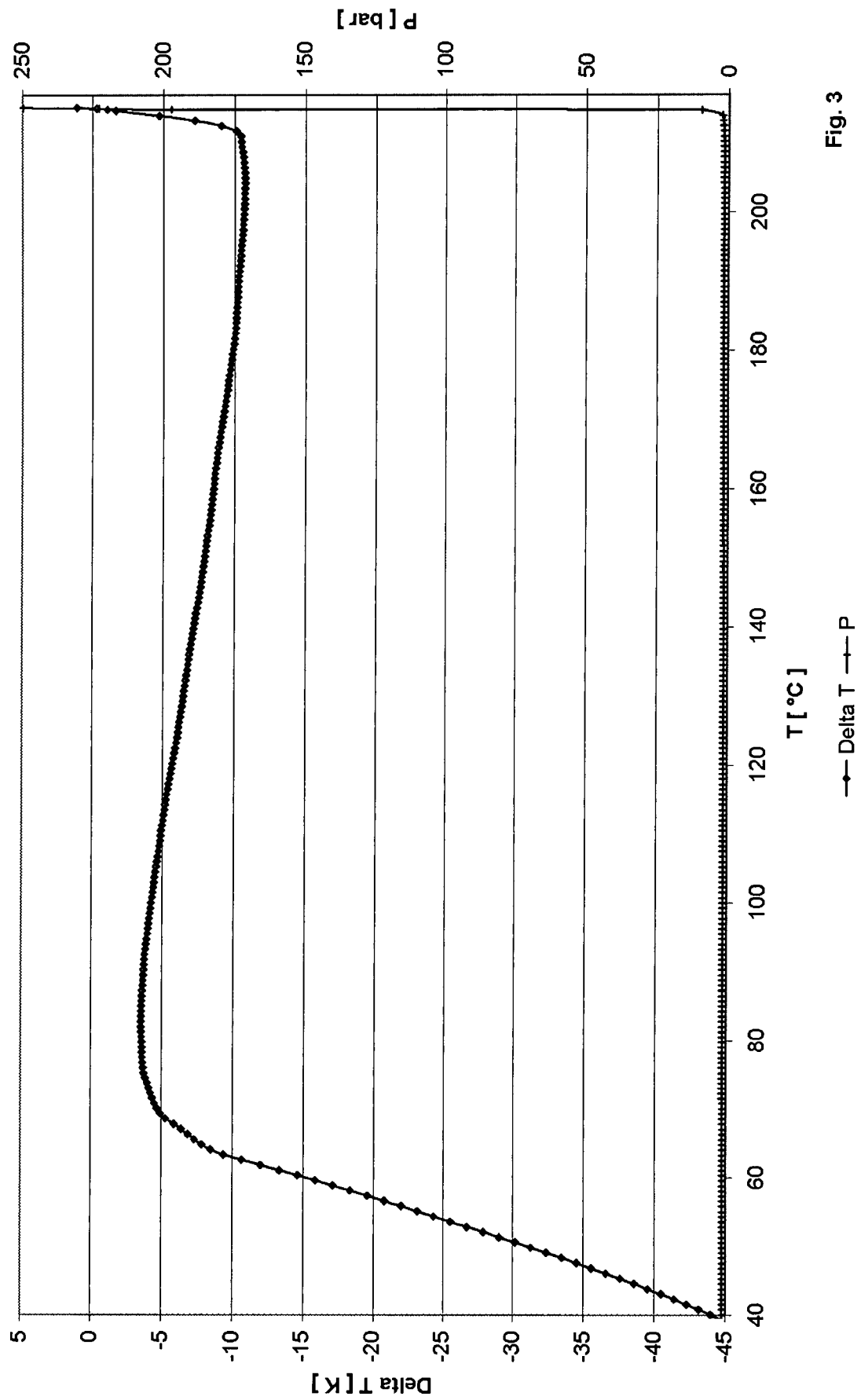


Fig. 3



Fig. 4

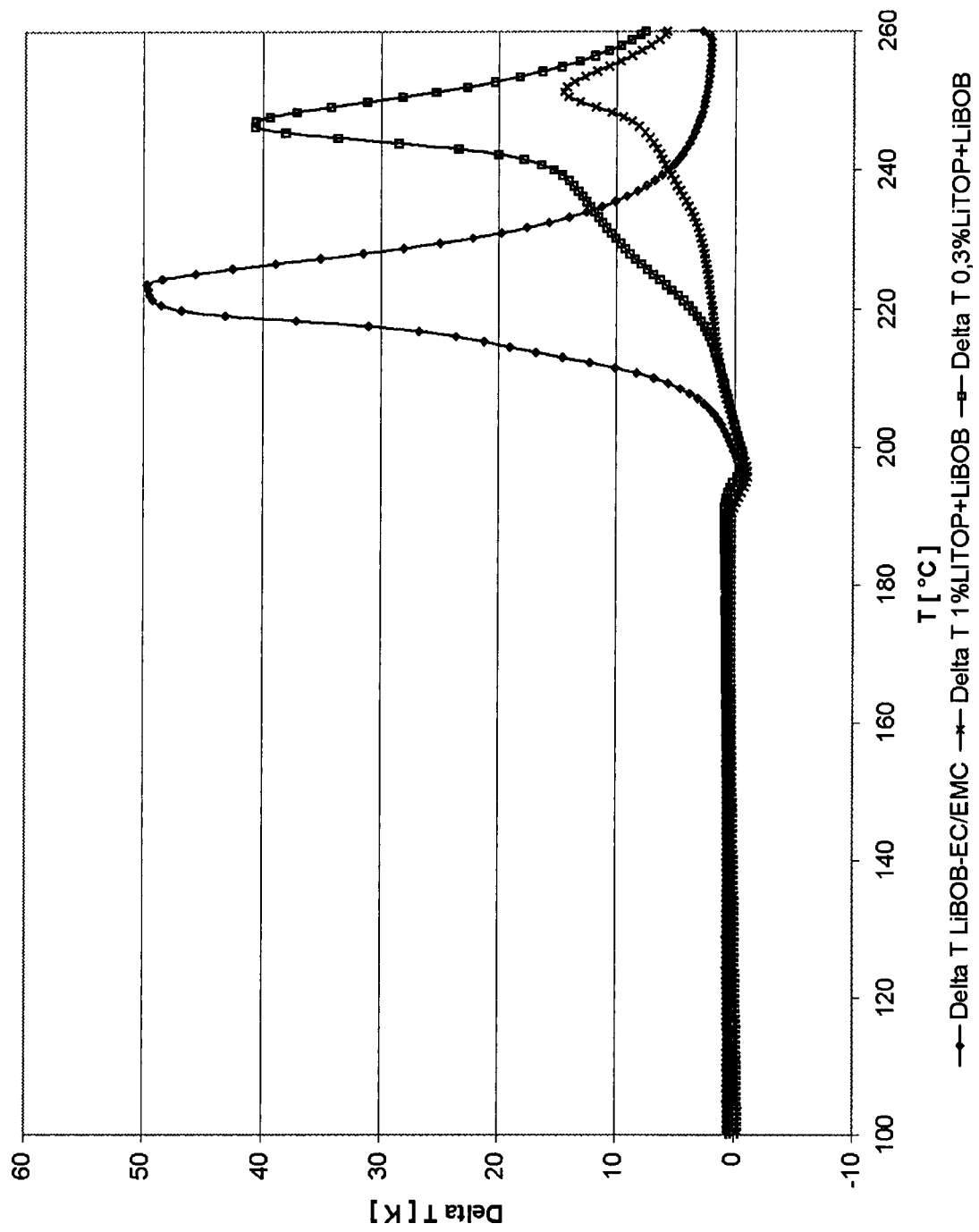


Fig. 5