



(10) **DE 10 2020 115 983 B4** 2025.07.03

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 115 983.8**
(22) Anmeldetag: **17.06.2020**
(43) Offenlegungstag: **20.05.2021**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.07.2025**

(51) Int Cl.: **H01M 10/0567** (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

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:
10-2019-0149812 20.11.2019 KR

(73) Patentinhaber:
Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Kia Motors Corporation, Seoul, KR; The Industry & Academic Cooperation in Chungnam National University (IAC), Daejeon, KR

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

(72) Erfinder:
Lee, Yoon Sung, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Yeo, Yeol Mae, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Oh, Seung Min, Incheon, KR; Kim, Ik Kyu,

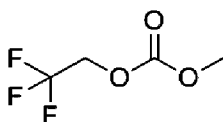
Gwangmyeong-si, Gyeonggi-do, KR; Lee, Ji Eun, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, KR; Kim, Nam Hyeong, Gimcheon-si, Gyeongsangbuk-do, KR; Kim, Dong Jun, Seongnam-si, Gyeonggi-do, KR; Song, Seung Wan, Sejong-si, KR; Chung, Gyeong Jun, Daejeon, KR

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2019 200 320	A1
US	2018 / 0 233 778	A1
US	2018 / 0 287 118	A1
WO	2019/ 203 622	A1

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLYTISCHE LÖSUNG FÜR LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIEN UND DIESE AUFWEISENDE LITHIUM-SEKUNDÄRBATTERIEN**

(57) Hauptanspruch: Elektrolytische Lösung für Lithium-Sekundärbatterien, die elektrolytische Lösung aufweisend: Lithiumsalz; ein Lösungsmittel; und ein funktionales Additiv, welches ein Hochspannungs-Additiv aufweist, wobei das Hochspannungs-Additiv 1-Fluorethylmethylcarbonat (FEMC) aufweist, dargestellt durch [Formel 1],

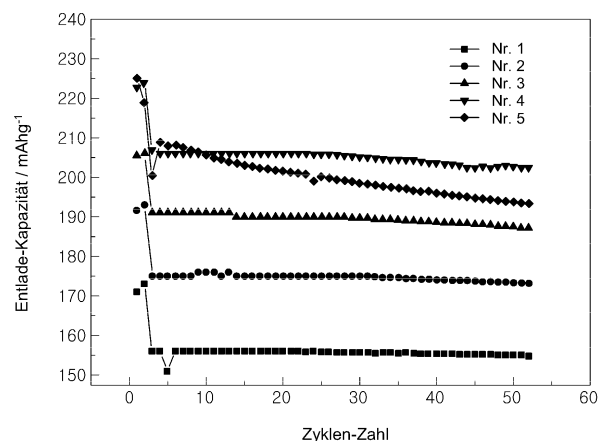


[Formel 1]

wobei das Hochspannungs-Additiv 1 bis 3 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung, wobei das funktionale Additiv ferner ein Negativ-Elektrodenfolie-Additiv aufweist und wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv Vinylencarbonat (VC) aufweist,

wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv 0,5 bis 3,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung, und

wobei das Hochspannungs-Additiv und das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv insgesamt 1,5 bis 6 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrolytische Lösung für Lithium-Sekundärbatterien und diese aufweisende Lithium-Sekundärbatterien.

HINTERGRUND

[0002] Eine Lithium-Sekundärbatterie ist ein Energiespeicher enthaltend: eine positive Elektrode, die so eingerichtet ist, dass sie während des Ladens (z.B. des Aufladens) Lithium bereitstellt, eine negative Elektrode, die so eingerichtet ist, dass sie während des Ladens (z.B. des Aufladens) Lithium aufnimmt, einen Elektrolyten, der als Lithium-Ionen-Übertragungsmedium dient, und einen Separator, der so eingerichtet ist, dass er die positive Elektrode und die negative Elektrode voneinander trennt. Wenn Lithium-Ionen an der positiven Elektrode und der negativen Elektrode eingelagert bzw. ausgelagert werden, erzeugt und speichert die Lithium-Sekundärbatterie elektrische Energie durch eine Änderung des chemischen Potenzials.

[0003] Die Lithium-Sekundärbatterie wird hauptsächlich in tragbaren elektronischen Geräten verwendet. In den letzten Jahren wurde die Lithium-Sekundärbatterie jedoch (auch) als Energiespeichermedium eines Elektrofahrzeugs (EV) und eines Hybrid-Elektrofahrzeugs (HEV) eingesetzt, da das Elektrofahrzeug und das Hybrid-Elektrofahrzeug kommerzialisiert wurden.

[0004] Es wurden Forschungsarbeiten zur Erhöhung der Energiedichte der Lithium-Sekundärbatterie durchgeführt, um die Fahrstrecke des Elektrofahrzeugs zu verlängern (z.B. die Reichweite des Elektrofahrzeugs zu erhöhen). Die Energiedichte der Lithium-Sekundärbatterie kann durch eine Erhöhung der Kapazität der positiven Elektrode erhöht werden.

[0005] Die Kapazität der positiven Elektrode kann erhöht werden, durch Verwendung eines Ni-Reicherungsverfahrens (z.B. eines Ni-Anreicherungsverfahrens), welches ein Verfahren ist, bei dem der Gehalt an Ni in einem Ni-Co-Mn-Oxid, das ein Positiv-Elektrode-Aktiv-Material bildet, erhöht wird, oder durch Erhöhung der Ladespannung der positiven Elektrode.

[0006] Allerdings hat das nickelreiche Ni-Co-Mn-Oxid eine instabile Kristallstruktur und weist gleichzeitig eine hohe Grenzflächen-Reaktivität auf, wodurch die Degradation während der Zyklen beschleunigt wird und es daher schwierig ist, die Langzeit-Leistungsfähigkeit der Lithium-Sekundärbatterie sicherzustellen.

[0007] Die in diesem Abschnitt offenbarten Inhalte dienen lediglich der Verbesserung des Verständnisses des allgemeinen Hintergrunds der Erfindung und sollen nicht als Anerkennung oder irgendeine Form der Andeutung verstanden werden, dass diese Inhalte den bezogenen Stand der Technik bilden, der dem Fachmann bereits bekannt ist.

[0008] US 2018/0 233 778 A1, DE 10 2019 200 320 A1, WO 2019/203 622 A1 und US 2018/0 287 118 A1 beschreiben ebenfalls elektrolytische Lösungen für Lithium-Sekundärbatterien und diese aufweisende Lithium-Sekundärbatterien.

KURZBESCHREIBUNG

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine elektrolytische Lösung für Lithium-Sekundärbatterien bereitzustellen, die in der Lage ist, die Lebensdauer und die Ausgabe-Eigenschaften (z.B. Ausgabe-Leistung-Eigenschaften) von Lithium-Sekundärbatterien zu verbessern, und eine diese enthaltende Lithium-Sekundärbatterie.

[0010] Zur Lösung der Aufgabe stellt die Erfindung eine elektrolytische Lösung für eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß Anspruch 1, eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß Anspruch 4 und eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß Anspruch 7 bereit. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0011] Die oben genannten und andere Ziele, Eigenschaften (z.B. Merkmale) und andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die folgende ausführliche Beschreibung, in Verbindung mit den zugehörigen Zeichnungen, besser verstanden, in denen:

Fig. 1 bis 3 sind Diagramme, welche die Ergebnisse des Ladens (z.B. des Aufladens) und des Entladens von Beispielen und Vergleichsbeispielen zeigen;

Fig. 4 ist eine Abbildung (z.B. eine photographische Abbildung), welche die Oberflächen der positiven Elektroden nach dem Laden (z.B. dem Aufladen) und Entladen von Beispielen und Vergleichsbeispielen zeigt; und

Fig. 5 ist ein einfaches Diagramm, das eine Lithium-Sekundärbatterie gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG VON ERLÄUTERNDEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0012] Im Folgenden werden beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen ausführlich beschrieben.

[0013] Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die nachstehend offenbarten Ausführungsformen beschränkt und kann in verschiedenen, unterschiedlichen Weisen umgesetzt (z.B. implementiert) werden und die hierin beschriebenen Ausführungsformen dienen (lediglich) dazu, die Offenbarung der vorliegenden Erfindung zu ergänzen und dem Fachmann den Umfang der Erfindung vollständig zu vermitteln.

[0014] Eine elektrolytische Lösung für Lithium-Sekundärbatterien gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Material, das einen Elektrolyten, der ein Lithiumsalz enthält und auf eine Lithium-Sekundärbatterie angewendet wird, ein Lösungsmittel und ein funktionales Additiv bereitstellt.

[0015] Das Lithiumsalz kann ein beliebiges oder eine Mischung von zwei oder mehreren sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ (LiFSI), and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$.

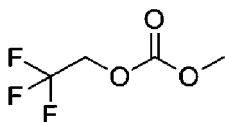
[0016] Das Lithiumsalz kann in der elektrolytischen Lösung so vorhanden sein, dass die Gesamtmenge des Lithiumsalzes eine Konzentration von 0,1 bis 1,2 Mol aufweist.

[0017] Als Lösungsmittel kann verwendet werden ein beliebiges oder eine Mischung von zwei oder mehreren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Lösungsmittel auf Carbonat-Basis, einem Lösungsmittel auf Ester-Basis, einem Lösungsmittel auf Ether-Basis, und einem Lösungsmittel auf Keton-Basis.

[0018] Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dipropylcarbonat (DPC), Methylpropylcarbonat (MPC), Ethylpropylcarbonat (EPC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat (BC), Fluorethylencarbonat (FEC) oder Vinylencarbonat (VC) können als das Lösungsmittel auf Carbonat-Basis verwendet werden. γ -Butyrolacton (GBL), n-Methylacetat, n-Ethylacetat oder n-Propylacetat können als das Lösungsmittel auf Ester-Basis verwendet werden. Dibutylether kann als das Lösungsmittel auf Ether-Basis verwendet werden. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0019] Darüber hinaus kann das Lösungsmittel außerdem ein aromatisches organisches Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis enthalten. Konkrete Beispiele für das aromatische organische Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis können enthalten Benzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Cyclohexylbenzol, Isopropylbenzol, n-Butylbenzol, Octylbenzol, Toluol, Xylol und Mesitylen, welche entweder allein oder als eine Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden können.

[0020] Das verwendete funktionale Additiv das der elektrolytischen Lösung zugesetzt wird, weist das Hochspannungs-Additiv 1-Fluorethylmethylcarbonat (FEMC) auf, dargestellt durch [Formel 1].



[Formel 1]

[0021] Das FEMC dient zur Verbesserung der Oxidationsstabilität der elektrolytischen Lösung und zur Stabilisierung der Grenzfläche zwischen der elektrolytischen Lösung und einer positiven Elektrode, und wird so zugesetzt, dass es 1 bis 3 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung.

[0022] In dem Fall in dem der Gehalt des Hochspannungs-Additivs weniger als 1 Gew.-% beträgt, ist es schwierig, eine Oberflächenschutzschicht ausreichend zu bilden, wodurch die zu erwartende Wirkung unzureichend ist. In dem Fall in dem der Gehalt des Hochspannungs-Additivs größer als 3 Gew.-% ist, wird die Oberfläche-Schutzschicht übermäßig gebildet, wodurch sich der Zellenwiderstand erhöht und damit die Batterie-Ausgabe (z.B. Batterie-Ausgabe-Leistung) verringert wird.

[0023] Ein Negativ-Elektrodenfolie-Additiv, das zur Bildung einer Folie auf einer negativen Elektrode dient, wird als funktionales Additiv zugegeben, wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv Vinylencarbonat (VC) aufweist.

[0024] Das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv wird so zugesetzt, dass es 0,5 bis 3,0 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung.

[0025] In dem Fall in dem der Gehalt des Negativ-Elektrodenfolie-Additivs weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, verschlechtern sich die Langzeit-Lebensdauer-Eigenschaften der Zelle. In dem Fall in dem der Gehalt des Negativ-Elektrodenfolie-Additivs größer als 3,0 Gew.-% beträgt, wird die Oberflächenschutzschicht übermäßig gebildet, wodurch sich der Zellenwiderstand erhöht und folglich die Batterie-Ausgabe (z.B. die Batterie-Ausgabe-Leistung) verringert wird.

[0026] Wie in **Fig. 5** dargestellt, enthält eine Lithium-Sekundärbatterie 100 gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Batteriegehäuse 102, eine positive Elektrode 104, mit einem Teil innerhalb des Batteriegehäuses 102, eine negative Elektrode 106, mit einem Teil innerhalb des Batteriegehäuses 102, einen Separator 108, der zwischen der positiven Elektrode 104 und der negativen Elektrode 106 angeordnet ist, und die hier beschriebene elektrolytische Lösung innerhalb des Batteriegehäuses 102.

[0027] Die positive Elektrode 104 enthält ein Positiv-Elektrode-Aktivmaterial auf NCM-Basis, bestehend aus Ni, Co und Mn. Insbesondere kann in dieser Ausführungsform das in der positiven Elektrode 104 enthaltene Positiv-Elektrode-Aktivmaterial ausschließlich ein Positiv-Elektrode-Aktivmaterial auf NCM-Basis enthalten, das 60 Gew.-% Ni oder mehr enthält.

[0028] Die negative Elektrode 106 enthält ein oder mehrere Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien ausgewählt unter Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien basierend auf Kohlenstoff (C) und basierend auf Silizium (Si).

[0029] Als Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien basierend auf Kohlenstoff (C) kann mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus künstlichem Graphit, natürlichem Graphit, graphitierten Kohlenstofffasern, graphitierten Mesokohlenstoff-Mikrokugeln, Fulleren und amorphem Kohlenstoff verwendet werden.

[0030] Die Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien basierend auf (Si) enthalten Siliziumoxid, Siliziumpartikel und Siliziumlegierungspartikel.

[0031] Indessen wird sowohl die positive Elektrode 104 als auch die negative Elektrode 106 hergestellt, indem ein Leitfähigkeitsmittel, ein Bindemittel und ein Lösungsmittel mit dem zugehörigen Aktivmaterial gemischt werden, um einen Elektrodenschlamm herzustellen, und der Elektrodenschlamm unmittelbar auf einen Stromkollektor aufgetragen und getrocknet wird. Als Stromkollektor kann Aluminium (Al) verwendet werden. Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind jedoch nicht darauf beschränkt. Ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden ist auf dem Gebiet der Technik, auf das sich die vorliegende Erfindung bezieht, wohl bekannt, weshalb in dieser Beschreibung auf eine ausführliche Erläuterung verzichtet wird.

[0032] Das Bindemittel dient dazu die Aktivmaterialpartikel in geeigneter Weise aneinander zu binden oder die Aktivmaterialpartikel in geeigneter Weise an den Stromkollektor zu binden, und Beispiele für das Bindemittel können enthalten Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose, Polyvinylchlorid, carboxyliertes Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, ein Polymer einschließlich eines Ethylenoxids, Polyvinylpyrrolidon, Polyurethan, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol-Butadien-Kautschuk, acrylierter Styrol-Butadien-Kautschuk, ein Epoxidharz und Nylon, sind aber nicht auf diese beschränkt.

[0033] Darüber hinaus wird das Leitfähigkeitsmittel verwendet, um einer Elektrode Leitfähigkeit zu verleihen. Jedes Leitfähigkeitsmittel kann verwendet werden, solange das Leitfähigkeitsmittel aus einem elektrisch leitfähigen Material gebildet wird und keine chemische Veränderung in einer Batterie verursacht. Zum Beispiel kann natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, Ruß, Acetylschwarz, Ketjenschwarz, Kohlefaser oder Metallpulver oder Metallfasern wie Kupfer, Nickel, Aluminium oder Silber als Leitfähigkeitsmittel verwendet werden. Darüber hinaus können leitfähige Materialien wie Derivate von Polyphenylen verwendet werden, entweder allein oder als Mischung von zwei oder mehreren.

[0034] Der Separator 108 verhindert einen Kurzschluss zwischen der positiven Elektrode 104 und der negativen Elektrode 106 und bietet einen Bewegungspfad für Lithium-Ionen. Als Separator kann eine Polymerfolie auf Polyolefinbasis, wie Polypropylen, Polyethylen, Polyethylen/Polypropylen, Polyethylen/Polypropylen/-Polyethylen oder Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen, eine Mehrschichtfolie, eine mikroporöse Folie, ein gewebter Stoff oder ein nicht-gewebter Stoff verwendet werden. Darüber hinaus kann eine Folie verwendet werden, die erhalten wird durch Beschichten einer porösen Polyolefinfolie mit einem Harz, das eine hohe Stabilität aufweist.

[0035] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben.

<Versuch 1> Versuch zu Eigenschaften bei Raumtemperatur (25 °C) mittels Spannung, basierend auf der Art des funktionalen Additivs (Halbzelle)

[0036] Zur Untersuchung der Eigenschaften gemäß Spannung, basierend auf der Art des der elektrolytischen Lösung zugesetzten funktionalen Additivs, wurden, wie in Tabelle 1 unten dargestellt, die Anfangskapazitäten und Kapazitäts-Retentionen bei Raumtemperatur (25 °C) gemessen, während die Art des funktionalen Additivs und die Spannung geändert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und **Fig. 1** und **2** dargestellt.

[0037] Zur Herstellung der elektrolytischen Lösung wurden 0,5M LiPF₆ und 0,5M LiFSI als Lithiumsalz und eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC) : Ethylmethylcarbonat (EMC) : Diethylcarbonat (DEC) im Verhältnis 25:45:30 als Lösungsmittel verwendet.

[0038] NCM622 wurde als die positive Elektrode verwendet, und Li-Metall wurde als die negative Elektrode verwendet.

[Tabelle 1]

Klassifizierung		Additive		Spannung	Anfangs-Kapazität @1C 1. Zykl. (mAh/g)	Kapazitäts-Retention @1C 50. Zykl. (%)
		VC	FEMC			
Nr. 1	Vergleichsbeispiel	2	-	4,2	156	99,2
Nr. 2	Vergleichsbeispiel	2	-	4,3	175	98,9
Nr. 3	Vergleichsbeispiel	2	-	4,4	191	98
Nr. 4	Vergleichsbeispiel	2	-	4,5	207	97,7
Nr. 5	Vergleichsbeispiel	2	-	4,6	200	96,5
Nr. 6	Beispiel	-	2	4,2	162	101
Nr. 7	Beispiel	-	2	4,3	194	99,5
Nr. 8	Beispiel	-	2	4,4	202	97,9
Nr. 9	Beispiel	-	2	4,5	212	97,1

Klassifizierung		Additive		Spannung	Anfangs-Kapazität @1C 1. Zykl. (mAh/g)	Kapazitäts-Retention @1C 50. Zykl. (%)
		VC	FEMC			
Nr. 10	Beispiel	-	2	4,6	215	93,2

[0039] Aus Tabelle 1 und den **Fig. 1** und **2** ist ersichtlich, dass unter der gleichen Spannungsbedingung in dem Fall in dem gemäß den Beispielen FEMC als funktionales Additiv verwendet wurde die Anfangs-Kapazitäten stärker zunahmen als in dem Fall in dem nur VC verwendet wurde, welches ein herkömmliches allgemeines funktionales Additiv ist.

[0040] Darüber hinaus ist zu erkennen, dass in dem Fall, in dem dasselbe funktionale Additiv verwendet wurde, die Zellkapazitäten mit steigender Spannung zunahmen, durch anfängliches Zeigen hoher Kapazitäten und (außerdem) hohe Kapazitäts-Retentionen bei Spannungen zwischen 4,2 V und 4,5 V aufrechterhalten wurden.

<Versuch 2> Versuch zu Lade- und Entlade-Eigenschaften bei hoher Temperatur (45 °C), basierend auf Art und Gehalt des funktionalen Additivs (Halbzelle)

[0041] Zur Untersuchung der Lade- und Entlade-Eigenschaften, basierend auf der Art und des Gehalts des der elektrolytischen Lösung zugesetzten funktionalen Additivs wurden, wie in Tabelle 2 unten dargestellt, Anfangskapazitäten und Kapazitäts-Retentionen bei hoher Temperatur (45 °C) gemessen, während Art und Gehalt des funktionalen Additivs geändert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und **Fig. 3** dargestellt.

[Tabelle 2]

Klassifizierung		Additive		Anfangs-Kapazität @1C 1. Zykl. (mAh/g)	Kapazitäts-Retention @1C 50. Zycl. (%)
		VC	FEMC		
Nr. 11	Vergleichsbeispiel	2	-	205	84,5
Nr. 12	Beispiel	2	1	208	88,7
Nr. 13	Beispiel	2	2	210	88,9
Nr. 14	Beispiel	2	3	212	86,2

[0042] Aus Tabelle 2 und **Fig. 3** ist ersichtlich, dass in dem Fall gemäß den Beispielen in dem VC verwendet wurde, welches ein herkömmliches allgemeines funktionales Additiv ist, und FEMC verwendet wurde, während der Gehalt des funktionalen Additivs geändert wurde, die Anfangs-Kapazitäten mit der Erhöhung des Gehalts an FEMC zunahmen.

[0043] Darüber hinaus ist zu erkennen, dass in dem Fall gemäß den Beispielen in dem FEMC als funktionales Additiv verwendet wurde höhere Kapazitäts-Retentionen beibehalten wurden als in dem Fall in dem nur VC, welches ein herkömmliches allgemeines funktionales Additiv ist, verwendet wurde.

<Versuch 3> Versuch zur Untersuchung der Oberfläche der positiven Elektrode vor und nach dem Laden und Entladen, gemäß der Art des funktionalen Additivs.

[0044] In dem Fall in dem die elektrolytischen Lösungen gemäß Nr. 11 und Nr. 13 verwendet wurden, wurden die Oberflächen vor und nach den Lade- und Entladeversuchen bei hoher Temperatur (45 °C) beobachtet und die Ergebnisse sind in **Fig. 4** dargestellt.

[0045] Aus **Fig. 4** geht hervor, dass im Falle von Nr. 11, bei dem nur VC, welches ein herkömmliches allgemeines funktionales Additiv ist, als das funktionale Additiv verwendet wurde, Risse in der positiven Elektrode gebildet wurden.

[0046] Es zeigt sich jedoch, dass im Falle von Nr. 13, bei dem FEMC, welches ein funktionales Additiv gemäß der vorliegenden Erfindung ist, als funktionales Additiv verwendet wurde, keine Risse in der positiven Elektrode gebildet wurden.

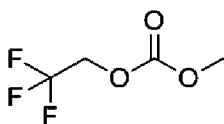
[0047] Wie aus der obigen Beschreibung hervorgeht, wird nach Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eine elektrolytische Lösung mit einem Hochspannungs-Additiv verwendet, wodurch die Langzeit-Lebensdauer-Eigenschaften einer Lithium-Sekundärbatterie verbessert werden.

[0048] Darüber hinaus wird bei Verwendung der elektrolytischen Lösung, die das Hochspannungs-Additiv enthält, der Zellenwiderstand der Lithium-Sekundärbatterie verringert, wodurch die Ausgabe-Eigenschaften (z.B. Ausgabe-Leistung-Eigenschaften) der Lithium-Sekundärbatterie verbessert werden.

[0049] Obwohl die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung oben unter Bezugnahme auf die zugehörigen Zeichnungen beschrieben worden sind, wird der Fachmann verstehen, dass die vorliegende Erfindung in verschiedenen anderen Ausführungsformen umgesetzt (z.B. implementiert) werden kann, ohne das technische Konzept oder deren Eigenschaften (z.B. Merkmale) zu verändern.

Patentansprüche

1. Elektrolytische Lösung für Lithium-Sekundärbatterien, die elektrolytische Lösung aufweisend:
Lithiumsalz;
ein Lösungsmittel; und
ein funktionales Additiv, welches ein Hochspannungs-Additiv aufweist, wobei das Hochspannungs-Additiv 1-Fluorethylmethylcarbonat (FEMC) aufweist, dargestellt durch [Formel 1],



[Formel 1]

wobei das Hochspannungs-Additiv 1 bis 3 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung,

wobei das funktionale Additiv ferner ein Negativ-Elektrodenfolie-Additiv aufweist und wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv Vinylencarbonat (VC) aufweist,

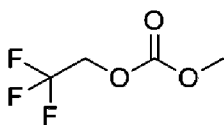
wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv 0,5 bis 3,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung, und

wobei das Hochspannungs-Additiv und das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv insgesamt 1,5 bis 6 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung.

2. Elektrolytische Lösung gemäß Anspruch 1, wobei das Lithiumsalz ein beliebiges oder eine Mischung von zwei oder mehreren ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ (LiFSI), and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$.

3. Elektrolytische Lösung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel ein beliebiges oder eine Mischung von zwei oder mehreren ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Lösungsmittel auf Carbonat-Basis, einem Lösungsmittel auf Ester-Basis, einem Lösungsmittel auf Ether-Basis und einem Lösungsmittel auf Keton-Basis.

4. Eine Lithium-Sekundärbatterie (100) aufweisend eine elektrolytische Lösung, wobei die elektrolytische Lösung Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionales Additiv aufweist, wobei das funktionale Additiv ein Hochspannungs-Additiv aufweist und wobei das Hochspannungs-Additiv 1-Fluorethylmethylcarbonat (FEMC) aufweist, dargestellt durch [Formel 1].



[Formel 1].

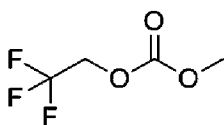
wobei das Hochspannungs-Additiv 1 bis 3 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung,

wobei das funktionale Additiv ferner ein Negativ-Elektrodenfolie-Additiv aufweist und wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv Vinylencarbonat (VC) aufweist,
wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv 0,5 bis 3,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung, und
wobei das Hochspannungs-Additiv und das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv insgesamt 1,5 bis 6 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung.

5. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß Anspruch 4, weiter aufweisend:
eine positive Elektrode (104), welche ein Positiv-Elektrode-Aktivmaterial bestehend aus Ni, Co und Mn aufweist;
eine negative Elektrode (106), welche ein oder mehrere Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien ausgewählt aus Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien basierend auf Kohlenstoff (C) oder basierend auf Silizium (Si) aufweist;
und
einen Separator (108), der zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet ist.

6. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß Anspruch 5, wobei der Gehalt an Ni in der positiven Elektrode 60 Gew.-% oder mehr beträgt.

7. Lithium-Sekundärbatterie (100), aufweisend:
ein Batteriegehäuse (102);
eine positive Elektrode (104), welche einen Teil innerhalb des Batteriegehäuses (102) aufweist;
eine negative Elektrode (106), welche einen Teil innerhalb des Batteriegehäuses (102) aufweist;
einen Separator (108), welcher zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet ist; und
eine elektrolytische Lösung innerhalb des Batteriegehäuses, wobei die elektrolytische Lösung Lithiumsalz, ein Lösungsmittel und ein funktionales Additiv aufweist, wobei das funktionale Additiv ein Hochspannungs-Additiv aufweist, dargestellt durch [Formel 1].



[Formel 1].

wobei das Hochspannungs-Additiv 1 bis 3 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung,
wobei das funktionale Additiv ferner ein Negativ-Elektrodenfolie-Additiv aufweist und wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv Vinylencarbonat (VC) aufweist,
wobei das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv 0,5 bis 3,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung, und
wobei das Hochspannungs-Additiv und das Negativ-Elektrodenfolie-Additiv insgesamt 1,5 bis 6 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gewicht der elektrolytischen Lösung.

8. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß Anspruch 7, wobei die positive Elektrode (104) ein Positiv-Elektrode-Aktivmaterial auf NCM-Basis enthält, aufweisend Ni, Co und Mn.

9. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß Anspruch 8, wobei das Positiv-Elektrode-Aktivmaterial auf NCM-Basis 60 Gew.-% oder mehr Ni enthält.

10. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die negative Elektrode (106) ein oder mehrere Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien aufweist, wobei die Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien auf Kohlenstoff (C) basierende Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien oder auf Silizium (Si) basierende Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien sind.

11. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß Anspruch 10, wobei die auf Kohlenstoff (C) basierenden Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien mindestens eines von künstlichem Graphit, natürlichem Graphit, graphitierten Kohlenstofffasern, graphitierten Meso-Kohlenstoff-Mikrokugeln, Fulleren oder amorphem Kohlenstoff enthalten, und wobei die auf Silizium (Si) basierenden Negativ-Elektrode-Aktivmaterialien ein Siliziumoxid, Siliziumpartikel oder Siliziumlegierungspartikel enthalten.

12. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei der Separator (108) eine Polymerfolie auf Polyolefin-Basis, eine mehrschichtige Folie, eine mikroporöse Folie, einen gewebten Stoff oder nicht gewebten Stoff aufweist.

13. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei das Hochspannungs-Additiv 1-Fluorethylmethylcarbonat (FEMC) aufweist.

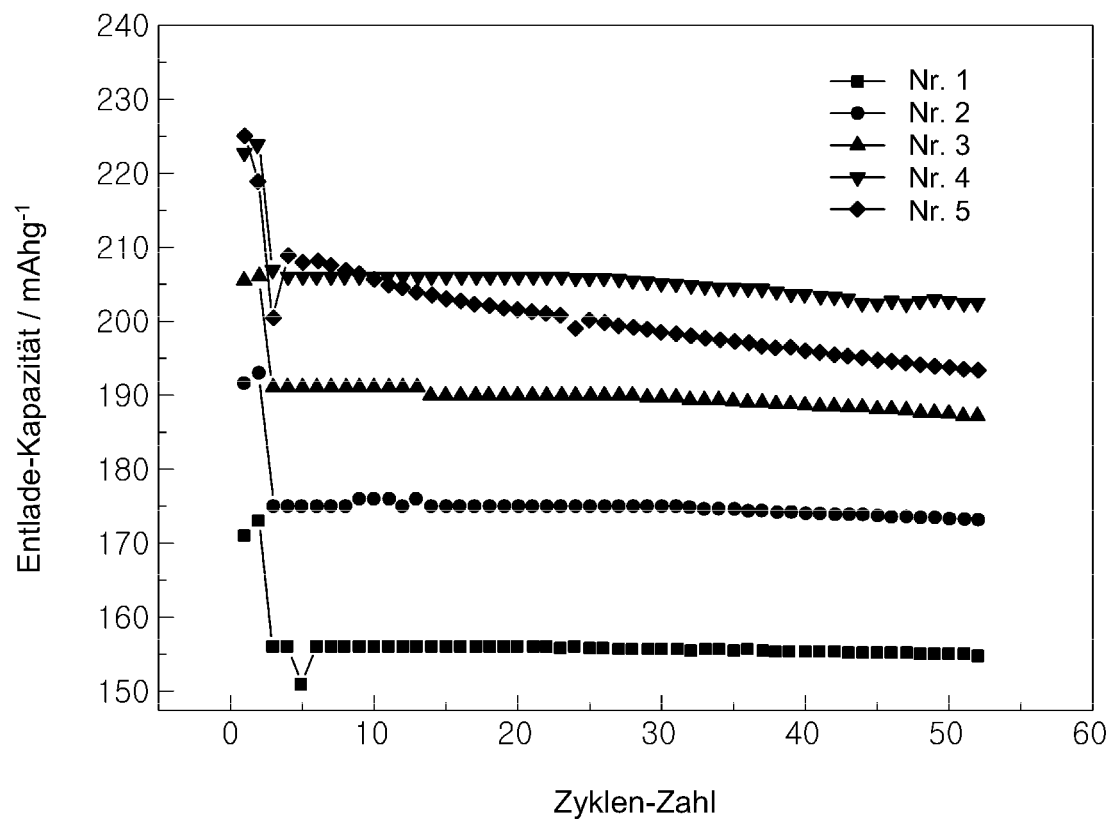
14. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei das Lithiumsalz ein beliebiges oder eine Mischung von zwei oder mehreren ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ (LiFSI), and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$.

15. Lithium-Sekundärbatterie (100) gemäß einem der Ansprüche 7 bis 14, wobei das Lösungsmittel ein beliebiges oder eine Mischung von zwei oder mehreren ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Lösungsmittel auf Carbonat-Basis, einem Lösungsmittel auf Ester-Basis, einem Lösungsmittel auf Ether-Basis und einem Lösungsmittel auf Keton-Basis.

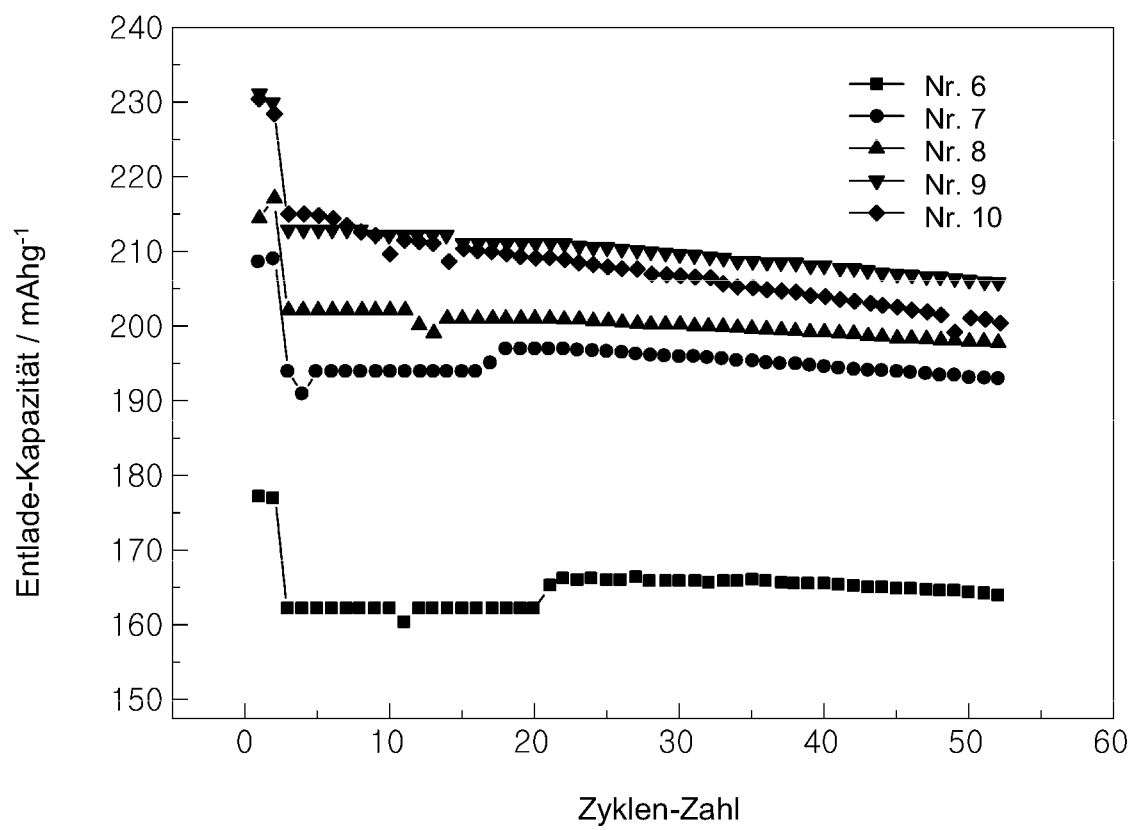
Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

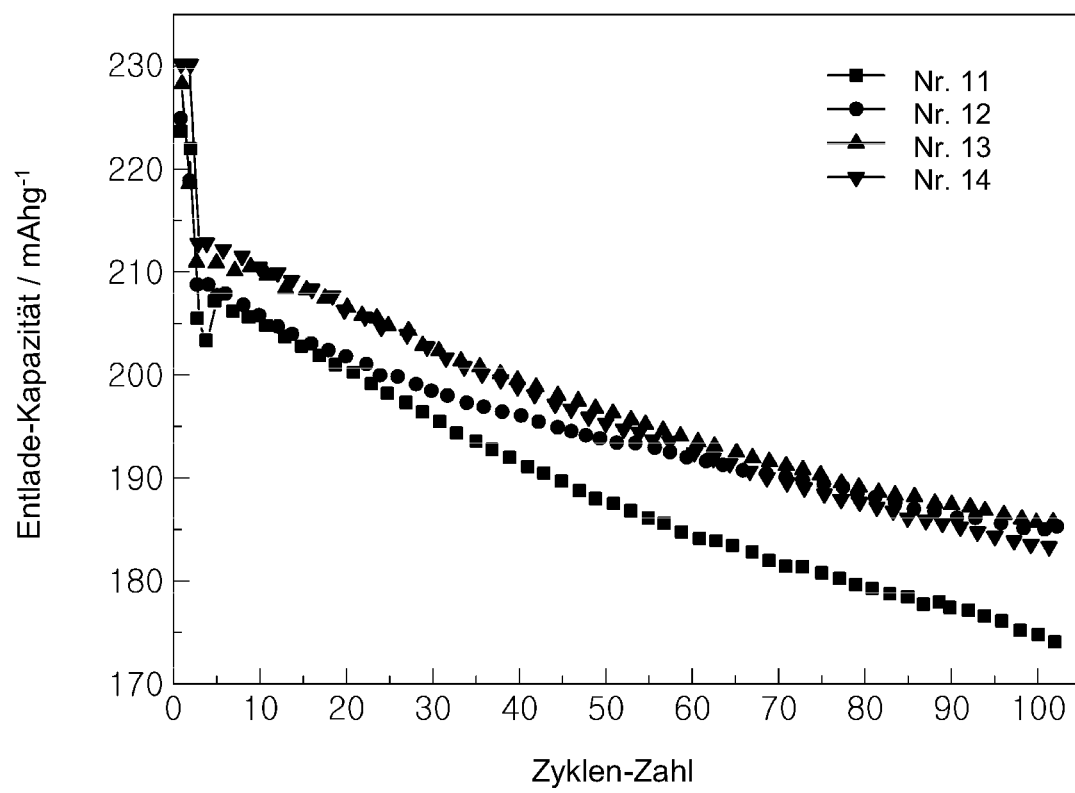
[FIG. 1]



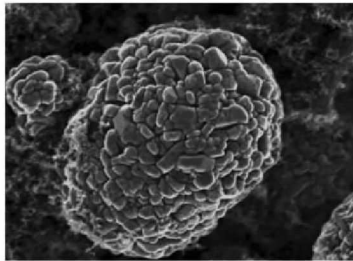
[FIG. 2]



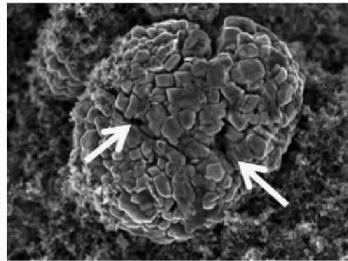
[FIG. 3]



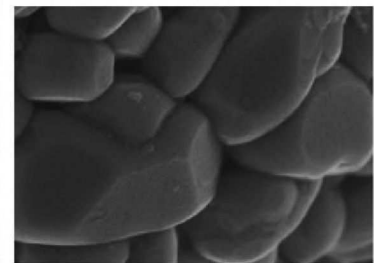
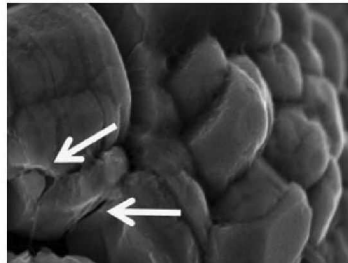
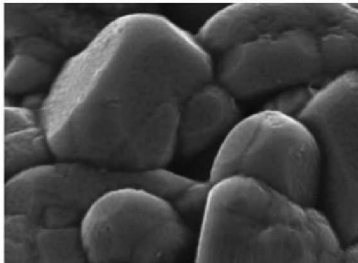
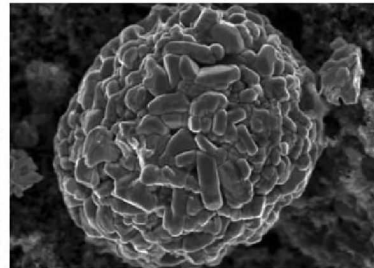
**Positive
Elektrode vor
dem Laden
und Entladen**



**[FIG. 4]
Nr. 11 nach dem
Laden und
Entladen**



**Nr. 13 nach dem
Laden und
Entladen**



[FIG. 5]

