



(10) **DE 10 2015 225 697 A1** 2017.01.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 225 697.9**

(22) Anmeldetag: **17.12.2015**

(43) Offenlegungstag: **19.01.2017**

(51) Int Cl.: **H01M 10/0569** (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

10-2015-0101093 16.07.2015 KR

(71) Anmelder:

**Hyundai Motor Company, Seoul, KR; Ulsan
National Institute of Science and Technology,
Ulsan, Ulju-gun, KR**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

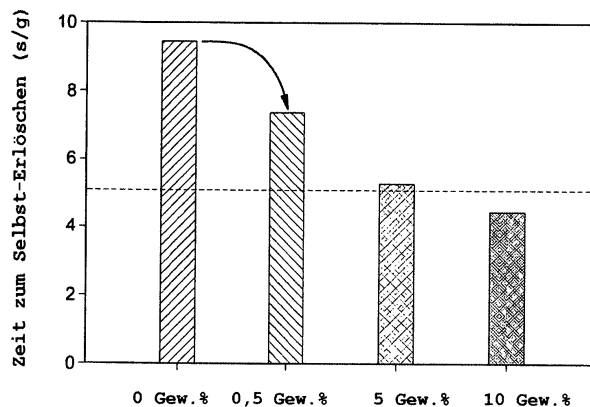
(72) Erfinder:

**Shin, Kyo Min, Gunpo-si, Gyeonggi-do, KR; Lee,
Sang Heon, Yongin-si, Gyeonggi-do, KR; Koh,
Ki Seok, Suwon-si, Gyeonggi-do, KR; Choi, Nam
Soon, Ulsan, Ulju-gun, KR; Hong, Sung You,
Ulsan, Ulju-gun, KR; Song, Young Min, Ulsan,
Ulju-gun, KR; Shin, Dong Seon, Ulsan, Ulju-gun,
KR; Kim, Choon Ki, Ulsan, Ulju-gun, KR**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien und
wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die diesen einschließt**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Offenbarung stellt einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien und eine wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die diesen einschließt, bereit. Der flammresistente Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien kann die Flüchtigkeit eines organischen Lösungsmittels verringern und die Entflammbarkeit inhibieren, um die Stabilität einer Batterie zu verbessern, wenn ein flammresistentes Lösungsmittel, das eine fluoridierte Phosphorverbindung auf Phosphazenenbasis und eine Verbindung auf Phosphitbasis zum Bilden von Schutzfilmen auf Oberflächen von negativen und positiven Elektroden enthält, mit einem Lithiumsalz und einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis gemischt wird, und weist somit eine gute Lebensdauer-Charakteristika und hohe Batterielade-/entladeeffizienz selbst unter Umgebungen hoher Temperatur und hoher Spannung auf, und besitzt auch verbesserte Batterieleistung, da die Elektrodengrenzfläche stabilisiert wird, um Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zu inhibieren.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien und eine wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die diesen einschließt.

HINTERGRUND

[0002] Die Aussagen in diesem Abschnitt liefern lediglich Hintergrundinformationen in Bezug auf die vorliegende Offenbarung und müssen keinen Stand der Technik bilden.

[0003] In wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien werden Materialien, die die Insertion und Desorption von Lithiumionen ermöglichen, als Materialien für negative und positive Elektroden eingesetzt. In diesem Fall werden wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt, indem ein organischer Elektrolyt oder ein Polymerelektrolyt zwischen die negative Elektrode und die positive Elektrode eingebracht wird, wobei Lithiumionen zwischen der negativen Elektrode und der positiven Elektrode beweglich sind. Weiterhin tritt in den negativen und positiven Elektroden eine Redoxreaktion durch die Insertion und Desorption von Lithiumionen auf, und so kann in den wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien elektrische Energie gespeichert werden. Im Fall solcher wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien soll die Kapazität der Materialien für die positiven und negativen Elektroden, die in den Batterien eingesetzt werden, hoch sein, oder die Batterie-Betriebsspannung soll verbessert werden, um die Energiedichte zu verbessern. Unter diesen Verfahren wurde die Forschung und Entwicklung zu Hochspannungs-Positivelektrodenmaterialien, die eine ähnliche Kapazität wie herkömmliche Positivelektrodenmaterialien aber eine höhere Betriebsspannung aufweisen, intensiv durchgeführt.

[0004] Materialien, in denen in Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4) mit Spinellstruktur etwas Mn durch andere Übergangsmetallelemente ausgetauscht wurde, können stark zur Verbesserung der Energiedichte einer Batterie beitragen, da die Batterie bei einer hohen Spannung von 5 V betrieben wird. Unter diesen wird die intensivste Forschung mit $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ durchgeführt, worin Mn teilweise durch Ni ausgetauscht ist, da ein solches Lithiummanganoxid die Vorteile aufweist, dass es bei einer hohen Spannung von etwa 5 V geladen und entladen werden kann, und eine hohe reversible Kapazität besitzt. Hochspannungs-Manganoxide vom Spinelltyp haben eine mittlere Entladungsspannung von 4,7 V, was sehr hoch ist, und können als Material für negative Elektroden mit hoher Kapazität und guter Sicherheit zusätzlich zu Kohlenstoff eingesetzt werden, wodurch eine hohe Energiedichte, gute Sicherheit und verringerte Kosten realisiert werden. Dementsprechend ist $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) ein Schlüsselmateriale für die Entwicklung von Lithiumionenbatterien mittlerer und hoher Kapazität, die als Energiequelle für Fahrzeuge der nächsten Generation eingesetzt werden. Wenn allerdings ein Elektrolyt in einer Umgebung mit hoher Spannung eingesetzt wird, in der die Batterie bis zu einer Spannung von 5 V geladen wird, so kann der Elektrolyt oxidativ zersetzt werden, um eine Widerstands-Schicht auf der Oberfläche der positiven Elektrode zu bilden. Daher kann die Batterieleistung aufgrund der Zersetzung des Elektrolyten verschlechtert sein.

[0005] Somit kann die Entwicklung von Elektrolytmaterialien mit guter Fähigkeit, der Hochspannungsumgebung zu widerstehen, ein Schlüsselfaktor für die erfolgreiche Entwicklung von Materialien für Hochspannungs-Positivelektroden sein. In den letzten Jahren stellt die Sicherheit der Batterien ebenfalls eine Priorität in Gebieten dar, die Energiequellen mit hoher Kapazität erfordern, einschließlich Elektrofahrzeuge (electric vehicles, EVs), Hybrid-elektrische Fahrzeuge (HEVs) und Plug-in-Hybrid-elektrische Fahrzeuge (PHEVs).

[0006] Indessen soll die Kapazität eines Materials für in den Batterien eingesetzte positive und negative Elektroden hoch sein, oder die Batteriebetriebsspannung soll erhöht werden, um die Energiedichte einer wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterie zu verbessern. Allerdings wird ein Elektrolyt bei hoher Spannung von 4, 3 V oder mehr oxidativ zersetzt, um einen instabilen Film mit inhomogener Zusammensetzung auf der Oberfläche der positiven Elektrode zu bilden. Kontinuierliche oxidative Zersetzung des Elektrolyten wird induziert, weil der gebildete Film in den Lade/Entladezyklen nicht stabil aufrechterhalten wird. Eine solche kontinuierliche Zersetzungsreaktion führt zu den Problemen, dass eine dicke Widerstandsschicht auf der Oberfläche der positiven Elektrode gebildet werden kann, und Lithiumionen und Elektronen, die beide zur reversiblen Kapazität beitragen, verbraucht werden können, was zu einer Verringerung der Kapazität der positiven Elektrode führt.

[0007] Wenn außerdem die Elution von Mangan und Nickel aus dem LNMO durch HF induziert wird, der durch Hydrolyse des LiPF_6 -Salzes im Elektrolyten gebildet wird, so kann Positivelektroden-Aktivmaterial verloren gehen, und es kann eine Verringerung der Kapazität bewirkt werden. In diesem Fall können sich die eluierten

Mangan- und Nickelionen zur Oberfläche der negativen Elektrode bewegen, die als Gegenelektrode fungiert, um in der negativen Elektrode aus Graphit insertierte Lithiumionen zu desorbieren, was zu einer verringerten Zellkapazität führt.

[0008] Da organische Lösungsmittel auf Carbonatbasis einen niedrigen Flammpunkt und hohe Flüchtigkeit aufweisen, kann unter Bedingungen fehlerhaften Gebrauchs der Batterie mit ansteigender Temperatur leicht eine Entflammungsreaktion stattfinden. Dementsprechend können die organischen Lösungsmittel als Brennmaterial bei der Verbrennung des Elektrodenmaterials fungieren. Eine solche Verbrennungsreaktion des Elektrolyten mit dem Elektrodenmaterial erhöht die Batterietemperatur stark, was zu thermischem Versagen (thermal runaway) führt. Als Elektrolyt wurde eine ionische Flüssigkeit eingesetzt, um eine solche Verbrennungsreaktion zu verhindern, oder es wurde ein Flammhemmmittel eingesetzt, um Flammresistenz zu verleihen. Da weiterhin die ionische Flüssigkeit nicht selbst-auslöschbar ist, muss die ionische Flüssigkeit mit dem Elektrolyten als Co-Lösungsmittel in einer im Wesentlichen gleichen Menge (30 Vol. % oder mehr) gemischt werden, um den Elektrolyten Flammresistenz zu verleihen. Allerdings kann die Viskosität des Elektrolyten ansteigen, wenn eine große Menge der ionischen Flüssigkeit und des Flammhemmmittels eingesetzt werden. In diesem Fall kann der Elektrolyt als Faktor fungieren, der die Beweglichkeit der Ionen hemmt, was die Leistungsfähigkeit (Fähigkeit zu hoher Entladungsrate) der Zellen verschlechtert.

[0009] Als Technik zur Verbesserung der Energiedichte herkömmlicher Sekundärbatterien, in denen Hochspannungs-Positivelektroden vom Spinelltyp eingesetzt werden, offenbart die koreanische ungeprüfte Patentoffenlegung Nr. 2014-0066096 eine Technik zum Bilden eines Schutzfilms auf der Oberfläche einer positiven Elektrode auf Boratbasis, und die japanische ungeprüfte Patentoffenlegung Nr. 2009-176534 offenbart eine Technik, in der eine Verbindung auf Bor- oder Phosphorbasis eingesetzt wird, um einen Schutzfilm für positive/negative Elektroden zu bilden, um die Zersetzung von Lithiumsalzen während Entladungszyklen bei hoher Temperatur zu inhibieren.

[0010] Allerdings fungiert bei diesen Techniken die Verbindung auf Bor- oder Phosphorbasis lediglich als Additiv zum Schutz eines positiven/negativen Elektrodenfilms, und daher keinen Einfluss auf die Verbesserung der Sicherheit und der Leistung einer Sekundärbatterie.

[0011] Da, wie oben beschrieben, die meisten organischen Lösungsmittel, die in organischen Elektrolyten kommerzieller Lithiumionenbatterien eingesetzt werden, hoch flüchtig und entflammbar sind, können aufgrund von Phänomenen des thermischen Versagens Probleme wie eine Explosion der Batterie, Verbrennung, etc. auftreten.

ZUSAMMENFASSUNG

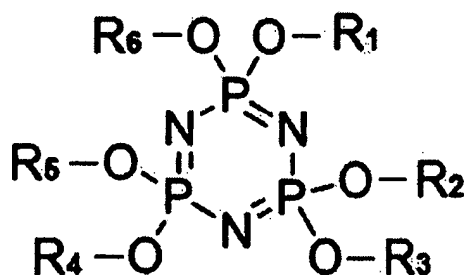
[0012] In einer Ausführungsform liefert die vorliegende Offenbarung einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien, der die Flüchtigkeit eines organischen Lösungsmittels reduzieren kann, und die Entflammbarkeit inhibieren kann, um die Stabilität der Batterie zu verbessern, wenn ein flammhemmendes Lösungsmittel, das eine fluoriierte Phosphorverbindung auf Phosphazenenbasis und eine Verbindung auf Phosphitbasis zum Bilden von Schutzfilmen auf den Oberflächen der negativen und positiven Elektroden einschließt, mit einem Lithiumsalz und einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis gemischt wird, und weist somit gute Lebensdauer-Charakteristika und hohe Batterielade-/entladeeffizienz selbst unter Umgebungen mit hoher Temperatur und hoher Spannung auf, und weist auch verbesserte Batterieleistung auf, da die Elektrodengrenzfläche stabilisiert wird, um Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zu inhibieren. Daher wurde die vorliegende Offenbarung auf Basis dieser Befunde abgeschlossen.

[0013] Somit liefert die vorliegende Offenbarung einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien, der verbesserte elektrochemische Leistung aufweist, da der flammresistente Elektrolyt gute Lebensdauer-Charakteristika und hohe Batterielade-/entladeeffizienz selbst unter Umgebungen hoher Temperatur und hoher Spannung aufweist.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform liefert die vorliegende Offenbarung eine wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die den flammhemmenden Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien einschließt und die eine verbesserte Batterieleistung aufweist, da die Oberfläche der Elektrode stabilisiert ist, um Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zu inhibieren.

[0015] Unter weiteren Gesichtspunkten liefert die vorliegende Offenbarung einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien, der ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel auf Carbonatbasis

und ein flammresistentes Lösungsmittel einschließt, das eine Phosphorverbindung der folgenden Formel und eine Verbindung auf Phosphitbasis einschließt.



worin R1 bis R6 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus CH_2CF_3 , CH_2CHF_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ausgewählt sind.

[0016] Unter einem weiteren Gesichtspunkt liefert die vorliegende Offenbarung eine wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die den flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien einschließt.

[0017] Weitere Anwendungsbereiche werden aus der hier gelieferten Beschreibung ersichtlich. Es versteht sich, dass die Beschreibung und spezielle Beispiele lediglich dem Zweck der Illustration dienen sollen, und den Bereich der vorliegenden Offenbarung nicht beschränken sollen.

ZEICHNUNGEN

[0018] Zum besseren Verständnis der Offenbarung werden nun verschiedene Formen davon beschrieben, die mit Hilfe von Beispielen angegeben sind, wobei auf die begleitenden Zeichnungen Bezug genommen wird:

[0019] Fig. 1 ist ein Graph, der die Ergebnisse der Evaluation der Flammresistenz des in Beispiel 1 der vorliegenden Offenbarung hergestellten flammresistenten Elektrolyten illustriert;

[0020] Fig. 2 ist ein Graph, der die Ergebnisse der Evaluation der thermischen Stabilität des in Beispiel 1 der vorliegenden Offenbarung hergestellten flammresistenten Elektrolyten illustriert;

[0021] Fig. 3A ist ein Graph, der die Coulomb-Lade-/Entlade-Charakteristika von wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien illustriert, die unter Einsatz der in Beispiel 1 und Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 der vorliegenden Offenbarung hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden;

[0022] Fig. 3B ist ein Graph, der die anfängliche Coulomb-Effizienz der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien illustriert, die unter Einsatz der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 der vorliegenden Offenbarung hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden;

[0023] Fig. 4 ist ein Graph, der die Ergebnisse illustriert, die durch Messung der Impedanz der Positivelektroden-Halbzellen nach Coulomb-Laden/-Entladen der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien, die unter Einsatz der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 der vorliegenden Offenbarung hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden, erhalten wurden; und

[0024] Fig. 5 ist ein Graph, der die Raumtemperatur-Lebensdauercharakteristika von Graphit/LNMO-Vollzellen für die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien illustriert, die unter Einsatz der in den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1, 4, 5 und 6 der vorliegenden Offenbarung hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden.

[0025] Es versteht sich, dass die beigefügten Zeichnungen nicht notwendigerweise maßstabsgetreu sind und eine etwas vereinfachte Darstellung verschiedener bevorzugter Merkmale liefern, die für die Grundprinzipien der Offenbarung illustrativ sind. Die speziellen Design-Merkmale der vorliegenden Offenbarung, wie hier offenbart, einschließlich beispielsweise spezieller Abmessungen, Ausrichtungen, Orte und Formen, werden teilweise durch die spezielle beabsichtigte Verwendung und die Umgebung des Einsatzes bestimmt.

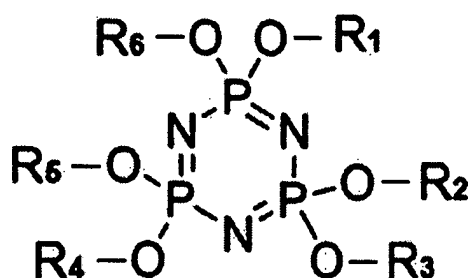
[0026] Die hier beschriebenen Zeichnungen dienen lediglich dem Zweck der Illustration und sollen den Bereich der vorliegenden Offenbarung nicht in irgendeiner Weise beschränken.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0027] Die folgende Beschreibung ist lediglich beispielhafter Natur und soll die vorliegende Offenbarung, ihre Anwendung oder ihre Einsätze nicht einschränken. Es versteht sich, dass über die Zeichnungen hinweg übereinstimmende Bezugsziffern ähnliche oder entsprechende Teile oder Merkmale anzeigen.

[0028] Die vorliegende Offenbarung liefert einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien, der ein Lithiumsalz, ein Lösungsmittel auf Carbonatbasis, ein flammresistentes Lösungsmittel, das eine Phosphorverbindung der folgenden Formel 1 einschließt, sowie eine Verbindung auf Phosphitbasis einschließt:

[Formel 1]



worin R1 bis R6 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus CH_2CF_3 , CH_2CHF_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ausgewählt sind.

[0029] Speziell kann die Phosphorverbindung der Formel 1 dazu dienen, eine Verbrennungsreaktion organischer Substanzen zu beenden, da Fluor (F) wirksam mit aktiven Radikalen ($\text{H}\cdot$ oder $\text{C}\cdot$) reagieren kann, die durch Pyrolyse organischer Substanzen gebildet werden, zusammen mit Phosphor (P). Weiterhin kann das F-Element in der Struktur der Verbindung dazu dienen, die Hochspannungsstabilität der Verbindung zu verbessern, da das F-Element die Tendenz zur oxidativen Zersetzung bei hoher Spannung reduzieren kann.

[0030] Gemäß einer Form der vorliegenden Offenbarung kann der flammresistente Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien die Charakteristika einer minimierten oxidativen Zersetzungsreaktion eines Flüssigelektrolyten bei hoher Spannung, einer verbesserten elektrochemischen Leistungsfähigkeit einer Hochspannungs-Positivelektrode durch Bildung eines stabilen Films (d. h., einer Festkörper-Elektrolyt-Grenzflächen-(solid electrolyt interphase, SEI)-Schicht) auf der Oberfläche der positiven Elektrode aufweisen, und gleichzeitig dem Elektrolyten Flammresistenz verleihen. Das bedeutet, dass durch die Verbesserung der Sicherheit, Hochspannungs-Charakteristika und Lebensdauer-Charakteristika von Batterien, in denen eine LN-MO-Hochspannungs-Positivelektrode der 5 V-Klasse eingesetzt wird, eine gute elektrochemische Leistung erreicht werden kann, indem ein flammresistentes Lösungsmittel zugemischt wird, das die Phosphorverbindung (d. h., ein Flammhemmmittel), und die Verbindung auf Phosphitbasis (d. h., einen Filmbildner für die positive Elektrode) einschließt.

[0031] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann das hier eingesetzte Lithiumsalz mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{CyF}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (worin x und y ganze Zahlen sind), LiCl und LiI einschließen.

[0032] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung dient das Lösungsmittel auf Carbonatbasis dazu, Lithiumionen von der positiven Elektrode zur negativen Elektrode oder von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode in der Zelle während eines Lade-/Entladezykluses zu übertragen. In diesem Fall kann das dabei eingesetzte Lösungsmittel auf Carbonatbasis mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat einschließen.

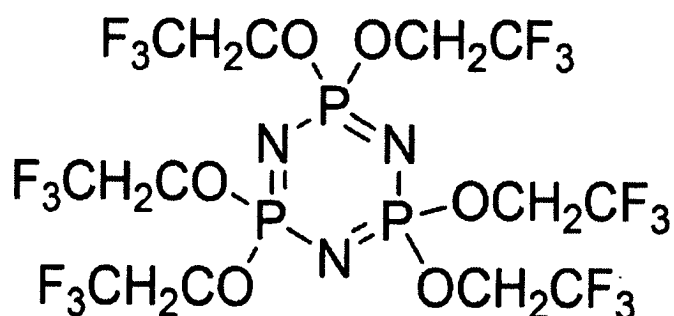
[0033] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann das flammresistente Lösungsmittel eine Phosphorverbindung der folgenden Formel 1 und eine Verbindung auf Phosphitbasis ein-

schließen. Die Phosphorverbindung weist als fluoriierte Verbindung auf Phosphazenenbasis eine gute Flammresistenz auf, was es ermöglicht, eine Flammhemmung des Elektrolyten zu verwirklichen, und dient dazu, die Fähigkeit zu hohen Raten zu verbessern und die Zersetzung des Elektrolyten in der negativen Elektrode zu inhibieren. Weiterhin kann die Verbindung auf Phosphitbasis dazu eingesetzt werden, die oxidative Zersetzung des Flüssigelektrolyten bei hoher Spannung zu inhibieren und gleichzeitig die elektrochemische Leistung von Batterien, wie Sicherheit, hohe Spannung und Lebensdauer-Charakteristika zu verbessern, indem stabile Filme (d. h., Schutzschichten) auf den Oberflächen der negativen und positiven Elektrode gebildet werden.

[0034] Ein solches flammresistentes Lösungsmittel kann 5 bis 20 Gew.% der Phosphorverbindung und 0,1 bis 2 Gew.% der Verbindung auf Phosphitbasis einschließen. Wenn speziell der Gehalt der Phosphorverbindung niedriger als 5 Gew.% ist, so kann die Flammresistenz verschlechtert sein. Wenn andererseits der Gehalt der Phosphorverbindung größer als 20 Gew.% ist, so kann aufgrund des Anstiegs der Viskosität die Leistung der Zelle verschlechtert sein.

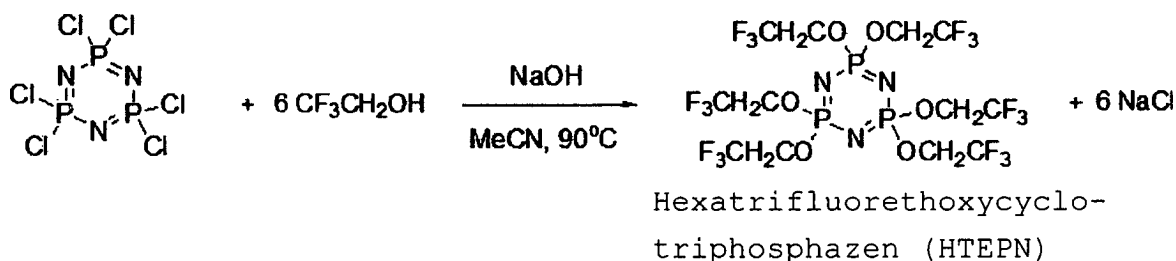
[0035] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Offenbarung kann Hexakis(2,2,2-trifluorethoxy) cyclotriphosphazen (HTEPN) der folgenden Formel 2 als Phosphorverbindung eingesetzt werden.

[Formel 2]



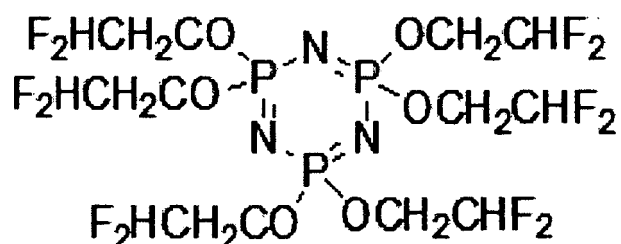
[0036] Speziell kann HTEPN durch das folgende Schema 1 hergestellt werden. Die Synthese einer teilweise fluoriierten Verbindung auf Phosphazenenbasis ist im folgenden Schema 1 gezeigt. HTEPN hat die Eigenschaft, dass es einen hohen Gehalt an Elementen (F oder P), die in der Lage sind, eine Verbrennungsreaktion zu beenden, in einem Molekül aufweist.

[Schema 1]

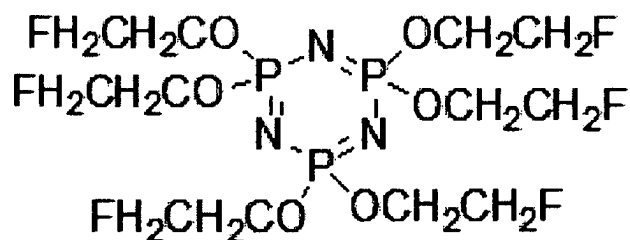


[0037] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann eine Phosphorverbindung, die durch eine beliebige der folgenden Formeln 3 bis 7 dargestellt ist, als Phosphorverbindung eingesetzt werden.

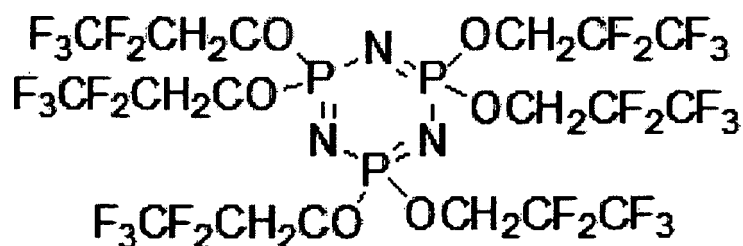
[Formel 3]



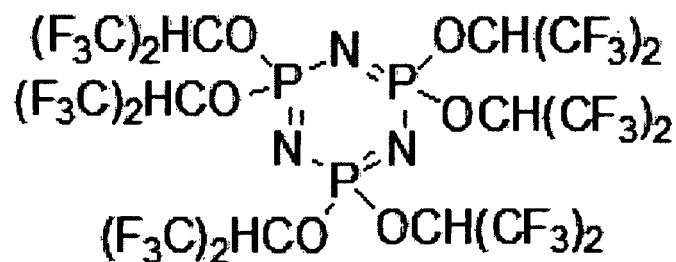
[Formel 4]



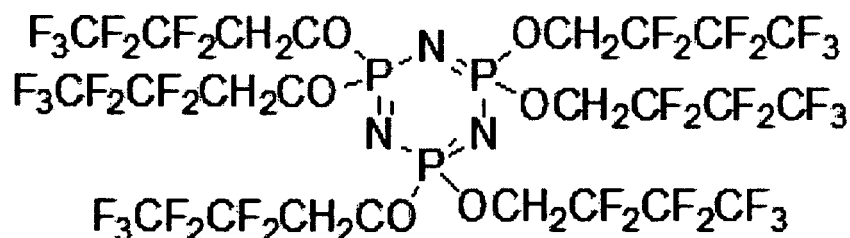
[Formel 5]



[Formel 6]

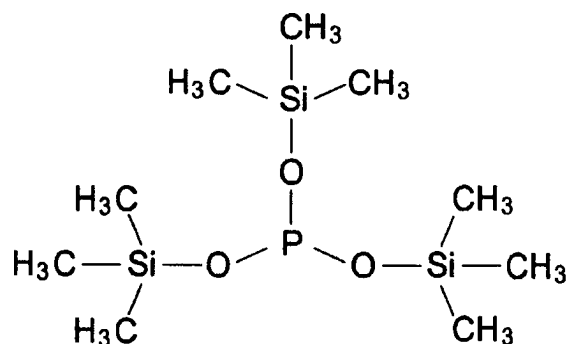


[Formel 7]



[0038] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann Tris(trimethylsilyl)phosphit (TMSP) als Verbindung auf Phosphitbasis eingesetzt werden. TMSP hat eine Struktur, die durch die folgende Formel 8 dargestellt wird.

[Formel 8]



[0039] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann der flammresistente Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien 15 bis 25 Gew.% des Lithiumsalzes, 65 bis 84 Gew.% des Lösungsmittels auf Carbonatbasis sowie 1 bis 10 Gew.% des flammresistenten Lösungsmittels einschließen. Wenn speziell der Gehalt des flammresistenten Lösungsmittels weniger als 1 Gew.% beträgt, ist es nicht möglich, einen Flammhemmeffekt zu erwarten. Wenn andererseits der Gehalt des flammresistenten Lösungsmittels mehr als 10 Gew.% beträgt, so kann die Zelleistung aufgrund von Nebenreaktionen und Viskositätsanstieg verschlechtert sein.

[0040] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung kann der flammresistente Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien weiterhin 1 bis 5 Gew.% eines Filmbildners auf Basis von 100 Gew.% des flammresistenten Elektrolyten einschließen. Wenn speziell der Gehalt des Filmbildners weniger als 1 Gew.% beträgt, so kann die Zelleistung verschlechtert sein. Wenn andererseits der Gehalt des Filmbildners mehr als 5 Gew.% ist, so kann eine Nebenreaktion mit dem Elektrolyten an der Grenzfläche der Elektrode auftreten. Der Filmbildner kann ein Filmbildner für die negative Elektrode sein. Es können Fluorethylencarbonat (FEC), Vinylcarbonat (VC) oder eine Mischung daraus als ein solcher Filmbildner eingesetzt werden.

[0041] Weiterhin liefert die vorliegenden Offenbarung eine wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die den flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien einschließt.

[0042] Somit kann der flammresistente Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung die Flüchtigkeit eines organischen Lösungsmittels reduzieren und die Entflammbarkeit inhibieren, um die Batteriestabilität zu verbessern (um Flammresistenz zu verleihen), wenn ein flammresistentes Lösungsmittel, das eine fluoridierte Phosphorverbindung auf Phosphazenenbasis und eine Verbindung auf Phosphitbasis zum Bilden von Schutzfilmen auf den Oberflächen von negativen und positiven Elektroden einschließt, mit einem Lithiumsalz und einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis gemischt wird, und so dass er folglich eine gute Lebensdauer-Charakteristik und hohe Lade-/Entladeeffizienz der Batterie selbst unter Bedingungen hoher Temperatur und hoher Spannung aufweist, wodurch die elektrochemische Leistung verbessert wird.

[0043] Weiterhin kann die Grenzfläche einer Elektrode stabilisiert werden, indem eine Oberfläche einer positiven oder negativen Elektrode stabil geschützt wird, sowie dem Elektrolyten Flammresistenz verliehen wird, wodurch die Nebenreaktion mit dem Elektrolyten inhibiert und die Batterieleistung (Batteriekapazität und Lebensdauer-Charakteristika) verbessert wird.

[0044] Im Folgenden werden ein oder mehrere Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung im Detail unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben. Allerdings sollen diese Beispiele nicht den Zweck und den Bereich der einen oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung beschränken.

[0045] Die folgenden Beispiele illustrieren die Offenbarung und sollen diese nicht beschränken.

Beispiel 1

Herstellung einer HTEPN-Verbindung

[0046] Ein Phosphonitrilchlorid-Trimer (4 g, 11,505 mmol, 1 Äq.), 2,2,2-Trifluorethanol (8 g, 79,968 mmol, 7 Äq.) und Natriumhydroxid (4,6 g, 115,0 mmol, 10 Äq.) wurden mit Acetonitril (350 ml) gemischt und die resultierende Mischung wurde bei 90°C 24 Stunden lang unter Rückfluss umgesetzt. Das resultierende feste Pulver wurde abfiltriert, in Diethylether (70 ml) erneut aufgelöst, mit 1 M NaOH-Lösung (50 ml) und Kochsalzlösung (50 ml) gewaschen, und dann getrocknet, um HTEPN in Form eines Pulvers zu erhalten.

(2) Herstellung des flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien

[0047] 5,5 Gew.% eines flammresistenten Lösungsmittels (das 5 Gew.% HTEPN, das durch das Verfahren hergestellt wurde, und 0,5 Gew.% TMSP enthält), 18 Gew.% LiPF_6 (1 M) und 76,5 Gew.% eines gemischten Lösungsmittels, das Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat (in einem Volumenverhältnis von 30:40:30) enthält, wurden gemischt, um einen flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien herzustellen.

Beispiel 2

[0048] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, dass weiterhin 5 Gew.% FEC zugegeben wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0049] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, dass anstatt des flammresistenten Lösungsmittels nur ein Lithiumsalz (LiPF_6) und ein gemischtes Lösungsmittel, das Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Dimethylcarbonat (in einem Volumenverhältnis von 30:40:30) enthält, gemischt wurden.

Vergleichsbeispiel 2

[0050] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiels 1 hergestellt, außer, dass anstelle des flammresistenten Lösungsmittels Trimethylphosphat (TMP) zugemischt wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0051] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, dass anstelle des flammresistenten Lösungsmittels Dimethylmethyolphosphonat (DMMP) zugemischt wurde.

Vergleichsbeispiel 4

[0052] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, dass anstelle des flammresistenten Lösungsmittels TMSP alleine zugemischt wurde.

Vergleichsbeispiel 5

[0053] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, dass anstelle des flammresistenten Lösungsmittels HTEPN alleine zugemischt wurde.

Vergleichsbeispiel 6

[0054] Ein flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, dass anstelle des flammresistenten Lösungsmittels VC zugemischt wurde.

Testbeispiel 1

[0055] Ein Flammresistenztest wurde mit dem in Beispiel 1 eingesetzten flammresistenten Elektrolyt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 aufgelistet und in **Fig. 1** gezeigt. Speziell wurde HTEPN im flammresistenten Lösungsmittel von Beispiel 1 in Mengen von 0, 0,5, 5 und 10 Gew.% zugegeben, und der Flammresistenztest wurde dann mit dem flammresistenten Elektrolyten durchgeführt.

Tabelle 1

Zeit zum Selbst-Erlöschen (Sek./g)		
0 Gew.% HTEPN	9,48	Sek./g
0,5 Gew.% HTEPN	7,37	Sek./g
5 Gew.% HTEPN	5,31	Sek./g
10 Gew.% HTEPN	4,48	Sek./g

[0056] Auf Basis der in Tabelle 1 aufgelisteten und in **Fig. 1** gezeigten Ergebnisse war der Elektrolyt entflammbar, wenn HTEPN in einer Menge von 0 und 0,5 Gew.% zugegeben wurde, da der Elektrolyt eine Selbst-Auslöschungszeit von 5 Sekunden oder mehr aufwies, und wenn HTEPN in Mengen von 5 und 10 Gew.% zugegeben wurde, war der Elektrolyt flammresistent, da die Elektrolyten eine Selbst-Auslöschungszeit von 5,31 Sekunden bzw. 4,48 Sekunden aufwiesen und dadurch eine Flammhemmwirkung des Elektrolyten verwirklichten. In diesem Fall zeigten die Ergebnisse, dass die Flammresistenz-Wirkung durch einen Anstieg des Gehalts von Elementen (F oder P) in einem Molekül, die eine Verbrennungsreaktion beenden können, bewirkt wurde.

[0057] **Fig. 1** ist ein Graph, der die Ergebnisse der Bewertung des Flammresistenztests des in Beispiel 1 hergestellten flammresistenten Elektrolyten illustriert.

Testbeispiel 2

[0058] Ein thermischer Stabilitätstest (d. h., ein Differentialrasterkalorimetrie-(DSC)-Test) wurde mit dem in Beispiel 1 eingesetzten flammresistenten Elektrolyten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgelistet und in **Fig. 2** gezeigt. Speziell wurde im flammresistenten Lösungsmittel von Beispiel 1 HTEPN in Mengen von 0, 0,5, 5 und 10 Gew.% zugegeben, und dann wurde mit dem flammresistenten Elektrolyten ein thermischer Stabilitätstest durchgeführt.

Tabelle 2

Probe	Anfangstemperatur	ΔH
0 Gew.% HTEPN	226,6 w	499,5 J/g
0,5 Gew.% HTEPN	239,7 by	565,0 J/g
5 Gew.% HTEPN	268,0 w	138,0 J/g
10 Gew.% HTEPN	286,1 y	203,4 J/g

[0059] Auf Basis der in Tabelle 2 aufgelisteten Ergebnisse ist ersichtlich, dass die Anfangstemperatur anstieg und der Wärme-Wert um 50% oder mehr abnahm, wenn die Menge des zugegebenen HTEPN 5 bzw. 10 Gew.% betrug, im Vergleich zu den Mengen des zugegebenen HTEPN von 0 und 0,5 Gew.%, was anzeigt, dass der flammresistente Elektrolyt bei Zugabemengen von HTEPN von 5 und 10 Gew.% eine überlegene Flammresistenz aufwies, im Vergleich zu Zugabemengen von HTEPN von 0 und 0,5 Gew.%.

[0060] **Fig. 2** ist ein Graph, der die Bewertungsergebnisse der thermischen Stabilität des in Beispiel 1 hergestellten flammresistenten Elektrolyten illustriert. Wie in **Fig. 2** gezeigt, ist ersichtlich, dass das Auftreten von exothermen Peaks verzögert wurde, wenn die Mengen des zugegebenen HTEPN 5 und 10 Gew.% betrugen, im Vergleich zu den zugegebenen Mengen von HTEPN von 0 und 0,5 Gew.%.

[0061] Aus diesen Befunden ist ersichtlich, dass der Flammresistenzeffekt wie auch in Testbeispiel 1 aufgrund des Anstiegs des Gehalts von Elementen (F oder P) in einem Molekül, die in der Lage sind, eine Verbrennungsreaktion zu beenden, verbessert wurde.

Testbeispiel 3

[0062] Wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien wurden unter Einsatz der in den Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 6 hergestellten flammresistenten Elektrolyten hergestellt wie folgt.

[0063] Speziell wurde Poly(vinylidenfluorid) (PVdF), das als Bindemittel für die positive Elektrode eingesetzt wurde, vollständig in N-Methylpyrrolidon aufgelöst, und es wurde ein leitfähiges Material, Super P-Kohlenstoff, und ein Positivelektroden-Aktivmaterial, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dann mit der resultierenden Bindemittellösung gemischt. In diesem Fall wurden das Positivelektroden-Aktivmaterial, das leitfähige Material und das Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 90:5:5 gemischt. Als nächstes wurde eine Aufschlämmungs-Lösung, in der jene Komponenten vollständig gemischt waren, auf Aluminiumfolie aufgetragen und getrocknet, und es wurde unter Verwendung einer Walzenpresse ein Laminierprozess durchgeführt. Dabei wurde der Laminierprozess durchgeführt, um die Bindekraft zwischen dem Aktivmaterial, dem leitfähigen Material und dem Bindemittel zu verbessern und diese Komponenten wirksam mit einem Stromkollektor zu verbinden. Als der Kompressionsprozess beendet war, wurden Bögen von positiven Elektroden mit geeigneter Größe durch ein Schneideverfahren hergestellt und bei 110°C über 25 Stunden oder länger in einem Vakuumofen getrocknet, um positive

Elektroden herzustellen. Danach wurden unter Verwendung eines herkömmlichen Verfahrens aus den resultierenden positiven Elektroden Knopfzellen hergestellt. Auf Kupferfolie laminiertes metallisches Lithium wurde als negative Elektrode eingesetzt, und alle in Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 7 hergestellten flammresistenten Elektrolyten wurden als Elektrolyte eingesetzt, und eine Polyethylen-Separatorfolie wurde als Separatorfolie eingesetzt. Alle Elektroden wurden in einem Trockenraum hergestellt, und die Batterien wurden in einem Handschuhkasten hergestellt, der unter Argonatmosphäre gehalten wurde. Die hergestellten Zellen wurden bei einer Stromdichte von 0,5 C in einem Spannungsbereich von 3,5 bis 5,0 V wiederholt geladen und entladen.

[0064] Coulomb-Lade-/Entlade-Charakteristika der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien, die unter Verwendung der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 hergestellten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden, wurden durch ein Formationsverfahren evaluiert. Die Ergebnisse sind in den **Fig. 3A** und **Fig. 3B** gezeigt.

[0065] **Fig. 3A** ist ein Graph, der die Coulomb-Lade-/Entlade-Charakteristika der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien, die unter Einsatz der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden, illustriert. Wie in **Fig. 3** gezeigt, ist ersichtlich, dass die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien aus Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 Kapazitäten von 125, 124 bzw. 132 mAh/g aufwiesen, und dass die wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie im Fall von Beispiel 1 eine relativ hohe Kapazität von 138 mAh/g aufwies, was anzeigt, dass die Lade-/Entlade-Charakteristika verbessert worden sind.

[0066] **Fig. 3B** ist ein Graph, der die anfängliche Coulomb-Effizienz der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien, die unter Einsatz der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden, wie durch ein Formationsverfahren gemessen, illustriert. Wie in **Fig. 3B** gezeigt, ist ersichtlich, dass die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien in Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 anfängliche Coulomb-Effizienzen von etwa 88, 84 bzw. 87 aufwiesen. In diesem Fall wurde gezeigt, dass im Fall der Vergleichsbeispiele 1 und 2, in denen die flammresistenten Elektrolyten die TMP- bzw. DMMP-Verbindungen enthielten, die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien anfängliche Coulomb-Effizienzen ähnlich oder niedriger als die des Vergleichsbeispiels 3 aufwiesen, in dem ein Referenzelektrolyt eingesetzt wurde.

[0067] Andererseits wurde gezeigt, dass die anfängliche Coulomb-Effizienz der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterie im Fall von Beispiel 1 zu etwa 94 verbessert wird. Daher wurde gezeigt, dass die wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie eine höhere anfängliche Coulomb-Effizienz im Vergleich zu den wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien von Vergleichsbeispiel 3, in der der herkömmliche Referenzelektrolyt eingesetzt wurde, und Vergleichsbeispiele 1 und 2, in denen flammresistente Elektrolyten eingesetzt wurden, die die TMP- bzw. DMMP-Verbindungen mit Flammresistenz enthielten, aufwies. Als Ergebnis war ersichtlich, dass die Flammresistenz des Elektrolyten verbessert wurde, und die Kapazität und die anfängliche Leistung der Sekundärbatterie verbessert wurde.

Testbeispiel 4

[0068] Die Impedanz von positiven Elektroden-Halbzellen nach Coulomb-Laden/-Entladen der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien, die unter Verwendung der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 hergestellten flammresistenten Elektrolyten hergestellt wurden, wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 4** gezeigt.

[0069] **Fig. 4** ist ein Graph, der die Ergebnisse illustriert, die durch Messen der Impedanz von positiven Elektroden-Halbzellen nach Coulomb-Laden/-Entladen der wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien erhalten wurde, die unter Verwendung der in Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden. Wie in **Fig. 4** gezeigt, ist ersichtlich, dass die Batteriekapazität reduziert war, da die Übertragung von Lithiumionen aufgrund des hohen Grenzflächenwiderstands im Fall von Vergleichsbeispielen 1 und 2 nicht einfach erreicht wurde, wie in Testbeispiel 3 verifiziert.

[0070] Andererseits ist ersichtlich, dass im Fall von Beispiel 1, in dem der flammresistente Elektrolyt enthalten ist, der das die Phosphorverbindung und die Verbindung auf Phosphitbasis enthaltende flammresistente Lösungsmittel enthält, die wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie einen niedrigeren Grenzflächenwiderstand als die des Vergleichsbeispiels 3 aufwies, in dem der Referenzelektrolyt eingesetzt wurde, was anzeigt, dass

der auf der Oberfläche der positiven Elektrode durch Einsatz des flammresistenten Lösungsmittels gebildete Film einen niedrigeren Widerstand aufwies im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 3. Als Ergebnis ist ersichtlich, dass Lithiumionen und Elektronen einfach durch den auf der Oberfläche der positiven LNMO-Elektrode gebildeten Film übertragen wurden. Weiterhin ist ersichtlich, dass das flammresistente Lösungsmittel eine Flammresistenzfunktion zeigte, und wirksam Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten inhibierte, indem ein Film auf der Oberfläche der positiven Elektrode gebildet wurde, was zu einer Verbesserung der Batterieleistung (Batteriekapazität und Lebensdauer-Charakteristika) führt.

Testbeispiel 5

[0071] Die Raumtemperatur-Lebensdauercharakteristika von Graphit/LNMO-Vollzellen für die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien, die unter Einsatz der in den Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1, 4, 5 und 6 hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden, wurden evaluiert. Die Ergebnisse sind in **Fig. 5** gezeigt. Eine solche Evaluation wurde durchgeführt, um die Charakteristika des Elektrolyten zu bestimmen. Wenn sowohl die Lebensdauer-Charakteristika der positiven Elektroden-Halbzellen als auch die Leistung der negativen Elektroden-Halbzellen zufriedenstellend waren, kann eine Verschlechterung der Leistung der Sekundärbatterie verhindert werden.

[0072] **Fig. 5** ist ein Graph, der die Raumtemperatur-Lebensdauercharakteristika von Graphit/LNMO-Vollzellen für die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien illustriert, die unter Einsatz der in den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1, 4, 5 und 6 hergestellten flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien hergestellt wurden. Wie in **Fig. 5** gezeigt, ist ersichtlich, dass eine Grenzfläche der negativen Elektrode stabilisiert wurde, um die Entladungskapazität zu verbessern, doch wurde im Fall von Vergleichsbeispiel 4, in dem die TMSP-Verbindung alleine zugegeben wurde, die Flammresistenz verschlechtert.

[0073] Weiterhin wies die wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie im Fall von Vergleichsbeispiel 5, in dem die HTEPN-Verbindung alleine zugegeben wurde, sehr niedrige Entladungskapazitäts-Charakteristika auf, was anzeigt, dass die Affinität zwischen der HTEPN-Verbindung und der negativen Elektrode aus Graphit sehr niedrig war. Als Ergebnis war ersichtlich, dass ein Film auf der negativen Elektrode, der durch reduktive Zersetzung des Flammhemmmittels gebildet wurde, die elektrochemische Leistung der negativen Elektrode verschlechterte.

[0074] Weiterhin war ersichtlich, dass die Entladungskapazität mit einem Anstieg der Anzahl der Lade-/Entladezyklen drastisch verschlechtert wurde, oder im Fall der Vergleichsbeispiele 1 und 6, in denen das flammresistente Lösungsmittel nicht zugegeben wurde, und VC anstelle des flammresistenten Lösungsmittels zugegeben wurde, sehr niedrig war. Als Ergebnis war ersichtlich, dass die Lebensdauer der Batterie aufgrund der Verschlechterung der Batterie verkürzt war, da ein stabiler Film (SEI) auf der Oberfläche der positiven Elektrode nicht gebildet wurde.

[0075] Andererseits war ersichtlich, dass die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien im Fall von Beispiel 1, in dem die flammresistenten Elektrolyten die HTEPN-Verbindung und die TMSP-Verbindung enthielten, selbst mit zunehmender Anzahl von Lade-/Entladezyklen stabile Lebensdauer-Charakteristika zeigten, wie auch in Beispiel 2, in dem FEC zusätzlich als Filmbildner zugegeben wurde. Insbesondere war ersichtlich, dass die TMSP-Verbindung die Grenzfläche der negativen Elektrode stabilisiert, um die Lebensdauer-Charakteristika zu verbessern, und auch Flammresistenz mittels Zugabe der HTEPN-Verbindung verliehen wurde, um die Leistung der Batterie zu verbessern. Weiterhin wurde gezeigt, dass die wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien eine hohe Aufrechterhaltungsrates der Entladungskapazität aufwiesen, da durch die Zugabe von FEC als Filmbildner ein Film auf der negativen Elektrode gebildet wurde, um Nebenreaktionen zu inhibieren.

[0076] Daher können die flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien, die in den Beispielen 1 und 2 hergestellt wurden, die Flüchtigkeit eines organischen Lösungsmittels verringern und die Entflammbarkeit inhibieren, um die Stabilität einer Batterie zu verbessern (um Flammresistenz zu verleihen), wenn ein flammresistentes Lösungsmittel, das eine fluoridierte Phosphorverbindung auf Phosphazenenbasis und eine Verbindung auf Phosphitbasis zum Bilden einer Schutzschicht auf der Oberfläche der negativen und positiven Elektroden enthält, mit einem Lithiumsalz und einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis gemischt wird, und somit gute Lebensdauer-Charakteristika und hohe Batterielade-/entladeeffizienz selbst unter einer Umgebung hoher Temperatur und hoher Spannung aufweist, wodurch elektrochemische Leistung verbessert wird.

[0077] Weiterhin kann die Grenzfläche der Elektrode stabilisiert werden, indem die Oberfläche der positiven oder negativen Elektrode stabil geschützt wird, sowie dem Elektrolyten Flammresistenzwirkung verliehen wird,

wodurch eine Nebenreaktion mit dem Elektrolyten inhibiert wird und die Leistung der Batterie (Batteriekapazität und Lebensdauer-Charakteristika) verbessert wird.

[0078] Die flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung können die Flüchtigkeit eines organischen Lösungsmittels verringern und die Entflammbarkeit inhibieren, um die Stabilität einer Batterie zu verbessern, wenn ein flammresistentes Lösungsmittel, das eine fluorierte Phosphorverbindung auf Phosphazenenbasis und eine Verbindung auf Phosphitbasis zum Bilden von Schutzfilmen auf den Oberflächen von negativen und positiven Elektroden einschließt, mit einem Lithiumsalz und einem Lösungsmittel auf Carbonatbasis gemischt wird, und somit gute Lebensdauer-Charakteristika und hohe Batterielade-/entladeeffizienz selbst unter Umgebungen hoher Temperatur und hoher Spannung erreicht werden, wodurch die elektrochemische Leistung verbessert wird.

[0079] Weiterhin kann die Grenzfläche der Elektrode stabilisiert werden, indem die Oberfläche der positiven oder negativen Elektrode stabil geschützt wird und dem Elektrolyten Flammresistenzwirkung verliehen wird, wodurch Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten inhibiert werden und die Leistung der Batterie (Batteriekapazität und Lebensdauer-Charakteristika) verbessert werden.

[0080] Die Offenbarung wurde im Detail unter Bezugnahme auf Ausführungsformen beschrieben. Allerdings versteht es sich für den Fachmann, dass Änderungen an diesen Ausführungsformen vorgenommen werden können, ohne von den Prinzipien und dem Geist der Offenbarung abzuweichen, deren Bereich durch die beigefügten Ansprüche und ihre Äquivalente definiert ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

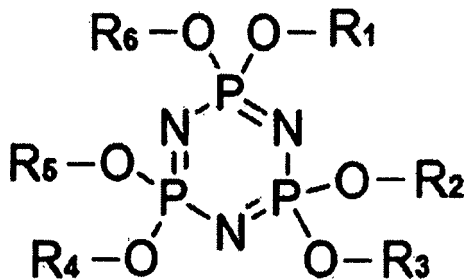
Zitierte Patentliteratur

- KR 2014-0066096 [0009]
- JP 2009-176534 [0009]

Patentansprüche

1. Flammresistenter Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien, umfassend:
 ein Lithiumsalz;
 ein Lösungsmittel auf Carbonatbasis; und
 ein flammresistentes Lösungsmittel, das eine Phosphorverbindung der folgenden Formel 1 und eine Verbindung auf Phosphitbasis einschließt.

[Formel 1]



worin R1 bis R6 aus der Gruppe, bestehend aus CH_2CF_3 , CH_2CHF_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ausgewählt sind.

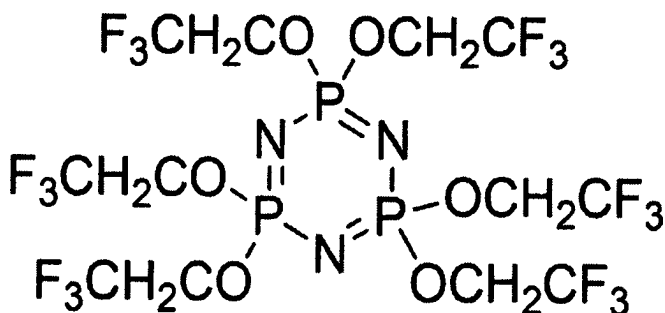
2. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin das Lithiumsalz mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (wobei x und y ganze Zahlen sind), LiCl und LiI umfasst.

3. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin das Lösungsmittel auf Carbonatbasis mindestens ein Carbonat ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat umfasst.

4. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin das flammresistente Lösungsmittel 5 bis 20 Gew. % der Phosphorverbindung und 0,1 bis 2 Gew. % der Verbindung auf Phosphitbasis umfasst.

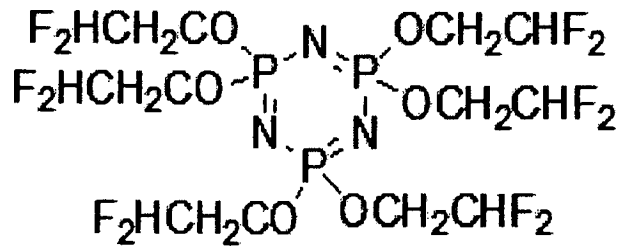
5. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin die Phosphorverbindung eine Hexakis(2,2,2-trifluorethoxy)cyclotriphosphazene-(HTEPN)-Verbindung der folgenden Formel 2 ist:

[Formel 2]

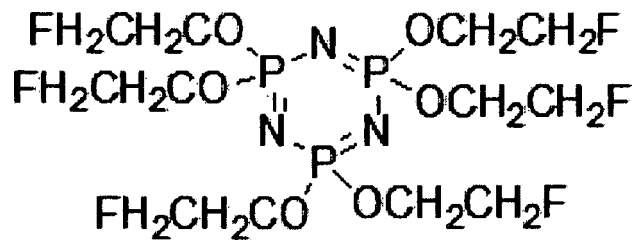


6. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin die Phosphorverbindung eine Phosphorverbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Formeln 3 bis 7 ist:

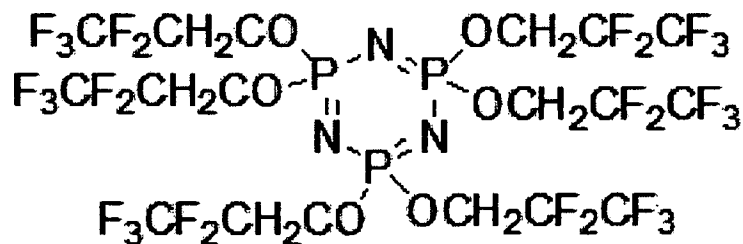
[Formel 3]



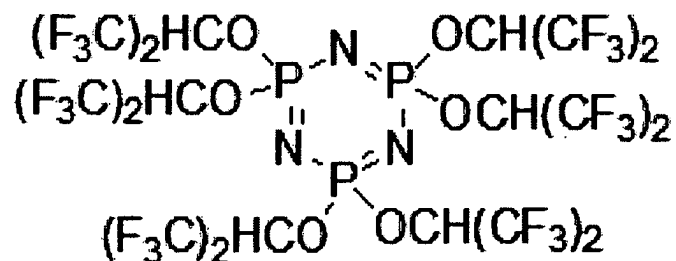
[Formel 4]



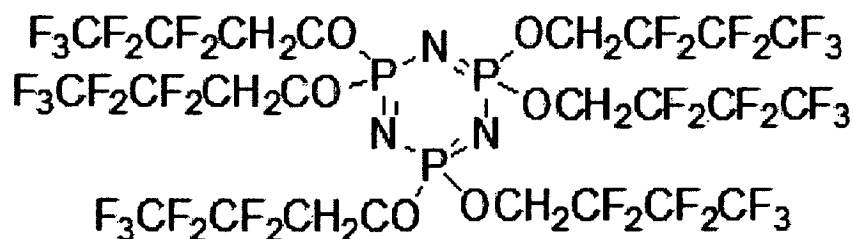
[Formel 5]



[Formel 6]



[Formel 7]



7. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin die Verbindung auf Phosphitbasis eine Tris(trimethylsilyl)phosphit-(TMSP)-Verbindung ist.

8. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, worin der flammresistente Elektrolyt für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien 15 bis 25 Gew.% des Lithiumsalzes, 65 bis 84 Gew.% des Lösungsmittels auf Carbonatbasis und 1 bis 10 Gew.% des flammresistenten Lösungsmittels umfasst.

9. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 1, der weiterhin 1 bis 5 Gew.% eines Filmbildners auf Basis von 100 Gew.% des flammresistenten Elektrolyten umfasst.

10. Flammresistenter Elektrolyt gemäß Anspruch 9, worin der Filmbildner Fluorethylencarbonat (FEC), Vinylcarbonat (VC) oder eine Mischung daraus ist.

11. Wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterie, die den flammresistenten Elektrolyten für wiederaufladbare Lithium-Sekundärbatterien gemäß Anspruch 1 umfasst.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

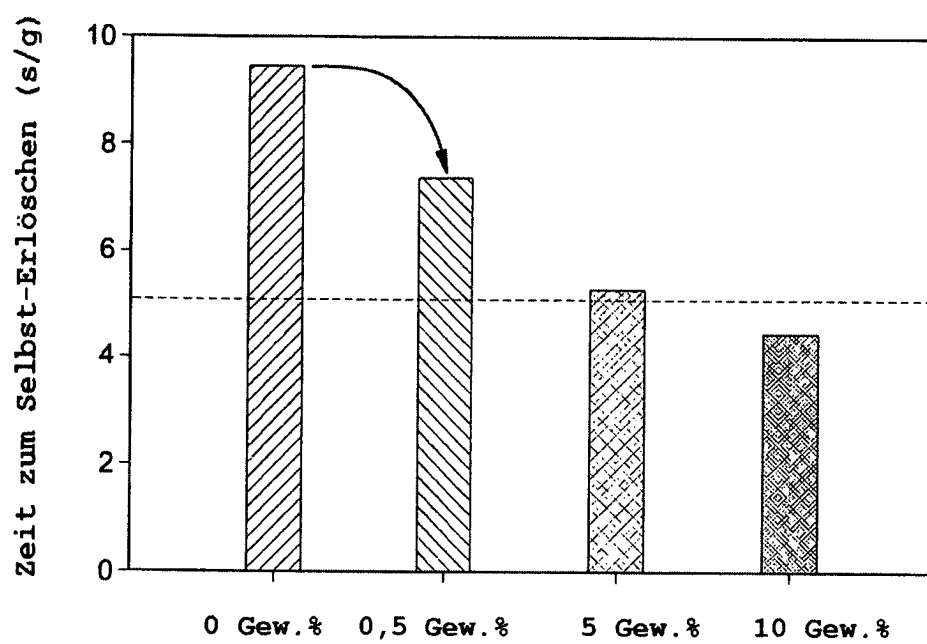


FIG. 1

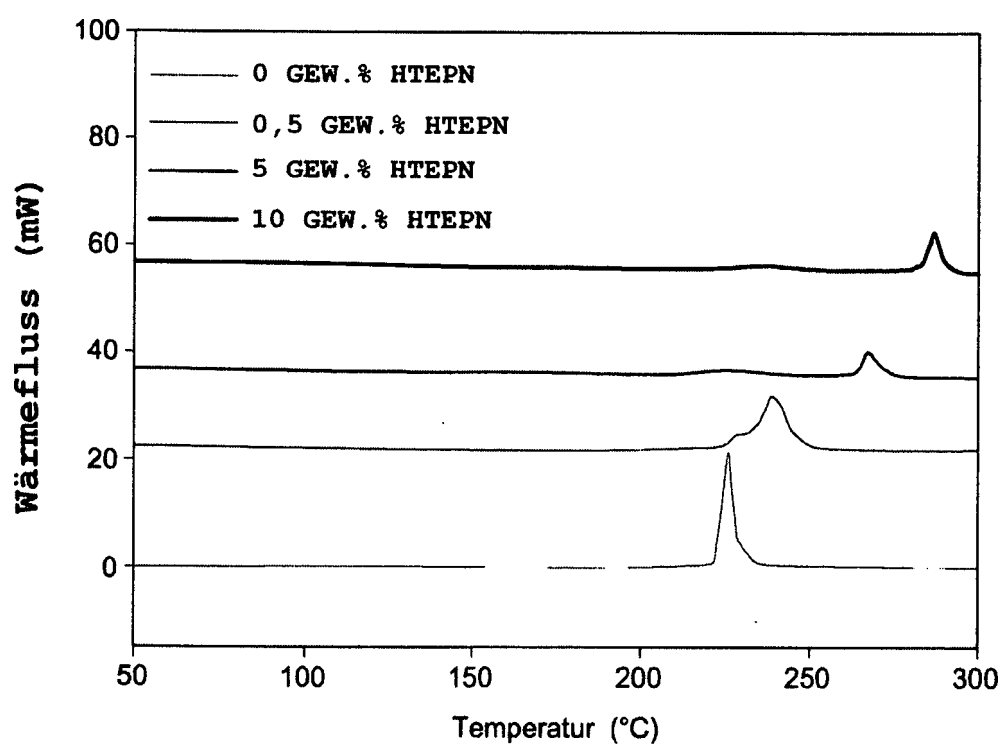


FIG. 2

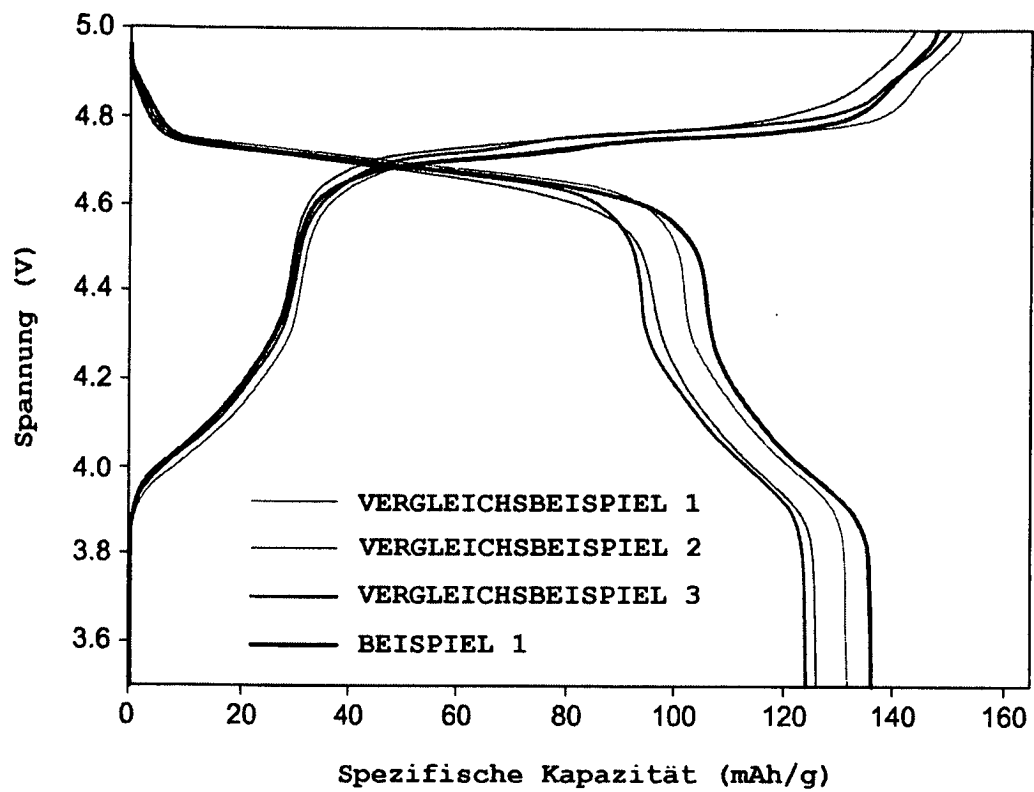


FIG. 3A

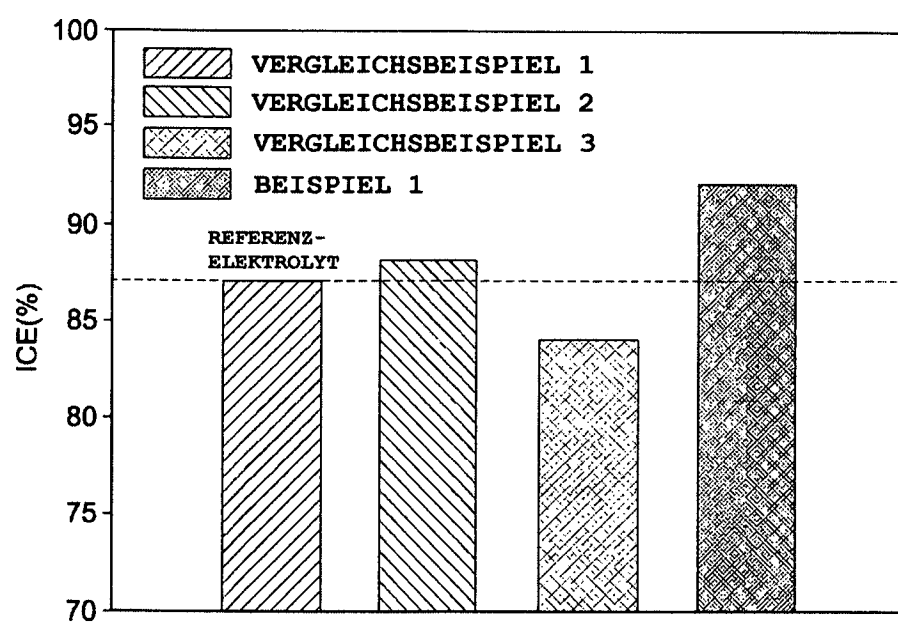


FIG. 3B

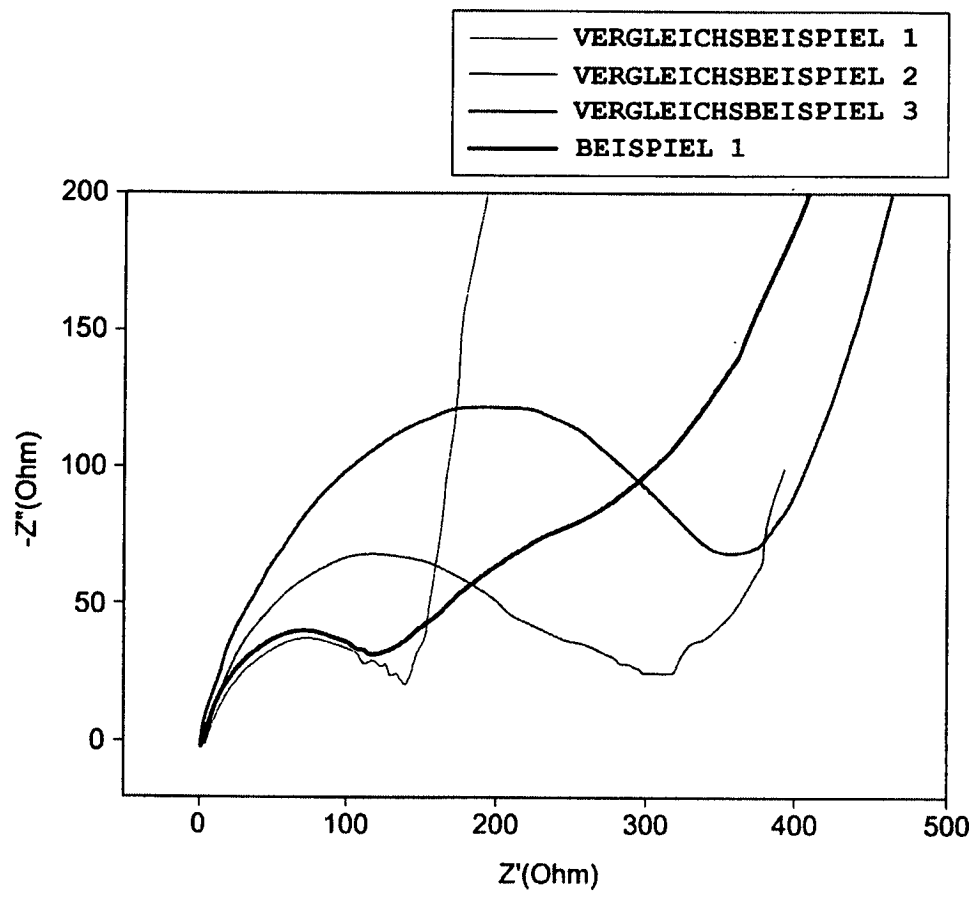


FIG. 4

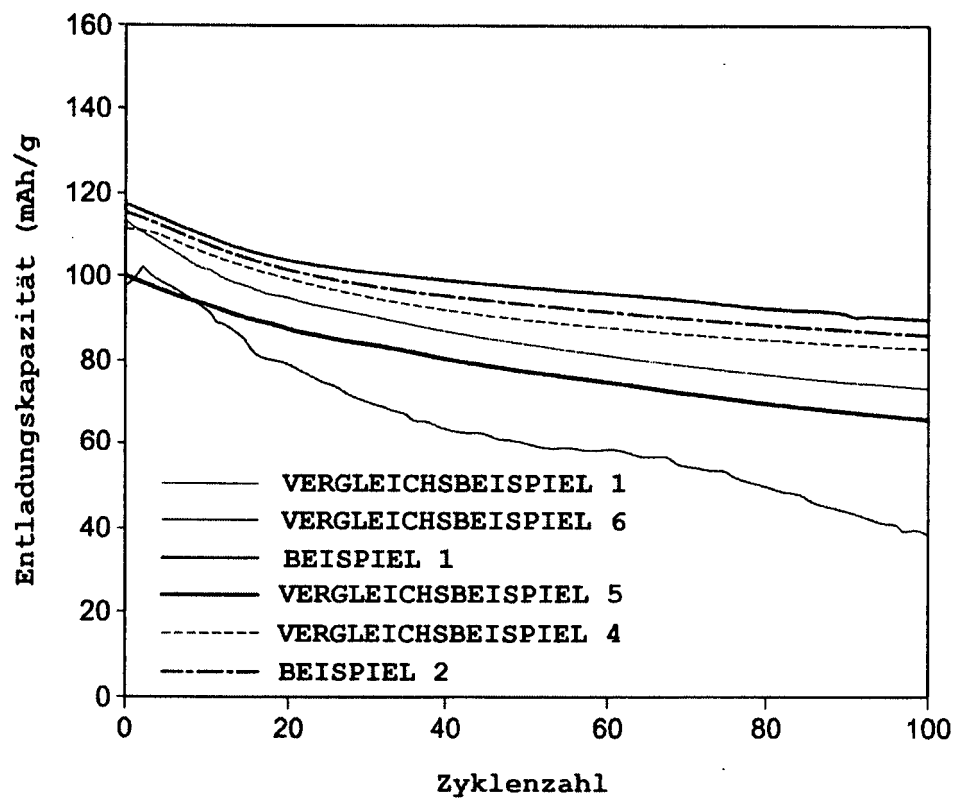


FIG. 5