



(10) **DE 10 2018 118 342 A1** 2019.02.28

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 118 342.9**

(22) Anmeldetag: **30.07.2018**

(43) Offenlegungstag: **28.02.2019**

(51) Int Cl.: **H01M 10/38 (2006.01)**

**H01M 10/0569 (2010.01)**

**H01M 10/0567 (2010.01)**

**H01M 4/131 (2010.01)**

(30) Unionspriorität:  
**2017-166120            30.08.2017    JP**

(74) Vertreter:  
**TBK, 80336 München, DE**

(71) Anmelder:  
**TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-  
shi, Aichi-ken, JP**

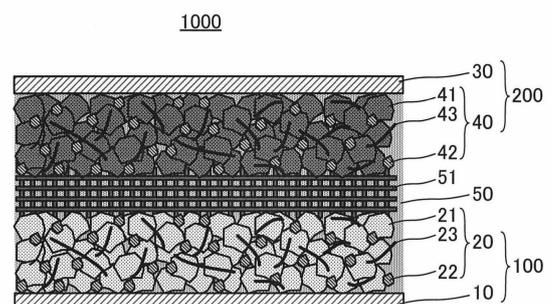
(72) Erfinder:  
**Nakayama, Hideki, Toyota-shi, Aichi-ken, JP;  
Suyama, Hiroshi, Toyota-shi, Aichi-ken, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE ELEKTROLYTLÖSUNG UND WÄSSRIGE LITHIUMIONEN-SEKUNDÄRBATTERIE**

(57) Zusammenfassung: Offenbart wird eine wässrige Elektrolytlösung, die schwierig zu reduzieren ist, um zersetzt zu werden, und die die Eigenschaften einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verbessern kann, wenn sie in der Batterie angewandt wird. Die wässrige Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie beinhaltet: Wasser; ein Lithiumion; ein TFSI-Anion; und ein Kation, das eine ionische Flüssigkeit bilden kann, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation.



**Beschreibung**

## GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung offenbart eine wässrige Elektrolytlösung, die für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird, etc.

## HINTERGRUND

**[0002]** Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine flammable, nicht-wässrige Elektrolytlösung enthält, ist mit einer großen Anzahl an Elementen für Sicherheitsmaßnahmen ausgestattet, und als Ergebnis wird eine Energiedichte pro Volumen der Batterie als Ganzes gering, was problematisch ist. Im Gegensatz dazu braucht eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine nichtflammbare wässrige Elektrolytlösung enthält, die oben beschriebenen Sicherheitsmaßnahmen nicht, und weist daher verschiedene Vorteile auf, wie etwa eine hohe Energiedichte pro Volumen (Patentliteraturen 1, 2, etc.). Allerdings weist eine konventionelle wässrige Elektrolytlösung ein Problem eines geringen Potentialfensters auf, was die Aktivmaterialien etc. begrenzt, die verwendet werden können.

**[0003]** Als eine Maßnahme zum Lösen des oben beschriebenen Problems, das die wässrige Elektrolytlösung aufweist, offenbart die Nicht-Patentliteratur 1, dass eine hohe Konzentration an Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (hiernach kann es als „LiTFSI“ bezeichnet werden) in einer wässrigen Elektrolytlösung gelöst wird, um den Bereich eines Potentialfensters der wässrigen Elektrolytlösung zu erweitern. In der Nicht-Patentliteratur 1 sind solch eine wässrige Elektrolytlösung einer hohen Konzentration,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als das Kathodenaktivmaterial und  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  als das Anodenaktivmaterial kombiniert, um eine wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie zu bilden.

## Zitatliste

## Patentliteratur

Patentliteratur 1: JP 2009-259473 A

Patentliteratur 2: JP 2012-009322 A

## Nicht-Patentliteratur

**[0004]** Nicht-Patentliteratur 1: Liumin Suo, et al., „Water-in-salt“ electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, Science 350, 938 (2015)

## ZUSAMMENFASSUNG

## Technisches Problem

**[0005]** Während das Lösen der hohen Konzentration an LiTFSI ein Potentialfenster einer wässrigen Elektrolytlösung auf der Reduktionsseite auf ungefähr 1,9 V vs Li/Li<sup>+</sup> erweitert, ist es schwierig, ein Anodenaktivmaterial zum Laden und Entladen von Lithiumionen bei einem Potential zu verwenden, das niedriger als dieses ist. Die wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie von Nicht-Patentliteratur 1 weist immer noch Beschränkungen bezüglich Aktivmaterialien etc. auf, die verwendet werden können, weist eine niedrige Spannung auf, und weist auch eine niedrige Entladekapazität auf, was problematisch sind.

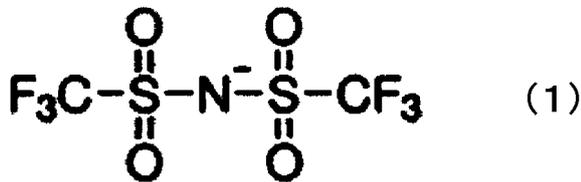
## Lösen des Problems

**[0006]** Die vorliegende Anmeldung offenbart eine wässrige Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, die umfasst: Wasser; ein Lithiumion; ein TFSI-Anion; und ein Kation, das eine ionische Flüssigkeit bilden kann, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation, als ein Mittel zum Lösen der oben beschriebenen Probleme.

**[0007]** „TFSI Anion“ ist ein Bis(trifluormethansulfonyl)imidanion, das durch die folgende Formel (1) dargestellt wird.

**[0008]** Ein „Kation, das eine ionische Flüssigkeit bildet, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet“ ist ein Kation, das eine ionische Flüssigkeit bilden kann, wenn es mit einem TFSI-Anion bindet, um in einer atmosphärischen Umgebung (Umgebungstemperatur: 20°C, Druck: Atmosphärendruck) ein Salz zu bilden, unabhängig von der wässrigen Elektrolytlösung. Dieses Kation muss mit einem TFSI-Anion nicht binden, um eine ionische Flüssigkeit zu bilden, wenn es in der wässrigen Elektrolytlösung der vorliegenden Offenbarung beinhaltet ist.

[Chem. 1]



**[0009]** In der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung sind bevorzugt nicht weniger als 1 Mol der Lithiumionen und nicht weniger als 1 Mol der TFSI-Anionen pro Kilogramm des Wassers beinhaltet.

**[0010]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung enthält bevorzugt das Imidazoliumkation.

**[0011]** Die vorliegende Anmeldung offenbart eine wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie, die umfasst: eine Kathode; eine Anode; und die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung, als ein Mittel zum Lösen der oben beschriebenen Probleme.

**[0012]** In der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie dieser Offenbarung enthält die Anode bevorzugt  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  als ein Anodenaktivmaterial.

**[0013]** Die vorliegende Anmeldung offenbart ein Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, wobei das Verfahren umfasst: Mischen von Wasser, LiTFSI und einer ionischen Flüssigkeit, wobei die ionische Flüssigkeit ein Salz von einem Kation und einem TFSI-Anion ist, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation, als ein Mittel zum Lösen der oben beschriebenen Probleme.

**[0014]** In dem Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung ist der Gehalt vom LiTFSI bevorzugt nicht weniger als 1 Mol pro Kilogramm des Wassers.

**[0015]** In dem Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung ist die ionische Flüssigkeit bevorzugt ein Salz des Imidazoliumkations und des TFSI-Anions.

**[0016]** Die vorliegende Anmeldung offenbart ein Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie, wobei das Verfahren umfasst:

Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung durch das Herstellungsverfahren dieser Offenbarung; Herstellen einer Kathode; Herstellen einer Anode; und

Unterbringen der wässrigen Elektrolytlösung, der Kathode und der Anode in einem Batteriegehäuse, als ein Mittel zum Lösen der oben beschriebenen Probleme.

**[0017]** In dem Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie dieser Offenbarung wird bevorzugt  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  als ein Anodenaktivmaterial in der Anode verwendet.

#### Vorteilhafte Effekte

**[0018]** Ein Merkmal der wässrigen Elektrolytlösung der vorliegenden Offenbarung ist das Beibehalten spezifischer Kationen zusätzlich zu Lithiumionen und TFSI-Anionen. Es wird prognostiziert, dass gemäß solch einer wässrigen Elektrolytlösung, die spezifische Kationen beinhaltet, die Abstoßung dieser spezifischen Kationen die Adsorption von Wasser zu Elektroden (insbesondere Anode) unterdrückt, was die reduktive Zersetzung der wässrigen Elektrolytlösung beim Laden und Entladen der Elektroden unterdrückt. Es wird auch prognostiziert, dass das Beibehalten dieser spezifischen Kationen die nicht solvatisierten freien Wassermoleküle verringert,

was die reduktive Zersetzung der wässrigen Elektrolytlösung unterdrückt. Wenn die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung in einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie angewandt wird, kann auch ein Anodenaktivmaterial angewandt werden, das schwierig ist, um in einer konventionellen Lithiumionen-Sekundärbatterie angewandt zu werden, wie etwa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ist die Batteriespannung hoch und ist die Entladekapazität hoch.

#### Figurenliste

- Fig. 1** ist eine erklärende schematische Ansicht einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000**;  
**Fig. 2** ist eine erklärende Ansicht einer Abfolge eines Verfahrens zum Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung **50**;  
**Fig. 3** ist ein erklärendes Fließdiagramm eines Verfahrens zum Herstellen der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000**;  
**Fig. 4** zeigt Lade-Entladekurven gemäß Vergleichsbeispiel **3**;  
**Fig. 5** zeigt Lade-Entladekurven gemäß Beispiel **3**;  
**Fig. 6** zeigt Lade-Entladekurven gemäß Beispiel **6**;  
**Fig. 7** zeigt Lade-Entladekurven gemäß Beispiel **9**;  
**Fig. 8** zeigt Lade-Entladekurven gemäß Beispiel **12**; und  
**Fig. 9** zeigt Lade-Entladekurven gemäß Beispiel **15**.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

##### Wässrige Elektrolytlösung

**[0019]** Ein Merkmal der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung ist eine wässrige Elektrolytlösung, die für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird, die umfasst: Wasser; ein Lithiumion; ein TFSI-Anion; und ein Kation, das eine ionische Flüssigkeit bilden kann, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation.

##### Lösungsmittel

**[0020]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung enthält Wasser als Lösungsmittel. Das Lösungsmittel enthält Wasser als die Hauptkomponente, ausgenommen einer später beschriebenen ionischen Flüssigkeit. Das heißt, nicht weniger als 50 Mol-%, bevorzugt nicht weniger als 70 Mol-% und noch stärker bevorzugt nicht weniger als 90 Mol-% des Lösungsmittels, das die Elektrolytlösung bildet (flüssige Komponenten, ausgenommen der ionischen Flüssigkeit), ist Wasser, auf der Basis der Gesamtmenge des Lösungsmittels (100 Mol-%). Im Gegensatz dazu ist die Obergrenze für den Anteil des Wassers in dem Lösungsmittel nicht besonders beschränkt.

**[0021]** Das Lösungsmittel kann zusätzlich zu Wasser ein Lösungsmittel enthalten, das sich von Wasser unterscheidet, angesichts zum Beispiel des Bildens von SEI (Festelektrolyt-Interphase) über Oberflächen von Aktivmaterialien. Beispiele von Lösungsmittel, ausgenommen Wasser, beinhalten zumindest ein organisches Lösungsmittel, ausgewählt aus Ethern, Carbonaten, Nitrilen, Alkoholen, Ketonen, Aminen, Amidinen, Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen. Bevorzugt nicht mehr als 50 Mol-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 30 Mol-% und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 10 Mol-% des Lösungsmittels, das die Elektrolytlösung bildet (flüssige Komponenten, ausgenommen der ionischen Flüssigkeit), ist das Lösungsmittel, ausgenommen Wasser, auf der Basis der Gesamtmenge des Lösungsmittels (100 Mol-%).

##### Elektrolyt

**[0022]** Die wässrige Elektrolytlösung der vorliegenden Offenbarung enthält einen Elektrolyt. Elektrolyte lösen sich gewöhnlich in wässrigen Elektrolytlösungen, um in Kationen und Anionen zu dissoziieren.

## Kationen

**[0023]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung beinhaltet essenziell Lithiumionen als Kationen. Spezifisch beinhaltet die wässrige Elektrolytlösung bevorzugt nicht weniger als 1 Mol, stärker bevorzugt nicht weniger als 5 Mol, noch stärker bevorzugt nicht weniger als 7,5 Mol, und besonders bevorzugt nicht weniger als 10 Mol an Lithiumionen pro Kilogramm an Wasser. Die Obergrenze davon ist nicht besonders beschränkt, und ist zum Beispiel bevorzugt nicht mehr als 25 Mol. Wenn die Konzentration an Lithiumionen zusammen mit TFSI-Anionen, wie später beschrieben, hoch ist, gibt es die Tendenz, dass sich das Potentialfenster der wässrigen Elektrolytlösung auf der Reduktionsseite erweitert.

**[0024]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung beinhaltet essentiell das Kation, das eine ionische Flüssigkeit bildet, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation (kann in dieser Anmeldung auch als „spezifische Kationen“ bezeichnet werden). Es wird prognostiziert, dass das Beinhalten der spezifischen Kationen in der wässrigen Elektrolytlösung die Adsorption von Wasser zu Elektroden (insbesondere Anode) gemäß der Abstoßung dieser spezifischen Kationen unterdrückt, was die reduktive Zersetzung der wässrigen Elektrolytlösung beim Laden und Entladen der Elektroden unterdrückt. Es wird auch prognostiziert, dass das Beinhalten der spezifischen Kationen die nicht solvatisierten freien Wassermoleküle verringert, was die reduktive Zersetzung der wässrigen Elektrolytlösung unterdrückt. Wenn solch eine wässrige Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie angewandt wird, kann ein Anodenaktivmaterial angewandt werden, das gewöhnlich schwierig angewandt werden kann, und die Entladekapazität der Batterie ist hoch.

**[0025]** Spezifisch beinhaltet die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung bevorzugt Imidazoliumkationen unter den spezifischen Kationen. Gemäß den Erkenntnissen der Erfinder der vorliegenden Anmeldung, wenn eine wässrige Elektrolytlösung, die Imidazoliumkationen beinhaltet, als eine Elektrolytlösung einer Lithiumionen-Sekundärbatterie angewandt wird, sind die Eigenschaften der Batterie (Entladekapazität, Coulomb-Effizienz, Kapazitätsbeibehaltung) besonders exzellent. Es wird prognostiziert, dass die Imidazoliumkationen die reduktive Zersetzung der wässrigen Elektrolytlösung durch einen Mechanismus unterdrückt, der sich von den anderen spezifischen Kationen unterscheidet. Zum Beispiel können Imidazoliumkationen verglichen mit den anderen spezifischen Kationen einfach reduziert werden. Daher wird prognostiziert, dass Imidazoliumkationen reduziert werden, um zersetzt zu werden, bevor Lithiumionen in ein Anodenaktivmaterial durch Laden inseriert werden, um eine stabile SEI auf Oberflächen von Aktivmaterialien zu bilden.

**[0026]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung beinhaltet bevorzugt 1 Mol bis 150 Mol der spezifischen Kationen pro Kilogramm an Wasser. Die Untergrenze davon ist bevorzugt nicht weniger als 3 Mol, und stärker bevorzugt nicht weniger als 10 Mol; und die Obergrenze davon ist bevorzugt nicht mehr als 100 Mol, und ist stärker bevorzugt nicht mehr als 50 Mol. Es wird angenommen, dass das Beinhalten selbst einer kleinen Menge der spezifischen Kationen in der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung einen bestimmten Effekt hervorbringt. Um einen stärker ausgeprägten Effekt hervorzubringen, ist der Gehalt der spezifischen Kationen bevorzugt nicht weniger als eine bestimmte Menge. Im Gegensatz dazu wird auch angenommen, dass das Beinhalten einer großen Menge der spezifischen Kationen in der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung einen bestimmten Effekt hervorbringt. Angesichts der Vorteile der wässrigen Elektrolytlösung (Aufweisen einer niedrigen Viskosität, Erleichtern, dass Lithiumionen sich bewegen können etc.), ist der Gehalt der spezifischen Kationen bevorzugt nicht mehr als eine bestimmte Menge. In der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung können die spezifischen Kationen mit Wasser gemischt und darin gelöst sein, oder können von Wasser phasenetrennt sein. Insbesondere werden die spezifischen Kationen bevorzugt mit Wasser gemischt und darin gelöst.

**[0027]** Spezifische Beispiele von Ammoniumkationen beinhalten Butyltrimethylammoniumkationen, N,N-Diethyl-N-Methyl-(2-methoxyethyl)ammoniumkationen, Tetrabutylammoniumkationen, Tetramethylammoniumkationen, Tributylmethylammoniumkationen und Methyltrioctylammoniumkationen.

**[0028]** Spezifische Beispiele von Piperidiniumkationen beinhalten N-Methyl-N-propylpiperidiniumkationen und 1-Butyl-1-methylpiperidiniumkationen.

**[0029]** Spezifische Beispiele von Phosphoniumkationen beinhalten Triethylpentylphosphoniumkationen.

**[0030]** Spezifische Beispiele von Imidazoliumkationen beinhalten 1-Allyl-3-methylimidazoliumkationen, 1-Allyl-3-ethylimidazoliumkationen, 1-Allyl-3-butylimidazoliumkationen, 1,3-Diallylimidazoliumkationen und 1-Methyl-3-propylimidazoliumkationen.

#### Anionen

**[0031]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung beinhaltet essentiell TFSI-Anionen als Anionen. Spezifisch beinhaltet die wässrige Elektrolytlösung bevorzugt nicht weniger als 1 Mol, stärker bevorzugt nicht weniger als 5 Mol, noch stärker bevorzugt nicht weniger als 7,5 Mol, und besonders bevorzugt nicht weniger als 10 Mol an TFSI-Anionen pro Kilogramm an Wasser. Die Obergrenze davon ist nicht besonders beschränkt, und ist zum Beispiel bevorzugt nicht mehr als 25 Mol. Wenn die Konzentration an TFSI-Anionen zusammen mit den oben beschriebenen Lithiumionen hoch ist, gibt es die Tendenz, dass sich das Potentialfenster der wässrigen Elektrolytlösung auf der Reduktionsseite erweitert.

#### Andere Komponenten

**[0032]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung kann einen oder mehrere andere Elektrolyte enthalten. Beispiele davon beinhalten Imid-basierte Elektrolyte, wie etwa Lithium-bis(fluorsulfonyl)imid.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ , etc. können auch enthalten sein. Bevorzugt nicht mehr als 50 Mol-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 30 Mol-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 10 Mol-% der Elektrolyte, die in der Elektrolytlösung enthalten (gelöst) sind, ist der oder die anderen Elektrolyte, auf der Basis der Gesamtmenge der Elektrolyte (100 Mol-%).

**[0033]** Die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung kann zusätzlich zu den oben beschriebenen Lösungsmitteln und Elektrolyten einen oder mehrere andere Komponenten enthalten. Zum Beispiel können auch Alkalimetallionen, die sich von Lithiumionen unterscheiden, Erdalkalimetallionen, etc. als Kationen als die anderen Komponenten zugegeben werden. Ferner können Hydroxide etc. zum Einstellen des pH-Werts der wässrigen Elektrolytlösung enthalten sein.

**[0034]** Der pH-Wert der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung ist nicht besonders beschränkt. Es gibt allgemeine Tendenzen, dass sich ein Potentialfenster auf der Oxidationsseite erweitert, wenn der pH-Wert einer wässrigen Elektrolytlösung gering ist, während es sich auf der Reduktionsseite erweitert, wenn ein pH-Wert davon hoch ist, worauf die wässrige Elektrolytlösung, die Lithiumionen und TFSI-Ionen beinhaltet, nicht beschränkt ist. Das heißt, in der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung, während höhere Konzentrationen an Lithiumionen und TFSI-Anionen (kann auch als eine Konzentration an LiTFSI bezeichnet werden) zu einem niedrigeren pH-Wert führen, kann das Potentialfenster auf der Reduktionsseite zufriedenstellend erweitert werden, selbst wenn eine hohe Konzentration an LiTFSI enthalten ist. Zum Beispiel ist der pH-Wert der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung bevorzugt 3 bis 11, angesichts der Potentialfenster auf der Oxidationsseite und der Reduktionsseite. Die Untergrenze des pH-Werts ist bevorzugt nicht weniger als 6 und die Obergrenze davon ist bevorzugt nicht mehr als 8.

#### Wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie

**[0035]** **Fig. 1** zeigt schematisch die Struktur einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000**. Wie in **Fig. 1** gezeigt, beinhaltet die wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000** eine Kathode **100**, eine Anode **200** und eine wässrige Elektrolytlösung **50**. Hierbei ist ein Merkmal der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000**, dass sie die wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung als die wässrige Elektrolytlösung **50** beinhaltet.

#### Kathode

**[0036]** Die Kathode **100** beinhaltet einen Kathodenstromabnehmer **10** und eine Kathodenaktivmaterialschicht **20**, die ein Kathodenaktivmaterial **21** beinhaltet und den Kathodenstromabnehmer **10** berührt.

#### Kathodenstromabnehmer

**[0037]** Ein bekanntes Material, das als ein Kathodenstromabnehmer einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet werden kann, kann als ein Kathodenstromabnehmer **10** verwendet werden. Beispiele davon beinhalten metallische Materialien, die zumindest ein Element enthalten, ausgewählt aus der Gruppe be-

stehend aus Ni, Al, V, Au, Pt, Mg, Fe, Ti, Co, Cr und Zn. Die Form des Kathodenstromabnehmers **10** ist nicht besonders beschränkt, und kann irgendeine Form sein, wie etwa Folie, Netz und eine poröse Form.

#### Kathodenaktivmaterialschicht

**[0038]** Die Kathodenaktivmaterialschicht **20** beinhaltet das Kathodenaktivmaterial **21**. Die Kathodenaktivmaterialschicht **20** kann ein leitfähiges Additiv **22** und ein Bindemittel **23** zusätzlich zu dem Kathodenaktivmaterial **21** beinhalten.

**[0039]** Irgendein Kathodenaktivmaterial für eine wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie kann als das Kathodenaktivmaterial **21** angewandt werden. Selbstverständlich weist das Kathodenaktivmaterial **21** ein Potential auf, das höher ist als das eines Anodenaktivmaterials **41**, das später beschrieben wird, und wird geeignet angesichts des oben beschriebenen Potentialfensters der wässrigen Elektrolytlösung **50** ausgewählt. Zum Beispiel ist ein Kathodenaktivmaterial bevorzugt, das ein Li-Element enthält. Spezifisch ist ein Oxid, ein Polyanion oder dergleichen, die ein Li-Element enthalten, bevorzugt, welches spezifischer Lithiumcobaltat ( $\text{LiCoO}_2$ ); Lithiumnickelat ( $\text{LiNiO}_2$ ); Lithiummanganat ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ );  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ; ein Li-Mn-Spinell, der mit einer unterschiedlichen Art an Element substituiert ist, dargestellt durch  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M ist zumindest eines ausgewählt aus Al, Mg, Co, Fe, Ni und Zn); ein Lithiummetallphosphat ( $\text{LiMPO}_4$ , M ist zumindest eines ausgewählt aus Fe, Mn, Co und Ni); oder dergleichen ist. Oder es können auch Lithiumtitanat ( $\text{Li}_x\text{TiO}_y$ ),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , Schwefel (S), oder dergleichen, welche verglichen zu dem später beschriebenen Anodenaktivmaterial ein edleres Lade-Entladepotential zeigen, verwendet werden. Spezifisch ist ein Kathodenaktivmaterial, das ein Mn-Element zusätzlich zu einem Li-Element enthält, bevorzugt, und ein Kathodenaktivmaterial einer Spinellstruktur, wie etwa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ , ist stärker bevorzugt. Da das Oxidationspotential vom Potentialfenster des wässrigen Elektrolytlösung **50** ungefähr nicht weniger als 5.0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) sein kann, kann auch ein Kathodenaktivmaterial eines höheren Potentials verwendet werden, welches ein Mn-Element zusätzlich zu einem Li-Element enthält. Ein Kathodenaktivmaterial kann individuell verwendet werden, oder zwei oder mehr Kathodenaktivmaterialien können gemischt werden, um als das Kathodenaktivmaterial **21** verwendet zu werden.

**[0040]** Die Form des Kathodenaktivmaterials **21** ist nicht besonders beschränkt. Ein bevorzugtes Beispiel davon ist eine teilchenförmige Form. Wenn das Kathodenaktivmaterial **21** eine teilchenförmige Form aufweist, ist die Primärteilchengröße davon bevorzugt 1 nm bis 100  $\mu\text{m}$ . Die Untergrenze davon ist stärker bevorzugt nicht weniger als 5 nm, stärker bevorzugt nicht weniger als 10 nm, und besonders bevorzugt nicht weniger als 50 nm; und die Obergrenze davon ist bevorzugt nicht mehr als 30  $\mu\text{m}$ , und stärker bevorzugt nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$ . Primärteilchen des Kathodenaktivmaterials **21** können sich aneinander anlagern, um Sekundärteilchen zu bilden. In diesem Fall ist die Sekundärteilchengröße nicht besonders beschränkt, ist aber gewöhnlich 0,5  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ . Die Untergrenze davon ist bevorzugt nicht weniger als 1  $\mu\text{m}$ , und die Obergrenze davon ist bevorzugt nicht mehr als 20  $\mu\text{m}$ . Die Teilchengrößen des Kathodenaktivmaterials **21** innerhalb dieser Bereiche machen es möglich, die Kathodenaktivmaterialschicht **20** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0041]** Die Menge des Kathodenaktivmaterials **21**, die in der Kathodenaktivmaterialschicht **20** beinhaltet ist, ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel ist, auf der Basis der gesamten Kathodenaktivmaterialschicht **20** (100 Massen-%), der Gehalt des Kathodenaktivmaterials **21** bevorzugt nicht weniger als 20 Massen-%, stärker bevorzugt nicht weniger als 40 Massen-%, noch stärker bevorzugt nicht weniger als 60 Massen-%, und besonders bevorzugt nicht weniger als 70 Massen-%. Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt nicht mehr 99 Massen-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 97 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 95 Massen-%. Der Gehalt des Kathodenaktivmaterials **21** innerhalb dieses Bereichs macht es möglich, die Kathodenaktivmaterialschicht **20** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0042]** Die Kathodenaktivmaterialschicht **20** beinhaltet bevorzugt das leitfähige Additiv **22** und das Bindemittel **23** zusätzlich zum Kathodenaktivmaterial **20**. Die Arten des leitfähigen Additivs **22** und des Bindemittels **23** sind nicht besonders beschränkt.

**[0043]** Irgendein leitfähiges Additiv, das in einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird, kann als das leitfähige Additiv **22** angewandt werden, welches spezifisch ein Kohlenstoffmaterial ist. Spezifisch wird ein Kohlenstoffmaterial ausgewählt aus Ketjen Black (KB), dampfgewachsenen Kohlenstofffasern (VGCF), Acetylschwarz (AB), Kohlenstoffnanoröhren (CNT), Kohlenstoffnanofasern (CNF), Carbon Black, Koks und Graphit bevorzugt. Oder es kann ein metallisches Material verwendet werden, das eine Umgebung

erträgt, in der die Batterie verwendet werden soll. Ein leitfähiges Additiv kann individuell verwendet werden, oder zwei oder mehr leitfähige Additive können gemischt werden, um als das leitfähige Additiv **22** verwendet zu werden. Irgendeine Form, wie etwa Pulver und Faser, kann als die Form des leitfähigen Additivs **22** angewandt werden. Die Menge des leitfähigen Additivs **22**, die in der Kathodenaktivmaterialschicht **20** beinhaltet ist, ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel ist der Gehalt des leitfähigen Additivs **22** bevorzugt nicht weniger als 0,1 Massen-%, stärker bevorzugt nicht weniger als 0,5 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht weniger als 1 Massen-%, auf der Basis der gesamten Kathodenaktivmaterialschicht **20** (100 Massen-%). Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt nicht mehr als 50 Massen-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 30 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 10 Massen-%. Der Gehalt des leitfähigen Additivs **22** innerhalb dieses Bereichs macht es möglich, die Kathodenaktivmaterialschicht **20** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0044]** Irgendein Bindemittel, das für eine wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird, kann als das Bindemittel **23** angewandt werden. Beispiele davon beinhalten Styrol-Butadien-Gummi (SBR), Carboxymethylcellulose (CMC), Acrylonitril-Butadien-Gummi (ABR), Butadien-Gummi (BR), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polytetrafluoroethylen (PTFE). Ein Bindemittel kann individuell verwendet werden, oder zwei oder mehr Bindemittel können gemischt werden, um als das Bindemittel **23** verwendet zu werden. Die Menge des Bindemittels **23**, die in der Kathodenaktivmaterialschicht **20** beinhaltet ist, ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel ist der Gehalt des Bindemittels **23** bevorzugt nicht weniger als 0,1 Massen-%, stärker bevorzugt nicht weniger als 0,5 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht weniger als 1 Massen-%, auf der Basis der gesamten Kathodenaktivmaterialschicht **20** (100 Massen-%). Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt nicht mehr als 50 Massen-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 30 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 10 Massen-%. Der Gehalt des Bindemittels **23** innerhalb dieses Bereichs macht es möglich, das Kathodenaktivmaterial **21** etc. geeignet zu binden und die Kathodenaktivmaterialschicht **20** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0045]** Die Dicke der Kathodenaktivmaterialschicht ist nicht besonders beschränkt, ist aber zum Beispiel bevorzugt 0,1 µm bis 1 mm und stärker bevorzugt 1 µm bis 100 µm.

#### Anode

**[0046]** Die Anode **200** beinhaltet einen Anodenstromabnehmer **30** und eine Anodenaktivmaterialschicht **40**, die das Anodenaktivmaterial **41** beinhaltet und den Anodenstromabnehmer **30** berührt.

#### Anodenstromabnehmer

**[0047]** Ein bekanntes Material, das als ein Anodenstromabnehmer einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet werden kann, kann als der Anodenstromabnehmer **30** verwendet werden. Beispiele davon beinhalten ein metallisches Material, das zumindest ein Element enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ni, Al, V, Au, Pt, Mg, Fe, Ti, Co, Cr, Zn, Ge und In. Ti, Pb, Zn, Sn, Zr und In sind angesichts der Zyklenstabilität einer Sekundärbatterie bevorzugt. Unter diesen ist Ti bevorzugt. Die Form des Anodenstromabnehmers **30** ist nicht besonders beschränkt und kann irgendeine Form sein, wie etwa Folie, Netz und eine poröse Form.

#### Anodenaktivmaterialschicht

**[0048]** Die Anodenaktivmaterialschicht **40** beinhaltet das Anodenaktivmaterial **41**. Die Anodenaktivmaterialschicht **40** kann ein leitfähiges Additiv **42** und ein Bindemittel **43** zusätzlich zum Anodenaktivmaterial **41** enthalten.

**[0049]** Die Anodenaktivmaterialschicht **40** kann angesichts des Potentialfensters der wässrigen Elektrolytlösung ausgewählt werden. Beispiele davon beinhalten Lithium-Übergangsmetall-Komplexoxide; Titanoxid, metallische Sulfide, wie etwa Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>; elementaren Sulfur; LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; NASICON; und Kohlenstoff. Spezifisch ist bevorzugt ein Lithium-Übergangsmetall-Komplexoxid enthalten, und Lithiumtitanat ist stärker bevorzugt enthalten. Spezifisch ist besonders bevorzugt Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) enthalten, weil es die Tendenz gibt, dass eine gute SEI gebildet wird. Laden und Entladen von LTO in der wässrigen Lösung, was gewöhnlich schwierig ist, kann in der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000** auch stabil ausgeführt werden.

**[0050]** Die Form des Anodenaktivmaterials **41** ist nicht besonders beschränkt. Ein bevorzugtes Beispiel davon ist eine teilchenförmige Form. Wenn das Anodenaktivmaterial **41** eine teilchenförmige Form aufweist, ist die

Primärteilchengröße davon bevorzugt 1 nm bis 100 µm. Die Untergrenze davon ist stärker bevorzugt nicht weniger als 10 nm, stärker bevorzugt nicht weniger als 50 nm, und besonders bevorzugt nicht weniger als 100 nm; die Obergrenze davon ist bevorzugt nicht mehr als 30 µm, und stärker bevorzugt nicht mehr als 10 µm. Primärteilchen des Anodenaktivmaterials **41** können sich aneinander anlagern, um Sekundärteilchen zu bilden. In diesem Fall ist die Sekundärteilchengröße nicht besonders beschränkt, ist aber gewöhnlich 0,5 µm bis 100 µm. Die Untergrenze davon ist bevorzugt nicht weniger als 1 µm, und die Obergrenze davon ist bevorzugt nicht mehr als 20 µm. Die Teilchengrößen des Anodenaktivmaterials **41** innerhalb dieser Bereiche machen es möglich, die Anodenaktivmaterialschicht **40** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0051]** Die Menge des Anodenaktivmaterials **41**, die in der Anodenaktivmaterialschicht **40** beinhaltet ist, ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel ist, auf der Basis der gesamten Anodenaktivmaterialschicht **40** (100 Massen-%), der Gehalt des Anodenaktivmaterials **41** bevorzugt nicht weniger als 20 Massen-%, stärker bevorzugt nicht weniger als 40 Massen-%, noch stärker bevorzugt nicht weniger als 60 Massen-%, und besonders bevorzugt nicht weniger als 70 Massen-%. Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt nicht mehr 99 Massen-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 97 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 95 Massen-%. Der Gehalt des Anodenaktivmaterials **41** innerhalb dieses Bereichs macht es möglich, die Anodenaktivmaterialschicht **40** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0052]** Die Anodenaktivmaterialschicht **40** beinhaltet bevorzugt das leitfähige Additiv **42** und das Bindemittel **43** zusätzlich zum Anodenaktivmaterial **41**. Die Arten des leitfähigen Additivs **42** und des Bindemittels **43** sind nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel können das leitfähige Additiv **42** und das Bindemittel **43** geeignet unter den oben beschriebenen Beispielen des leitfähigen Additivs **22** und des Bindemittels **23** ausgewählt werden. Die Menge des leitfähigen Additivs **42**, die in der Anodenaktivmaterialschicht **40** beinhaltet ist, ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel ist der Gehalt des leitfähigen Additivs **42** bevorzugt nicht weniger als 10 Massen-%, stärker bevorzugt nicht weniger als 30 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht weniger als 50 Massen-%, auf der Basis der gesamten Anodenaktivmaterialschicht **40** (100 Massen-%). Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt nicht mehr als 90 Massen-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 70 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 50 Massen-%. Der Gehalt des leitfähigen Additivs **42** innerhalb dieses Bereichs macht es möglich, die Anodenaktivmaterialschicht **40** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist. Die Menge des Bindemittels **43**, die in der Anodenaktivmaterialschicht **40** beinhaltet ist, ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel ist der Gehalt des Bindemittels **43** bevorzugt nicht weniger als 1 Massen-%, stärker bevorzugt nicht weniger als 3 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht weniger als 5 Massen-%, auf der Basis der gesamten Anodenaktivmaterialschicht **40** (100 Massen-%). Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt nicht mehr als 90 Massen-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 70 Massen-%, und noch stärker bevorzugt nicht mehr als 50 Massen-%. Der Gehalt des Bindemittels **43** innerhalb dieses Bereichs macht es möglich, das Anodenaktivmaterial **41** etc. geeignet zu binden und die Anodenaktivmaterialschicht **40** zu erhalten, die in Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit noch überlegener ist.

**[0053]** Die Dicke der Anodenaktivmaterialschicht **40** ist nicht besonders beschränkt, ist aber zum Beispiel bevorzugt 0,1 µm bis 1 mm und stärker bevorzugt 1 µm bis 100 µm.

#### Wässrige Elektrolytlösung

**[0054]** In einer Lithiumionen-Sekundärbatterie eines Elektrolytlösungs-Systems existiert eine Elektrolytlösung innerhalb einer Anodenaktivmaterialschicht, innerhalb einer Kathodenaktivmaterialschicht und zwischen den Anoden- und Kathodenaktivmaterialschichten, was die Lithiumionenleitfähigkeit zwischen den Anoden- und Kathodenaktivmaterialschichten sicherstellt. Diese Arbeitsweise wird auch in der Batterie **1000** angewandt. Spezifisch wird in der Batterie **1000** ein Separator **51** zwischen der Kathodenaktivmaterialschicht **20** und der Anodenaktivmaterialschicht **40** bereitgestellt. Der Separator **51**, die Kathodenaktivmaterialschicht **20** und die Anodenaktivmaterialschicht **40** sind in die wässrige Elektrolytlösung **50** eingetaucht. Die wässrige Elektrolytlösung **50** dringt in die Kathodenaktivmaterialschicht **20** und die Anodenaktivmaterialschicht **40** ein.

**[0055]** Die wässrige Elektrolytlösung **50** ist die oben beschriebene wässrige Elektrolytlösung dieser Offenbarung. Eine detaillierte Beschreibung davon wird hier ausgelassen.

## Andere Komponenten

**[0056]** Der Separator **51** wird zwischen der Kathodenaktivmaterialschicht **20** und der Anodenaktivmaterialschicht **40** in der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000** bereitgestellt. Ein Separator, der in einer konventionellen Batterie mit einer wässrigen Elektrolytlösung (NiMH, Zn-Luftbatterie, etc.) verwendet wird, wird bevorzugt als der Separator **51** angewandt. Zum Beispiel kann bevorzugt ein hydrophiler Separator verwendet werden, wie etwa ein Vliesstoff, der aus Cellulose hergestellt ist. Die Dicke des Separators **51** ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel kann ein Separator einer Dicke von 5 µm bis 1 mm verwendet werden.

**[0057]** Die wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000** ist zusätzlich zu der oben beschriebenen Struktur mit Anschlüssen, einem Batteriegehäuse etc. ausgestattet. Die anderen Komponenten sind für einen Fachmann, der sich mit der vorliegenden Anmeldung auseinandersetzt, offensichtlich, und daher wird eine Beschreibung davon hier ausgelassen.

## Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung

**[0058]** Fig. 2 zeigt eine Abfolge eines Verfahrens **S10** zum Herstellen der wässrigen Elektrolytlösung **50**. Wie in Fig. 2 gezeigt, beinhaltet das Herstellungsverfahren **S10** einen Schritt des Mischens von Wasser, LiTFSI und der ionischen Flüssigkeit. Hierbei ist es wichtig, dass im Herstellungsverfahren **S10** die ionische Flüssigkeit ein Salz von einem Kation und einem TFSI-Anion ist, wobei das Kation eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation (die oben beschriebenen „spezifischen Kationen“). Unter diesen ist die ionische Flüssigkeit bevorzugt ein Salz von Imidazoliumkationen und TFSI-Anionen.

**[0059]** Im Herstellungsverfahren **S10** sind die Mittel zum Mischen von Wasser, LiTFSI und der ionischen Flüssigkeit nicht besonders beschränkt. Ein bekanntes Mischhilfsmittel kann angewandt werden. Die Reihenfolge des Mischens von Wasser, LiTFSI und der ionischen Flüssigkeit ist auch nicht besonders beschränkt. Wie in Fig. 2 gezeigt, wird nur ein Behälter mit Wasser, LiTFSI und der ionischen Flüssigkeit befüllt, um sie stehenzulassen, zu mischen, und schließlich wird die wässrige Elektrolytlösung **50** erhalten. Gemäß den Erkenntnissen der Erfinder der vorliegenden Anmeldung, wenn Wasser, LiTFSI und die ionische Flüssigkeit gemischt werden, können die Wasserphase und eine Phase einer ionischen Flüssigkeit gleich nach dem Mischen getrennt sein, aber die Wasserphase und Phase einer ionischen Flüssigkeit mischen sich mit dem Verstreichen der Zeit, und eine geeignet einheitliche Lösung kann erzielt werden.

**[0060]** Im Herstellungsverfahren **S10** kann man eine Lösung (A), die durch Lösen von LiTFSI in Wasser erhalten ist, und eine Lösung (B), die durch Lösen von LiTFSI in der ionischen Flüssigkeit erhalten ist, angefertigt werden, und diese Lösungen (A) und (B) können gemischt werden, um die wässrige Elektrolytlösung zu erhalten.

**[0061]** Im Herstellungsverfahren **S10** ist das Volumenverhältnis des Wassers und der ionischen Flüssigkeit nicht besonders beschränkt. Das Volumenverhältnis kann angesichts des Potentialfensters, der Viskosität etc. von der wässrigen Elektrolytlösung bevorzugt bestimmt werden. Zum Beispiel ist das Volumen der ionischen Flüssigkeit bevorzugt 0,1 bis 10 mal so groß wie das von Wasser. Die Untergrenze ist stärker bevorzugt nicht weniger als 0,3 mal, und die Obergrenze ist stärker bevorzugt nicht mehr als 3 mal.

**[0062]** Im Herstellungsverfahren **S10** sind die Konzentrationen an LiTFSI und der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Elektrolytlösung **50** nicht besonders beschränkt. Die Konzentrationen davon werden bevorzugt eingestellt, so dass die Konzentrationen an Lithiumionen, TFSI-Anionen und den spezifischen Kationen in der wässrigen Elektrolytlösung **50** innerhalb der oben beschriebenen bevorzugten Bereiche sind. Zum Beispiel ist bevorzugt nicht weniger als 1 Mol LiTFSI pro Kilogramm an Wasser enthalten.

## Herstellungsverfahren von wässriger Lithiumionen-Sekundärbatterie

**[0063]** Fig. 3 ist ein Fließdiagramm eines Verfahrens **S20** zum Herstellen der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000**. Wie in Fig. 3 gezeigt, beinhaltet das Herstellungsverfahren **S20** die Schritte des Herstellens der wässrigen Elektrolytlösung **50** gemäß dem Herstellungsverfahren **S10**, das Herstellen **S21** der Kathode **100**, das Herstellen **S22** der Anode **200** und das Unterbringen **S23** der hergestellten wässrigen Elektrolytlösung **50**, Kathode **100** und Anode **200** in dem Batteriegehäuse. Selbstverständlich ist die Reihenfolge der Schritte **S10**, **S21** und **S22** im Herstellungsverfahren **S20** nicht besonders beschränkt.

## Herstellen von wässriger Elektrolytlösung

**[0064]** Das Verfahren zum Herstellen der wässrigen Elektrolytlösung **50** ist wie oben beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung davon wird hier ausgelassen.

## Herstellen von Kathode

**[0065]** Der Schritt zum Herstellen der Kathode **S21** kann genauso wie bekannte Schritte sein. Zum Beispiel wird das Kathodenaktivmaterial etc., um die Kathodenaktivmaterialschicht **20** zu bilden, in einem Lösungsmittel dispergiert, um eine Kathodenmischungspaste (Aufschlämmung) zu erhalten. Wasser und verschiedene organische Lösungsmittel können als das Lösungsmittel, das in diesem Fall verwendet wird, ohne spezifische Beschränkungen verwendet werden. Eine Oberfläche des Kathodenstromabnehmers **10** wird mit der Kathodenmischungspaste (Aufschlämmung) unter Verwendung eines Rakels oder dergleichen beschichtet, und danach getrocknet, um die Kathodenaktivmaterialschicht **20** über die Oberfläche des Kathodenstromabnehmers **10** zu bilden, um die Kathode **100** zu ergeben. Elektrostatisches Sprühbeschichten, Eintauchbeschichten, Sprühbeschichten oder dergleichen können auch als das Beschichtungsverfahren anstelle eines Rakelverfahrens angewandt werden.

## Herstellen von Anoden

**[0066]** Der Schritt zum Herstellen der Anode **S22** kann genauso wie bekannte Schritte sein. Zum Beispiel wird das Anodenaktivmaterial etc., um die Anodenaktivmaterialschicht **40** zu bilden, in einem Lösungsmittel dispergiert, um eine Anodenmischungspaste (Aufschlämmung) zu erhalten. Wasser und verschiedene organische Lösungsmittel können als das Lösungsmittel, das in diesem Fall verwendet wird, ohne spezifische Beschränkungen verwendet werden. Eine Oberfläche des Anodenstromabnehmers **30** wird mit der Anodenmischungspaste (Aufschlämmung) unter Verwendung eines Rakels oder dergleichen beschichtet, und danach getrocknet, um die Anodenaktivmaterialschicht **40** über die Oberfläche des Anodenstromabnehmers **30** zu bilden, um die Anode **200** zu ergeben. Elektrostatisches Sprühbeschichten, Eintauchbeschichten, Sprühbeschichten oder dergleichen können auch als das Beschichtungsverfahren anstelle eines Rakelverfahrens angewandt werden.

## Unterbringen im Batteriegehäuse

**[0067]** Die hergestellte wässrige Elektrolytlösung **50**, Kathode **100** und Anode **200** werden im Batteriegehäuse untergebracht, um die wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000** zu ergeben. Zum Beispiel wird der Separator **51** zwischen die Kathode **100** und die Anode **200** eingefügt, um einen Stapel zu erhalten, der den Kathodenstromabnehmer **10**, die Kathodenaktivmaterialschicht **20**, den Separator **51**, die Anodenaktivmaterialschicht **40** und den Anodenstromabnehmer **30** in dieser Reihenfolge beinhaltet. Der Stapel wird, falls notwendig, mit anderen Elementen, wie etwa Anschlüssen, ausgestattet. Der Stapel wird im Batteriegehäuse untergebracht, und das Batteriegehäuse wird mit der wässrigen Elektrolytlösung **50** befüllt. Das Batteriegehäuse, in dem der Stapel untergebracht ist und mit der Elektrolytlösung befüllt ist, wird versiegelt, so dass der Stapel in der wässrigen Elektrolytlösung **50** eingetaucht ist, um die wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie **1000** zu ergeben.

## Beispiele

## Herstellung von wässriger Elektrolytlösung

(Vergleichsbeispiel 1)

**[0068]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 5 Mol LiTFSI gelöst, um eine wässrige Elektrolytlösung von Vergleichsbeispiel 1 zu erhalten.

(Vergleichsbeispiel 2)

**[0069]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 10 Mol LiTFSI gelöst, um eine wässrige Elektrolytlösung von Vergleichsbeispiel 2 zu erhalten.

(Vergleichsbeispiel 3)

**[0070]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 21 Mol LiTFSI gelöst, um eine wässrige Elektrolytlösung von Vergleichsbeispiel 3 zu erhalten.

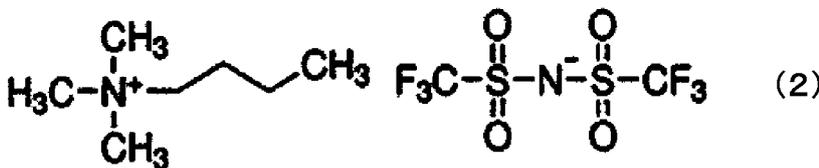
(Beispiel 1)

**[0071]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 5 Mol LiTFSI als eine Lösung **(A1)** gelöst.

**[0072]** Pro Kilogramm einer ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (2) (Butyltrimethylammonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid, BTMA-TFSI), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung **(B1)** gelöst.

**[0073]** Die Lösungen **(A1)** und **(B1)** wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 1 zu erhalten.

[Chem. 2]



Butyltrimethylammonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid

(Beispiel 2)

**[0074]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 10 Mol LiTFSI als eine Lösung **(A2)** gelöst.

**[0075]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (2), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung **(B2)** gelöst.

**[0076]** Die Lösungen **(A2)** und **(B2)** wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 2 zu erhalten.

(Beispiel 3)

**[0077]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 21 Mol LiTFSI als eine Lösung **(A3)** gelöst.

**[0078]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (2), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung **(B3)** gelöst.

**[0079]** Die Lösungen **(A3)** und **(B3)** wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 3 zu erhalten.

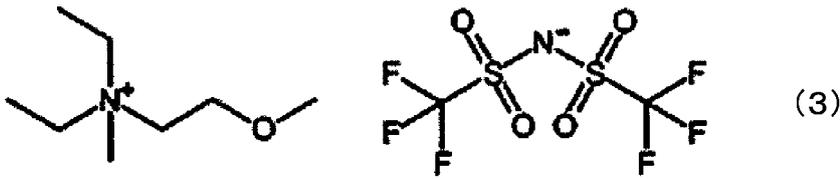
(Beispiel 4)

**[0080]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 5 Mol LiTFSI als eine Lösung **(A4)** gelöst.

**[0081]** Pro Kilogramm einer ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (3) (N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid, DEME-TFSI), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung **(B4)** gelöst.

**[0082]** Die Lösungen **(A4)** und **(B4)** wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 4 zu erhalten.

[Chem. 3]



(N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid

(Beispiel 5)

**[0083]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 10 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A5**) gelöst.**[0084]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (3), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B5**) gelöst.**[0085]** Die Lösungen (**A5**) und (**B5**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 5 zu erhalten.

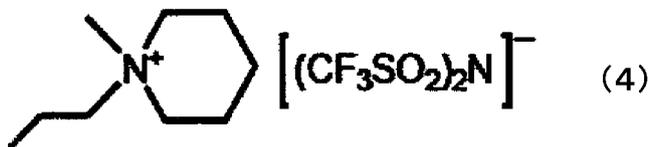
(Beispiel 6)

**[0086]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 21 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A6**) gelöst.**[0087]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (3), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B6**) gelöst.**[0088]** Die Lösungen (**A6**) und (**B6**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 6 zu erhalten.

(Beispiel 7)

**[0089]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 5 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A7**) gelöst.**[0090]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (4) (N-Methyl-N-propylpiperidinium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid, PP13-TFSI), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B7**) gelöst.**[0091]** Die Lösungen (**A7**) und (**B7**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 7 zu erhalten.

[Chem. 4]



(N-Methyl-N-propylpiperidinium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid

(Beispiel 8)

**[0092]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 10 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A8**) gelöst.**[0093]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (4), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B8**) gelöst.

**[0094]** Die Lösungen (**A8**) und (**B8**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 8 zu erhalten.

(Beispiel 9)

**[0095]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden **21** Mol LiTFSI als eine Lösung (**A9**) gelöst.

**[0096]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (4), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B9**) gelöst.

**[0097]** Die Lösungen (**A9**) und (**B9**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 9 zu erhalten.

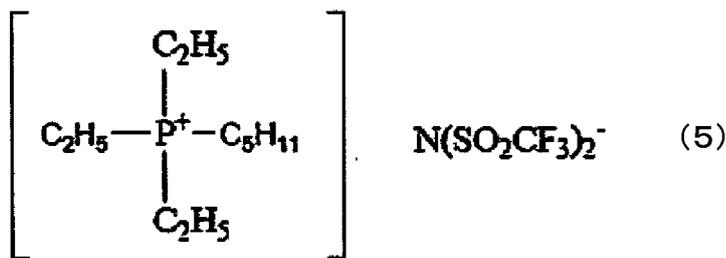
(Beispiel 10)

**[0098]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 5 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A10**) gelöst.

**[0099]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (5) (Triethylpentylphosphonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid, P2225-TFSI), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B10**) gelöst.

**[0100]** Die Lösungen (**A10**) und (**B10**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 10 zu erhalten.

[Chem. 5]



Triethylpentylphosphonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid

(Beispiel 11)

**[0101]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 10 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A11**) gelöst.

**[0102]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (5), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B11**) gelöst.

**[0103]** Die Lösungen (**A11**) und (**B11**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 11 zu erhalten.

(Beispiel 12)

**[0104]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden **21** Mol LiTFSI als eine Lösung (**A12**) gelöst.

**[0105]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (5), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B12**) gelöst.

**[0106]** Die Lösungen (**A12**) und (**B12**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 12 zu erhalten.

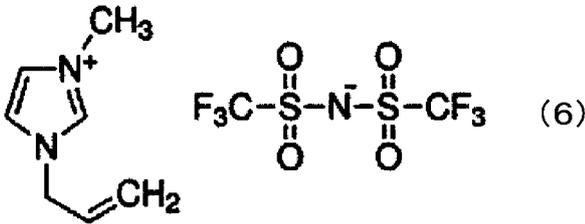
(Beispiel 13)

**[0107]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 5 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A13**) gelöst.

**[0108]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die folgende Formel (6) (1-Allyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid, AMLm-TFSI), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B13**) gelöst.

**[0109]** Die Lösungen (**A13**) und (**B13**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 13 zu erhalten.

[Chem. 6]



1-Allyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid

(Beispiel 14)

**[0110]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 10 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A14**) gelöst.

**[0111]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (6), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B14**) gelöst.

**[0112]** Die Lösungen (**A14**) und (**B14**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 14 zu erhalten.

(Beispiel 15)

**[0113]** Pro Kilogramm an reinem Wasser wurden 21 Mol LiTFSI als eine Lösung (**A15**) gelöst.

**[0114]** Pro Kilogramm der ionischen Flüssigkeit, dargestellt durch die Formel (6), wurden 1 Mol LiTFSI als eine Lösung (**B15**) gelöst.

**[0115]** Die Lösungen (**A15**) und (**B15**) wurden gemischt, um ein Volumenverhältnis von 1:1 aufzuweisen, um eine wässrige Elektrolytlösung von Beispiel 15 zu erhalten.

#### Herstellen von Elektroden

**[0116]** Als das Kathodenaktivmaterial wurde  $\text{LiFePO}_4$  angefertigt.  $\text{LiFePO}_4$  weist ein flaches Redoxpotential von 3,5 V vs  $\text{Li/Li}^+$  auf, und wurde daher als ein Referenzpotential verwendet.

**[0117]** Als das Anodenaktivmaterial wurde  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  angefertigt.

**[0118]** Als das leitfähige Additiv wurde Acetylschwarz angefertigt.

**[0119]** Als das Bindemittel wurde PVdF angefertigt.

**[0120]** Das Kathodenaktivmaterial, das leitfähige Additiv und das Bindemittel wurden gemischt, um eine Kathodenaktivmaterialschicht mit einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  über eine Ti-Folie (Kathodenstromabnehmer) zu bilden. Das Zusammensetzungsverhältnis der Kathodenaktivmaterialschicht war: Kathodenaktivmaterial : leitfähiges Additiv : Bindemittel = 85:10:5, bezüglich des Massenverhältnisses.

**[0121]** Das Anodenaktivmaterial, das leitfähige Additiv und das Bindemittel wurden gemischt, um eine Anodenaktivmaterialschicht mit einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  über eine Ti-Folie (Anodenstromabnehmer) zu bilden. Das Zusammensetzungsverhältnis der Anodenaktivmaterialschicht war: Anodenaktivmaterial : leitfähiges Additiv : Bindemittel = 85:10:5, bezüglich des Massenverhältnisses.

**[0122]** Die Gewichte der Elektronen waren: Kathode: 15 mg/cm<sup>2</sup> (76 µmt); Anode: 10 mg/cm<sup>2</sup> (53 µmt).

Herstellen von wässriger Lithiumionen-Sekundärbatterie

**[0123]** Die hergestellte wässrige Elektrolytlösung, Kathode und Anode wurden als eine Kopfzelle (Knopfzelle, CR2032) verwendet, um eine wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie zur Evaluation zu erhalten.

Evaluation der Leistungsfähigkeit der Batterie

Entladekapazität (mAh/g)

**[0124]** Die initiale Entladekapazität, wenn Laden und Entladen bei 0,1 C im Stromwert bei 25°C in der Umgebungstemperatur ausgeführt wurden, wurde gemessen.

Coulomb-Effizienz (%)

**[0125]** Das Verhältnis der initialen Ladekapazität zu der initialen Entladekapazität, wenn Laden und Entladen bei 0,1 C im Stromwert bei 25°C in der Umgebungstemperatur ausgeführt wurden, wurde als die Coulomb-Effizienz bestimmt.

Kapazitätsbeibehaltung (%)

**[0126]** Das Verhältnis der Entladekapazität beim dritten Zyklus zu der initialen Entladekapazität, wenn Laden und Entladen bei 0,1 C im Stromwert bei 25°C in der Umgebungstemperatur ausgeführt wurden, wurde als die Kapazitätsbeibehaltung bestimmt.

Selbstentladerate (%)

**[0127]** Das Verhältnis der Entladekapazität nach dem Beibehalten des geladenen Zustands für 20 Stunden zu der Ladekapazität, wenn Laden bei 0,1 C im Stromwert bei 25°C in der Umgebungstemperatur ausgeführt wurde, wurde als die Selbstentladerate bestimmt.

Hysteresis (mV)

**[0128]** Die Differenz zwischen der mittleren Ladespannung und der mittleren Entladespannung, wenn Laden und Entladen bei 0,1 C im Stromwert bei 25°C in der Umgebungstemperatur ausgeführt wurden, wurde als die Hysteresis bestimmt.

Ergebnisse der Evaluation

**[0129]** Die Ergebnisse der Evaluation sind in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

	Ionische Flüssigkeit	LiTFSI-Konzentration in der Lösung (A) (mol/kg)	Entladekapazität (mAh/g)	Coulomb Effizienz (%)	Kapazitätsbeibehaltung (%)	Selbstentladerate (%)	Hysteresis (mV)
Vgl. Bsp. 1	-	5	-	-	-	-	-
Vgl. Bsp. 2	-	10	-	-	-	-	-
Vgl. Bsp. 3	-	21	15	16	27	0	390
Bsp. 1	BTMA-TFSI	5	9	5	20	0	187
Bsp. 2		10	33	13	11	2	163
Bsp. 3		21	102	58	75	65	152

	Ionische Flüssigkeit	LiTFSI-Konzentration in der Lösung (A) (mol/kg)	Entladekapazität (mAh/g)	Coulomb Effizienz (%)	Kapazitätsbeibehaltung (%)	Selbstentladerate (%)	Hysteresse (mV)
Bsp. 4	DEME-TFSI	5	8	5	11	0	190
Bsp. 5		10	32	20	48	5	175
Bsp. 6		21	113	65	85	58	160
Bsp. 7	PP13-TFSI	5	2	3	8	0	210
Bsp. 8		10	35	21	36	6	153
Bsp. 9		21	110	63	86	69	125
Bsp. 10	P2225-TFSI	5	8	6	21	0	209
Bsp. 11		10	39	22	46	2	162
Bsp. 12		21	117	67	88	70	132
Bsp. 13	AMIm-TFSI	5	12	7	42	0	98
Bsp. 14		10	46	26	65	7	86
Bsp. 15		21	143	82	89	75	65

**[0130]** Fig. 4 bis Fig. 9 zeigen Lade-Entladekurven der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterien, wenn die Batterien unter Verwendung der wässrigen Elektrolytlösungen von Vergleichsbeispiel 3 und Beispielen 3, 6, 9, 12 und 15 zur Referenz konfiguriert wurden.

**[0131]** Wie von den in Tabelle 1 und Fig. 4 gezeigten Ergebnissen ersichtlich, wenn die wässrigen Elektrolytlösungen von Vergleichsbeispielen 1 und 2 verwendet werden, ist es unter Verwendung von  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  als Anodenaktivmaterial unmöglich, die wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterien zu laden und zu entladen. Andererseits macht es eine hohe Konzentration an LiTFSI in der wässrigen Elektrolytlösung, wie in Vergleichsbeispiel 3, möglich, die wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie geringfügig zu laden und zu entladen.

**[0132]** Im Gegensatz dazu, wie von den in Tabelle 1 und Fig. 5 bis Fig. 9 gezeigten Ergebnissen ersichtlich, wenn bestimmte Kationen (Kationen, die von den ionischen Flüssigkeiten abstammt) in die wässrigen Elektrolytlösungen (Beispiele 1 bis 15) zugemischt wurden, waren die wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterien dazu fähig, geladen und entladen zu werden, selbst wenn die LiTFSI-Konzentrationen in den Lösungen (A) der wässrigen Elektrolytlösungen so gering wie 5 Mol/kg oder 10 Mol/kg waren. Wenn die LiTFSI-Konzentration in den Lösungen (A) in den wässrigen Elektrolytlösungen so hoch wie 21 Mol/kg war, waren die Eigenschaften der Batterien dramatisch verbessert, egal welches Kation zugemischt wurde. Der Grund, warum sich die Eigenschaften der Batterien verbesserten, ist unbekannt, aber es wird prognostiziert, dass die Abstoßung von spezifischen Kationen die Adsorption von Wasser zu den Anoden unterdrückt, was die reduktive Zersetzung von Wasser unterdrückt. Es wird auch prognostiziert, dass das Zumischen von spezifischen Kationen nicht solvatisierte freie Wassermoleküle in den wässrigen Elektrolytlösungen verringert, was die reduktive Zersetzung von Wasser unterdrückt.

**[0133]** Spezifisch wurden exzellente Eigenschaften der Batterien erzielt, wenn Imidazoliumkationen wie in den Beispielen 13 bis 15 zugemischt wurden. Der Grund, warum Imidazoliumkationen den Effekt dramatisch hervorbringen, ist unbekannt, aber es wird prognostiziert, dass Imidazoliumkationen die Zersetzung von Wasser durch einen Mechanismus unterdrücken, der sich von dem der anderen spezifischen Kationen unterscheidet. Alternativ wird angenommen, dass Imidazoliumkationen verglichen mit den anderen spezifischen Kationen leicht reduziert werden können. Daher wird prognostiziert, dass Imidazoliumkationen reduziert werden, um sich zu zersetzen, um eine stabile ESI zu bilden, bevor Lithiumionen in die Anodenaktivmaterialien durch Laden inseriert werden.

**[0134]** Wie oben beschrieben wurde herausgefunden, dass in der wässrigen Elektrolytlösung, die Wasser, Lithiumionen und TFSI-Anionen beinhaltet, das weitere Zumischen eines Kations, das eine ionische Flüssigkeit bilden kann, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation, die reduktive

Zersetzung von Wasser beim Laden und Entladen der wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie unterdrücken kann, um exzellente Eigenschaften der Batterie sicherzustellen.

**[0135]** Als das Anodenaktivmaterial wurde in den Beispielen  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  verwendet. Das Anodenaktivmaterial ist nicht darauf beschränkt. Zum Beispiel, wenn Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) als das Anodenaktivmaterial verwendet wird, kann die Anode unter milderen Bedingungen geladen und entladen werden, und es ist für das Wasser schwieriger, reduziert zu werden, um sich zu zersetzen, verglichen mit dem Fall der Verwendung von  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  als das Anodenaktivmaterial. Das heißt, es wird angenommen, dass, selbst wenn die LiTFSI-Konzentration in der Lösung (A) weniger als 5 Mol/kg ist, es das Zumischen der oben beschriebenen spezifischen Kationen möglich macht, das Laden und Entladen einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie auszuführen, die irgendein Anodenaktivmaterial anwendet. Wie oben beschrieben können die Konzentrationen an Lithiumionen und TFSI-Anionen in der wässrigen Elektrolytlösung gemäß der Art des Anodenaktivmaterials und der Konzentration von spezifischen Kationen, die zuzumischen sind, geeignet verändert werden. Zum Beispiel, selbst wenn die Konzentrationen an Lithiumionen und TFSI-Anionen in der wässrigen Elektrolytlösung 1 Mol/kg sind, wird der Effekt durch zugemischte spezifische Kationen hervorgebracht, was es möglich macht, das Laden und Entladen als eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß der Art des Anodenaktivmaterials auszuführen.

**[0136]** Als das Kathodenaktivmaterial wurde in den Beispielen  $\text{LiFePO}_4$  verwendet. Das Kathodenaktivmaterial ist nicht auf dieses beschränkt. Das Kathodenaktivmaterial kann gemäß dem Potentialfenster der wässrigen Elektrolytlösung auf der Oxidationsseite etc. geeignet bestimmt werden.

#### Industrielle Ausführbarkeit

**[0137]** Die wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie unter Verwendung der wässrigen Elektrolytlösung dieser Offenbarung weist eine hohe Entladekapazität auf und kann in einem weiten Gebiet von Stromquellen verwendet werden, wie etwa großformatige Bordstromquellen und kleine Stromquellen für tragbare Endgeräte.

#### Bezugszeichenliste

10	Kathodenstromabnehmer
20	Kathodenaktivmaterialschicht
21	Kathodenaktivmaterial
22	leitfähiges Additiv
23	Bindemittel
30	Anodenstromabnehmer
40	Anodenaktivmaterialschicht
41	Anodenaktivmaterial
42	leitfähiges Additiv
43	Bindemittel
50	wässrige Elektrolytlösung
51	Separator
100	Kathode
200	Anode
1000	wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie

**ZITATE ENHALTEN 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**

- JP 2009259473 A [0003]
- JP 2012009322 A [0003]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Liumin Suo, et al., „Water-in-salt“ electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, Science 350, 938 (2015) [0004]

### Patentansprüche

1. Wässrige Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, die umfasst:  
Wasser;  
ein Lithiumion;  
ein TFSI-Anion; und  
ein Kation, das eine ionische Flüssigkeit bilden kann, wenn das Kation zusammen mit dem TFSI-Anion in einer atmosphärischen Umgebung ein Salz bildet, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation.
2. Wässrige Elektrolytlösung nach Anspruch 1, wobei nicht weniger als 1 Mol der Lithiumionen und nicht weniger als 1 Mol der TFSI-Anionen pro Kilogramm des Wassers beinhaltet sind.
3. Wässrige Elektrolytlösung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Kation zumindest das Imidazoliumkation ist.
4. Wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie, die umfasst:  
eine Kathode;  
eine Anode; und  
die wässrige Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Wässrige Lithiumionen-Sekundärbatterie nach Anspruch 4, wobei die Anode  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  als ein Anodenaktivmaterial enthält.
6. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, wobei das Verfahren umfasst:  
Mischen von Wasser, LiTFSI und einer ionischen Flüssigkeit,  
wobei die ionische Flüssigkeit ein Salz von einem Kation und einem TFSI-Anion ist, wobei das Kation zumindest eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Ammoniumkation, einem Piperidiniumkation, einem Phosphoniumkation und einem Imidazoliumkation.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Gehalt vom LiTFSI nicht weniger als 1 Mol pro Kilogramm des Wassers ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die ionische Flüssigkeit ein Salz des Imidazoliumkations und des TFSI-Anions ist.
9. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Lithiumionen-Sekundärbatterie, wobei das Verfahren umfasst:  
Herstellen einer wässrigen Elektrolytlösung durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8;  
Herstellen einer Kathode;  
Herstellen einer Anode; und  
Unterbringen der wässrigen Elektrolytlösung, der Kathode und der Anode in einem Batteriegehäuse.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  als ein Anodenaktivmaterial in der Anode verwendet wird.

Es folgen 9 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

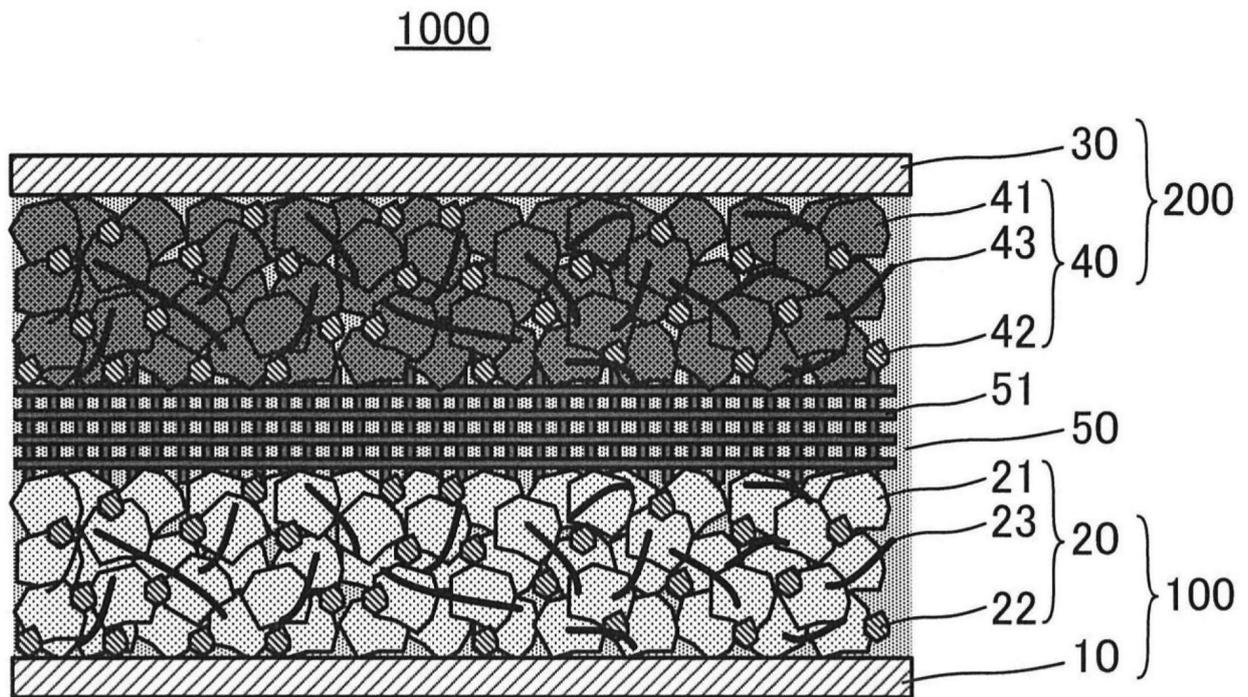


Fig. 2

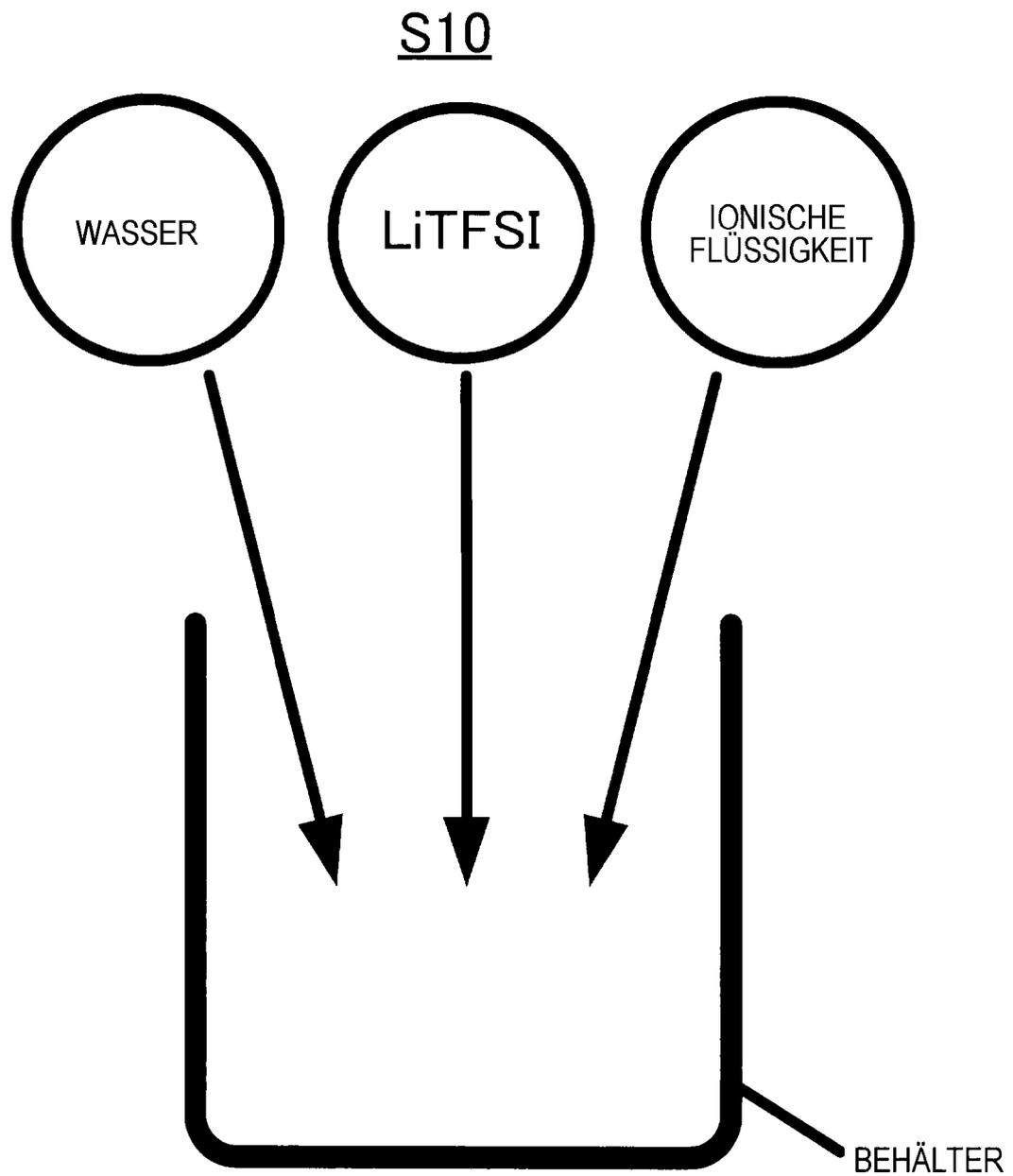


Fig. 3

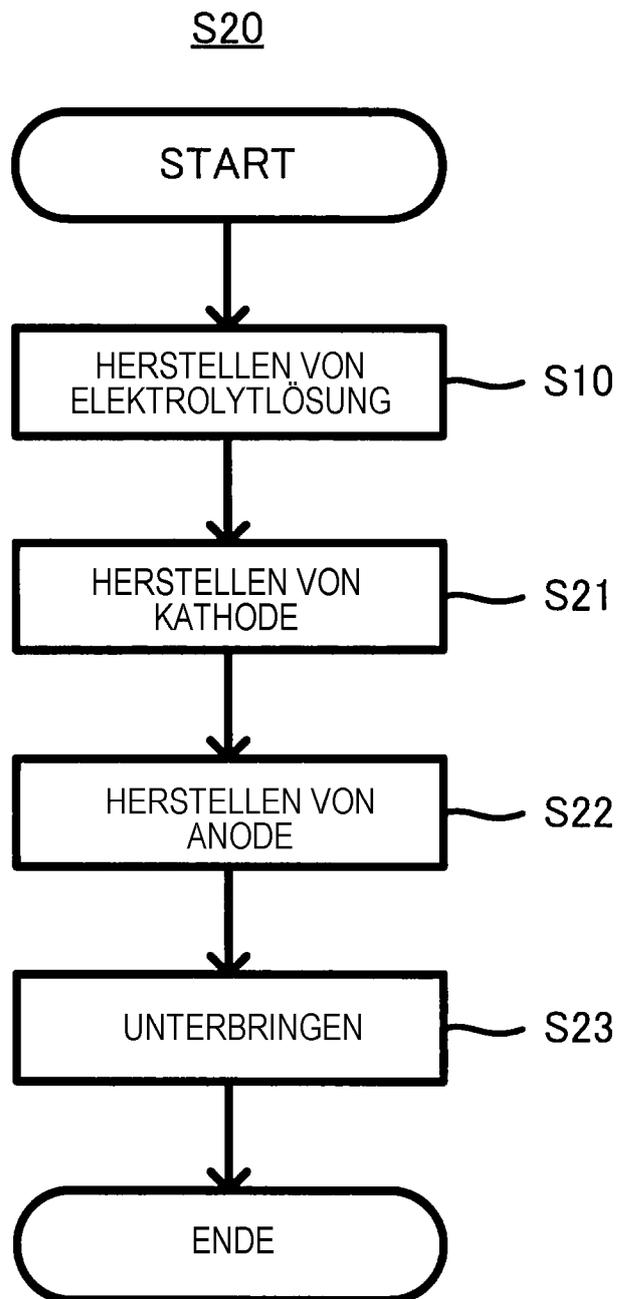


Fig. 4

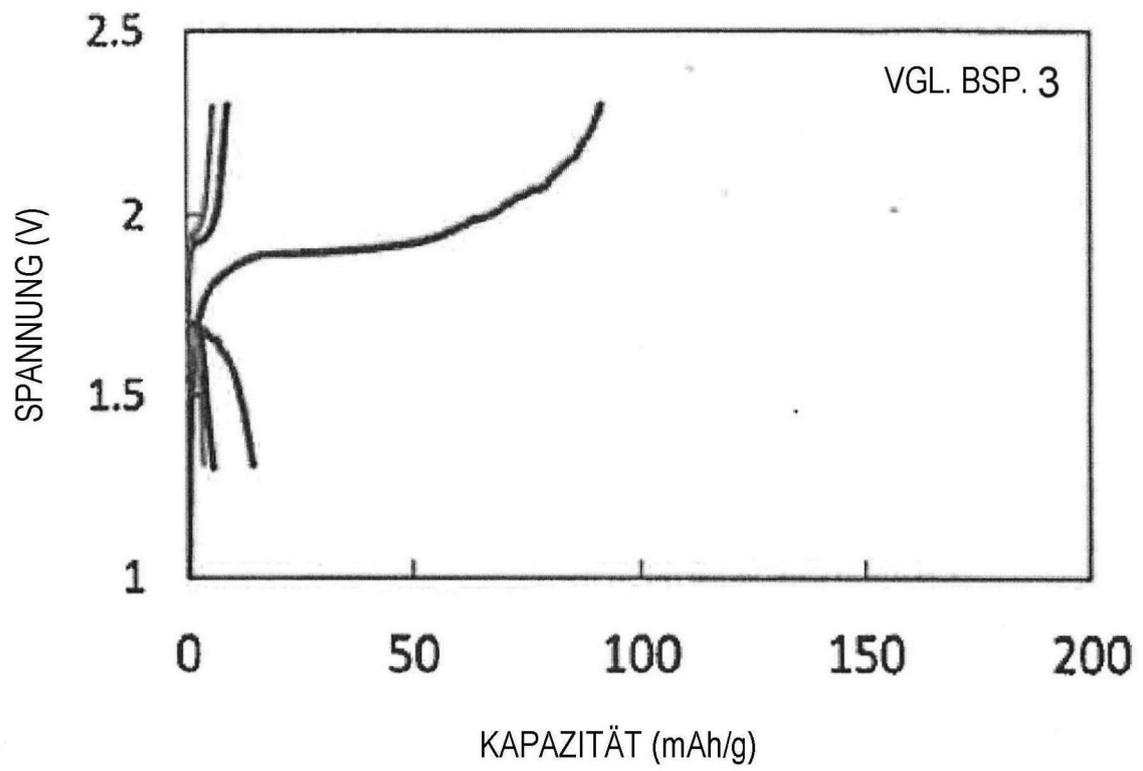


Fig. 5

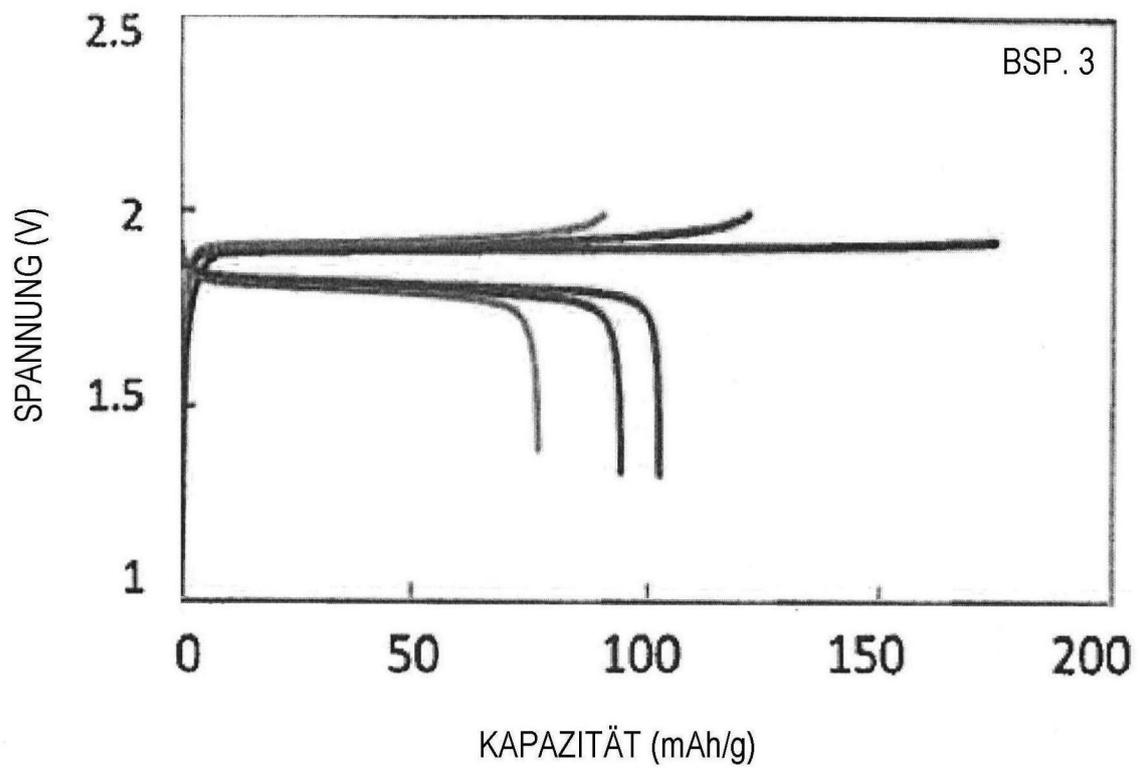


Fig. 6

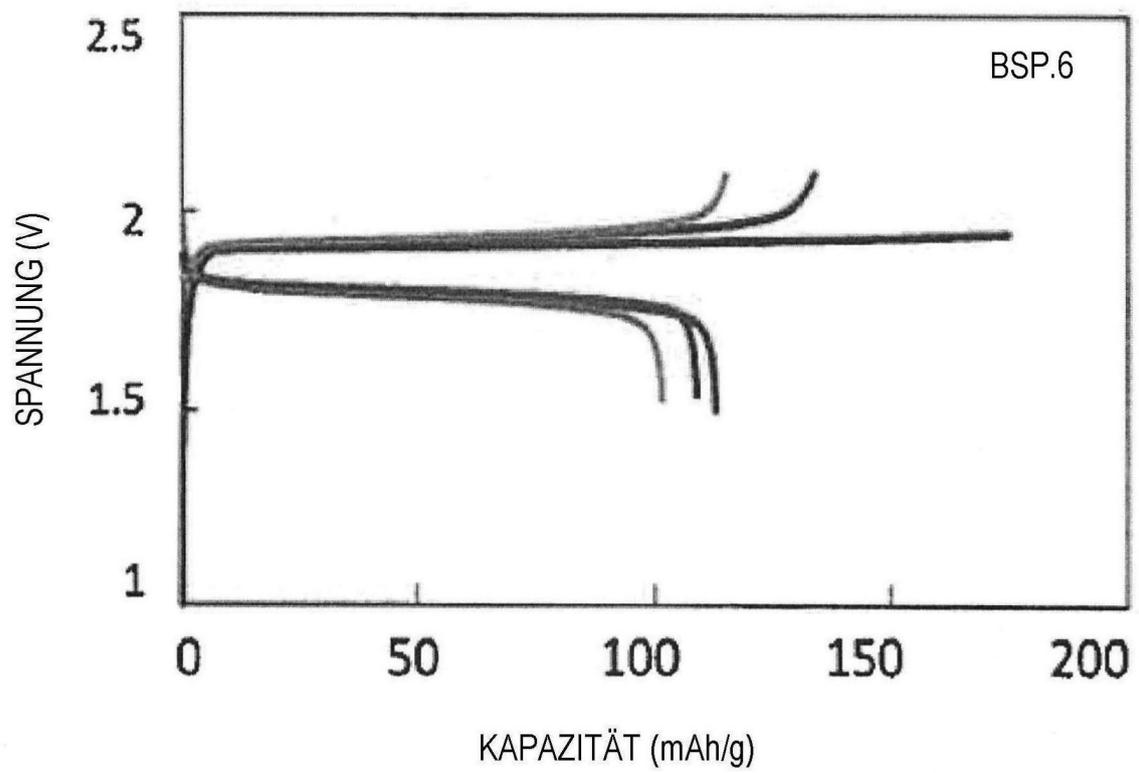


Fig. 7

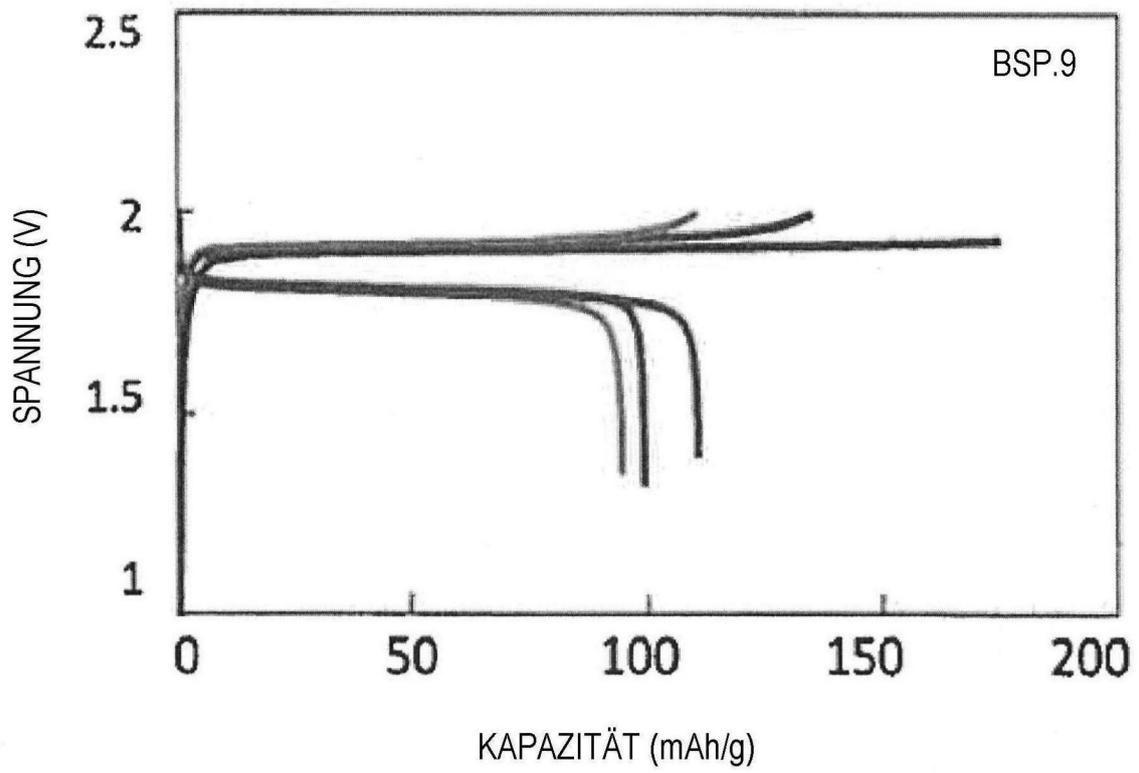


Fig. 8

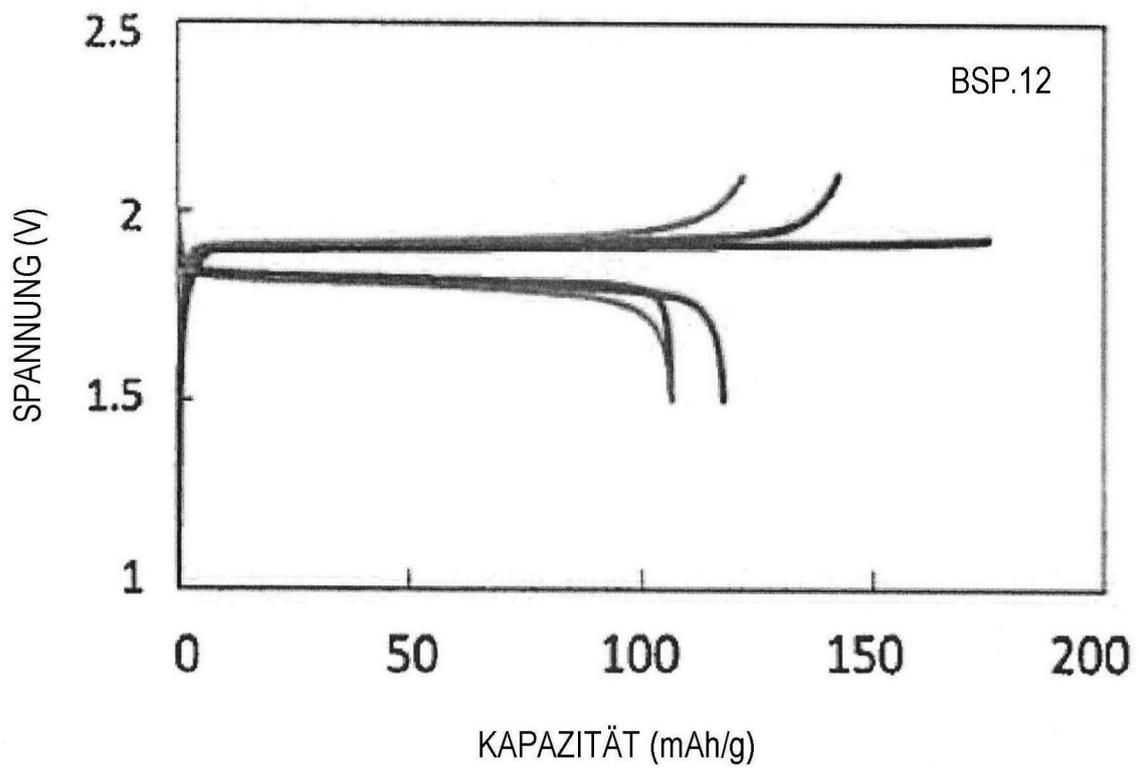


Fig. 9

