



(10) **DE 10 2014 205 945 B4** 2025.06.12

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 205 945.3**
(22) Anmeldetag: **31.03.2014**
(43) Offenlegungstag: **01.10.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.06.2025**

(51) Int Cl.: **H01M 4/139** (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft,
80809 München, DE**

(72) Erfinder:
**Lupart, Saskia, Dr., 81241 München, DE; Wöhrle,
Thomas, Dr., 80807 München, DE**

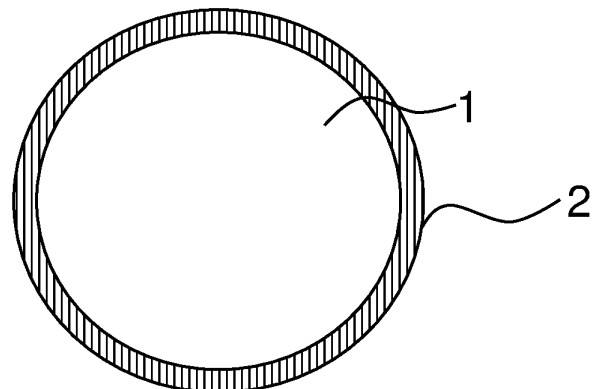
**CHEN J M ET AL: "Electrochemical studies on
LiCoO₂ surface coated with Y₃Al₅O₁₂ for lithium-
ion cells", JOURNAL OF POWER SOURCES,
ELSEVIER SA, CH, vol. 189, no. 1, 1 April 2009
(2009-04-01), Seiten 279 - 287, XP025982697,
ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.
JPOWSOUR.2008.09.049.**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2012 203 139	A1
DE	10 2012 205 931	A1
DE	10 2012 224 377	A1
US	2010 / 0 190 058	A1
US	2010 / 0 233 548	A1
US	2011 / 0 045 355	A1
CN	102 738 451	A

(54) Bezeichnung: **Aktives Kathodenmaterial für sekundäre Lithium-Zellen und Batterien**

(57) Hauptanspruch: Kathodenmaterial umfassend Teilchen aus Lithium-Metalloxid mit einer Beschichtung, wobei die Beschichtung aus einem festen Lithium-Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur besteht und durch ein physikalisches Verfahren auf das Lithium-Metalloxid abgeschieden wurde, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Metalloxid die allgemeine Formel $x\text{LiMO}_2(1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ mit $0 < x < 1$ aufweist, wobei M für mindestens ein Metall mit der mittleren Oxidationsstufe von drei steht, das mindestens Nickel umfasst, und M' für mindestens ein Ion mit der mittleren Oxidationsstufe von vier steht, das mindestens Mangan umfasst.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kathodenmaterial für sekundäre Lithium-Zellen, bzw. Batterien. Die Erfindung betrifft zudem eine positive Elektrode und eine elektrochemische Vorrichtung umfassend das Kathodenmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kathodenmaterials.

[0002] Unter einer Batterie versteht man mindestens zwei verschaltete Zellen. In der vorliegenden Beschreibung werden die Begriffe Zelle und Batterie synonym verwendet.

[0003] Ein Beispiel für sekundäre Lithium Batterien sind Lithium-Ionen-Batterien. In diesem Batteriesystem wird die elektrische Energie mittels Lithium-Ionen (an der negativen Elektrode) und (zumeist) Übergangsmetall-Oxiden (an der positiven Elektrode) in einem chemischen Prozess durch Interkalationsprozesse gespeichert. In Lithium-Ionen-Batterien kann Lithium in ionisierter Form durch den Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden hin- und herwandern. Im Gegensatz zu den Lithium-Ionen sind die an der Kathode vorhandenen Übergangsmetall-Ionen ortsfest und ändern ihre Struktur bei Ein- und Auslagerung nicht

[0004] Dieser Lithium-Ionen-Fluss ist zum Ausgleich des externen Stromflusses beim Laden und Entladen nötig, damit die Elektroden selbst (weitgehend) elektrisch neutral bleiben. Beim Entladen geben Lithium-Atome an der negativen Elektrode jeweils ein Elektron ab, welches über den externen Stromkreis zur positiven Elektrode fließt. Gleichzeitig wandern gleich viele Lithium-Ionen durch den Elektrolyten von der negativen (Anode) zur positiven Elektrode (Kathode). An der positiven Elektrode nehmen aber nicht die Lithium-Ionen das Elektron wieder auf, sondern die dort vorhandenen und im geladenen Zustand stark ionisierten Übergangsmetallionen. In Lithium-Ionen Systemen können das Kobalt-, Nickel-, Mangan-, Eisen-Ionen usw. sein. Das Lithium liegt im entladenen Zustand an der positiven Elektrode somit weiterhin in Ionen-Form vor.

[0005] Die derzeit verwendeten Kathodenmaterialien in sekundären Lithium-Batterien stellen einen Flaschenhals der Lithium-Ionen-Technologie im Hinblick auf die Kosten und Kapazität der Batterie dar. Vor diesem Hintergrund ist die Suche nach einer neuen Generation an Kathodenmaterialien, die Kathoden mit einer erhöhten Kapazität, guten Ratenfähigkeit, hohen Arbeitsspannung sowie einem langen und sicheren Zyklusleben ermöglichen, besonders für den Betrieb in großformatigen Zellen, unerlässlich.

[0006] CN 102738451 A offenbart ein Kathodenmaterial für Lithiumbatterien, wobei das aktive Kathodenmaterial mit Hilfe eines Sol-Gel-Verfahrens mit anschließendem Sintern mit einem schnellen Lithium-Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur beschichtet wurde.

[0007] Sébastien Patoux et al., „High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application“, Journal of Power Sources - J POWER SOURCES, vol. 189 (2009), Nr. 1, Seiten 344-352 offenbart Hochspannungs-Spinelloxide (HV-Spinelle) für Lithiumionen-Batterien mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$, worin M ein Übergangsmetallelement ist.

[0008] J. Liu, A. Manthiram, Journal of the Electrochemical Society 156, S13, 2009 und J. Liu and A. Manthiram, Chem. Mater. 21, 1695, 2009 offenbaren Kathodenmaterialien aus mit Al_2O_3 beschichteten HV-Spinellen.

[0009] DE 102012203139 A1 betrifft eine Feststoffzelle (All-Solid-State-Zelle), welche eine Lithium enthaltende Anode, eine Kathode und einen zwischen der Anode und der Kathode angeordneten, Lithiumionen leitenden Festkörperelektrolytseparator umfasst. Um die Sicherheit und Zyklusbeständigkeit der Zelle zu verbessern, umfasst die Kathode einen Verbundwerkstoff, welcher mindestens ein Lithiumtitanat und mindestens einen Lithiumionen leitenden Festkörperelektrolyten umfasst. Darüber hinaus betrifft die Erfindung eine entsprechende Feststoffbatterie sowie ein damit ausgestattetes mobiles oder stationäres System.

[0010] CHEN J M ET AL: „Electrochemical studies on LiCoO_2 surface coated with $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion cells“, JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 189, no. 1, 1 April 2009 (2009-04-01), Seiten 279 - 287, XP025982697, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.09.049 betrifft mit granatartigen Ionenleitern beschichtete Oxide vom Spinelltyp.

[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien mit verbesserter Lebensdauer, Energiedichte, Stabilität und Leistung bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, eine Elektrode und eine elektrochemische Vorrichtung umfassend das Kathodenmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kathodenmaterials bereitzustellen.

[0012] Die vorstehende Aufgabe wird durch ein Kathodenmaterial nach Anspruch 1, eine Elektrode nach Anspruch 7 und eine elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 9 gelöst.

[0013] Bevorzugte Ausführungsformen werden in den abhängigen Ansprüchen dargestellt. Der Begriff Lithium-Metalloxid bezeichnet in der vorliegenden Beschreibung alle für aktive Kathodenmaterialien geeignete Verbindungen, die neben Lithium mindestens ein weiteres Metall, das aus der Gruppe der Übergangsmetalle ausgewählt ist, sowie Sauerstoff umfassen. Eine auf diese Weise hergestellte Beschichtung unterscheidet sich strukturell von durch Sol-Gel-Verfahren abgeschiedenen und anschließend gesinterten Beschichtungen durch die geringere Rauigkeit und höherer Geschlossenheit der Beschichtung. Dieser Unterschied ist durch Elektronentransmissionsmikroskopie nachweisbar (vgl. beispielsweise Elektronentransmissionsmikroskopie-Aufnahmen für durch Sol-Gel-Verfahren mit ZrO_2 beschichtetes LiCoO_2 in: Chen, Z.H. und Dahn J.R., Solid-State Lett., 2002, 5, A213-A216).

[0014] Als schnellen Lithium-Ionenleiter mit granatartiger (englisch: „garnet-type“) Kristallstruktur sind solche geeignet, die in DE 102007030604 A1 und DE 102004010892 B3 beschrieben werden. Beispielsweise kann als schneller Lithium-Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) oder $\text{Li}_6\text{A-La}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) verwendet werden.

[0015] Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Kathodenmaterials in einer Lithiumionenbatterie kann die Zersetzung von Flüssigelektrolyten (beispielsweise 1M Lithium Hexafluorophosphat (LiPF_6) in einer Mischung aus den organischen Lösungsmitteln Ethylencarbonat(EC) und Ethymethylcarbonat(EMC)) im Potentialbereich 4,2 V bis 4,3 V signifikant verringert und so die Lebensdauer der Lithiumbatterie erhöht werden.

[0016] Vorzugsweise ist das physikalische Abscheidungsverfahren aus der Gruppe ausgewählt, die aus Atomlagenabscheidung (englisch: „atomic layer deposition“, ALD), plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (englisch: „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD“) und Laserstrahlverdampfen (englisch: „Pulsed Laser Deposition“; PLD) besteht. Weiter bevorzugt ist das Laserstrahlverdampfen und die Atomlagenabscheidung. Insbesondere bevorzugt ist die Atomlagenabscheidung.

[0017] Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung ist eine Sonderform der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), bei der die chemische Abscheidung durch ein Plasma unterstützt wird. Das Plasma kann direkt beim zu beschichtenden Substrat (Direktplasma-Methode) oder in einer getrennten Kammer (Remote-Plasma-Methode) brennen. Während bei der CVD die Dissoziation (das Aufbrechen) der Moleküle des Reaktionsgases durch externe Zufuhr von Wärme sowie die freigewordene Energie der folgenden chemischen Reaktionen geschieht, übernehmen diese Aufgabe bei der PECVD beschleunigte Elektronen im Plasma. Zusätzlich zu den auf diese Weise gebildeten Radikalen werden in einem Plasma auch Ionen erzeugt, die zusammen mit den Radikalen die Schichtabscheidung auf dem Substrat bewirken. Die Gastemperatur im Plasma erhöht sich dabei in der Regel nur um wenige Hundert Grad Celsius, wodurch im Gegensatz zur CVD auch temperaturempfindlichere Materialien beschichtet werden können.

[0018] Bei der Direktplasma-Methode wird zwischen dem zu beschichtenden Substrat und einer Gegenelektrode ein starkes elektrisches Feld angelegt, durch das ein Plasma gezündet wird. Bei der Remote-Plasma-Methode ist das Plasma so angeordnet, dass es keinen direkten Kontakt zum Substrat hat. Dadurch erzielt man Vorteile bzgl. selektiver Anregung von einzelnen Komponenten eines Prozessgasgemisches und verringert die Möglichkeit einer Plasmaschädigung der Substratoberfläche durch die Ionen. Nachteile sind evtl. der Verlust von Radikalen auf der Strecke zwischen Remote-Plasma und Substrat und die Möglichkeit von Gasphasenreaktionen bevor die reaktiven Gasmoleküle die Substratoberfläche erreicht haben.

[0019] Die Plasmen können auch induktiv/kapazitiv durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes erzeugt werden, wodurch Elektroden überflüssig werden.

[0020] Laserstrahlverdampfen ist ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD-Verfahren) und eng verwandt mit dem thermischen Verdampfen. Man versteht darunter die Abscheidung von Schichten durch Laserablation. Hierzu werden sowohl der abzuscheidende Schichtwerkstoff (Target) als auch die Unterlage, auf der die Schicht abgeschieden werden soll (Substrat) in einem Vakuumbehälter (Rezipient) platziert.

[0021] Das Material des Targets wird in einer Vakuumkammer mit gepulster Laserstrahlung hoher Intensität beleuchtet ($\approx 10 \text{ MW/cm}^2$) und dadurch verdampft. Der Verdampfungsprozess des Targetmaterials erfolgt

dabei über die Absorption der Energie des Laserstrahls durch das zu verdampfende Material. Ab einer bestimmten (ausreichenden) Energiemenge bildet sich am Target ein Plasma, aus dem sich Atome vom Target lösen können. Unter Verwendung großer Prozessgasdrücke (> 1 mbar) ist in der Gasphase die Kondensation des Materialdampfes zu Clustern (Atomgruppen) möglich. Dieser Materialdampf bewegt sich durch die Vakuumkammer weg vom Target hin zum Substrat und kondensiert dort zu einer dünnen Schicht. Für die Herstellung von kristallinen Schichten wird das Substrat zusätzlich beheizt, um Diffusionsprozesse und somit die Umordnung der Atome zu ermöglichen. Auf diese Weise können auch andere Teilchen in den Kristall eingebaut werden, entweder um komplexere Materialien herzustellen oder eine Dotierung zu erzeugen.

[0022] Besonders gute Ergebnisse erreicht man mit UV-Lasern (z. B. XeCl- oder KrF-Excimerlaser), da deren Strahlung eine hohe Photonenenergie besitzt, welche von einer Vielzahl von Materialien absorbiert wird, da sie oberhalb der Plasmafrequenz liegt. Weitere gepulste Laser für PLD sind transversal angeregte CO_2 -Laser, gütegeschaltete Nd:YAG-Laser und zunehmend auch gepulste Femtosekundenlaser. Die Pulslänge liegt typischerweise im Bereich von 10-50 ns bei einer Wiederholungsfrequenz von einigen Hertz.

[0023] Zur Abscheidung von schnellen Lithium-Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur kann beispielsweise ein Versuchsaufbau verwendet werden, wie er in Katherine A. Sloyan et al., „Growth of crystalline garnet mixed films, superlattices and multilayers for optical applications via shuttered Combinatorial Pulsed Laser Deposition“, Optics Express, Vol. 18, Ausgabe 24, Seiten 24679-24687 (2010) beschrieben ist.

[0024] Die Atomlagenabscheidung ist ein stark verändertes CVD-Verfahren zur Abscheidung von dünnen Schichten durch zwei oder mehr zyklisch durchgeführte selbstbegrenzende Oberflächenreaktionen. Wie bei anderen CVD-Verfahren wird auch bei der ALD die Schichtbildung über eine chemische Reaktion mindestens zweier Ausgangsstoffe (Vorläuferstoffe, sogenannte Prekursor) realisiert. Im Unterschied zu herkömmlichen CVD-Verfahren werden bei der ALD die Ausgangsstoffe zyklisch nacheinander in die Reaktionskammer eingelassen. Zwischen den Gaseinlässen der Ausgangsstoffe wird die Reaktionskammer normalerweise mit einem Inertgas (z. B. Argon) gespült. Auf diese Weise sollen die Teilreaktionen klar voneinander getrennt und auf die Oberfläche begrenzt werden. Wesentliches Merkmal der ALD ist der selbst begrenzende Charakter der Teilreaktionen, das heißt, der Ausgangsstoff einer Teilreaktion reagiert nicht mit sich selbst oder Liganden von sich selbst, was das Schichtwachstum einer Teilreaktion bei beliebig langer Zeit und Gasmenge auf maximal eine Monolage pro Zyklus begrenzt.

[0025] Der Zyklus muss im Verlauf des Beschichtungsprozesses mehrmals wiederholt werden, um die gewünschte Schichtdicke zu erreichen. Im Idealfall läuft jeder Einwirkungsschritt vollständig ab, d. h., die Vorstufenmoleküle chemisorbieren oder reagieren mit den Oberflächengruppen bis die Oberfläche vollständig belegt ist. Danach findet keine weitere Adsorption statt (Selbstbegrenzung). Das Schichtwachstum ist unter diesen Reaktionsbedingungen selbstkontrollierend bzw. selbstbegrenzend, d. h., die Menge des in jedem Reaktionszyklus abgeschiedenen Schichtmaterials ist konstant.

[0026] Je nach Verfahren und Reaktor dauert ein Zyklus zwischen 0,5 und einigen Sekunden, wobei pro Zyklus 0,1 bis 3 Å an Filmmaterial erzeugt werden (stark abhängig vom Materialsystem und den Prozessparametern). In der Realität führt die räumliche Ausdehnung der Ausgangssubstrate (sterische Hinderung) sowie unvollständige Teilreaktionen jedoch dazu, dass eine geschlossene Schicht des Zielmaterials nicht mit einem Zyklus erreicht werden kann.

[0027] Trotz des nicht-idealen Wachstums bei realen Prozessen ergeben sich zusammengefasst mehrere Vorteile bei der Abscheidung von dünnen Schichten mittels Atomlagenabscheidung. Ein wesentlicher Punkt ist die sehr gute Schichtdickenkontrolle von ultra-dünnen Schichten von kleiner als 10 nm. Denn durch die erwähnte selbstbegrenzende Reaktion wächst die Schicht pro Zyklus nur um einen bestimmbaren Wert, der im Sättigungsbereich unabhängig von der Zyklusdauer ist. Die Schicht wächst proportional zur Zahl der Reaktionszyklen, was eine exakte Steuerung der Schichtdicke ermöglicht. Zudem verhindert die separate Dosierung der Vorstufensubstanzen eine unerwünschte Gasphasenreaktionen im Probenraum und ermöglicht auch den Einsatz hochreaktiver Vorstufen. Durch die feste Dosierung bleibt jedem Reaktionsschritt genügend Zeit zur Vervollständigung, dies ermöglicht hochreine Schichten auch bei relativ niedrigen Temperaturen.

[0028] Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis der Beschichtung zu dem Lithium-Metalloxid höchstens 0,01. Auf diese Weise kann im Vergleich zu einer herkömmlichen Beschichtung die Energiedichte, spezifische Energie, die Hochstrombelastbarkeit der Zelle (da die Beschichtung ein elektrischer Isolator ist) verbessert und gleichzeitig die Kosten reduziert werden. Zudem kommt es bei einem Anteil von größer 0.1 zu einer

Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit, d.h. das Lithium-Metalloxid-Teilchen wird elektrisch isoliert, da die Beschichtung lediglich ionisch leitend ist, jedoch nicht elektrisch; dabei sinkt die Leistungsfähigkeit der Elektrode bzw. Zelle Vorzugsweise weist die Beschichtung eine Dicke von 10 bis 100 nm, weiter bevorzugt 20-50 nm, auf.

[0029] Vorzugsweise ist die Beschichtung umlaufend und geschlossen. Insbesondere bevorzugt ist die Beschichtung frei von Nadellöchern (englisch: „pinholes“). Auf diese Weise kann direkter Kontakt des Elektrolyten mit dem aktiven Kathodenmaterial, d.h. dem Lithium-Metalloxid vermieden werden, so dass die unerwünschte Zersetzung des Elektrolyten während dem Betrieb der elektrochemischen Zelle reduziert wird und die Lebensdauer der elektrochemischen Zelle so verlängert werden kann.

[0030] In einem Referenzbeispiel besitzt das Lithium-Metalloxid eine Spinell-Kristallstruktur. Beispielsweise kann Lithium-Mangan-Spinell (LiMn_2O_4) vom Spinell-Strukturtyp verwendet werden. Vorzugsweise werden dotierte oder undotierte HV-Spinelle verwendet. Insbesondere bevorzugt sind HV-Spinelle mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$, worin M ein Übergangsmetallelement ist und x je nach Übergangsmetallelement unterschiedliche Werte zwischen 0 und 2 annehmen kann. Beispielsweise kann der HV-Spinell $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ verwendet werden. Solche Materialien werden beispielsweise in Sébastien Patoux et al., „High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application“, Journal of Power Sources - J Power Sources, Bd. 189 (2009), Nr. 1, Seiten 344-352 offenbart.

[0031] Erfindungsgemäß weist das Schicht Lithium-Metalloxid die allgemeine Formel $x\text{LiMO}_2(1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ mit $0 < x < 1$ auf, wobei M für mindestens ein Metall mit der mittleren Oxidationsstufe von drei steht, das mindestens Nickel umfasst, und M' für mindestens ein Ion mit der mittleren Oxidationsstufe von vier steht, das mindestens Mangan umfasst. Solche Materialien werden beispielsweise in Michael M. Thackeray et al, Journal of Materials Chemistry, J MATER CHEM, 2007, 17, 3112-3125 offenbart.

[0032] In einem Referenzbeispiel ist das Lithium-Metalloxid ein geschichtetes Ni-Oxid mit $\alpha\text{-NaCrO}_2$ Struktur mit mindestens 30% Ni-Gehalt. Solche Materialien werden beispielsweise in EP 0017400B1 (Goodenough, J.B. et al.) offenbart.

[0033] In einem Referenzbeispiel ist das Lithium-Metalloxid ein LiMSiO_4 , worin M ein Metall ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe, Mn, Ni, Co und einer Mischung davon besteht. Solche Materialien werden beispielsweise in Zhou F, Cococcioni M, Kang K, Ceder G.; „The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiM-SiO_4 olivines with M = Fe, Mn, Co, Ni“, [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 1144-1148 beschrieben.

[0034] In einem Referenzbeispiel besitzt das Lithium-Metalloxid eine Olivin-Struktur. In diesem Referenzbeispiel ist ein Material mit der allgemeinen Formel LiMPO_4 , worin M ein zweiwertiges Metall ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} und einer Mischung davon besteht, bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist LiMnO_4 . Diese Materialien werden beispielsweise in Zhumabay Bakonov und Izumi Taniguchi, „ LiMnPO_4 Olivine as a Cathode for Lithium Batteries“, The Open Materials Science Journal, 2011, 5, (Suppl 1: M4)222-227 beschrieben.

[0035] Vorzugsweise ist die mittlere gewichtsbezogene Teilchengröße d_{50} der Teilchen aus Lithium-Metalloxid 0,1 - 30 μm , vorzugsweise 0,5 - 20 μm .

[0036] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrode umfassend das vorstehende Kathodenmaterial und einen Stromkollektor. Beispielsweise kann als Stromkollektor gewalzte Aluminium-Folie verwendet werden. Vorzugsweise umfasst die Elektrode ferner Binder und ein elektrisch leitendes Additiv. Das elektrisch leitende Additiv kann Kohlenstoff umfassen. Vorzugsweise werden Kohlenstofffasern, Ruß oder eine Mischung davon verwendet. Insbesondere bevorzugt ist Leitruß, z.B. Super P von Firma Timcal.

[0037] In einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine elektrochemische Vorrichtung umfassend vorstehend beschriebene Elektrode als positive Elektrode, ein Ionen leitendes Medium und eine negative Elektrode. Vorzugsweise ist die Vorrichtung als Batterie ausgestaltet.

[0038] In einem Referenzbeispiel betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Kathodenmaterials, wobei Teilchen aus Lithium-Metalloxid mit einer Beschichtung aus einem festen Lithium-Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur durch ein physikalisches Verfahren auf das Lithium-Metalloxid abgeschieden werden. Vorzugsweise ist das physikalische Abscheidungsverfahren aus der Gruppe ausge-

wählt, die aus Atomlagenabscheidung (ALD), plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) und Laserstrahlverdampfen (PLD) besteht. Insbesondere bevorzugt ist die Atomlagenabscheidung.

Fig. 1 zeigt eine schematische Zeichnung ein Teilchen aus Lithium-Metalloxid (1) mit einer Beschichtung mit einem schnellen Lithiumionenleiter vom granatartigen Kristallstrukturtyp (2), wobei die Beschichtung durch ein Sol-Gel-Verfahren (Stand der Technik) abgeschieden und anschließend gesintert wurde.

Fig. 2 zeigt eine schematische Zeichnung ein Teilchen aus Lithium-Metalloxid (1) mit einer Beschichtung mit einem schnellen Lithiumionenleiter vom granatartigen Kristallstrukturtyp (2), wobei die Beschichtung durch ein physikalisches Verfahren abgeschieden wurde.

[0039] In einem Ausführungsbeispiel wird die Kathodenschutzschicht mittels PLD auf HV-Spinell ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$)-Teilchen mit einer gewichtsbezogenen mittleren Teilchengröße d_{50} von $10\mu\text{m}$ abgeschieden. Als Target wird eine über Standard Sol-gel Methoden hergestellte granatartige Verbindung verwendet. Die Synthesebedingungen während des Abscheidungsprozesses finden unter O_2 Atmosphäre mit einem Sauerstoffdruck zwischen 1 und 10 Pa statt.

[0040] Die Beschichtung wird durch bildgebende Verfahren untersucht, um auszuschließen, dass es sich um ein sog. „rough“ Coating handelt, bei dem nicht die komplette Oberfläche des Aktivmaterials bedeckt ist. Hierfür eignet sich z.B. REM (Rasterelektronen-Mikroskopie). Zur Analyse der Zusammensetzung der Schutzschicht wird eine Elementaranalyse der Oberfläche (XPS) durchgeführt. Alternativ können auch andere Strukturanalysemethoden verwendet werden, wie etwa Röntgenpulverdiffraktometrie an.

[0041] Für die Analyse der Dicke können XRR Analysen (Röntgenreflektometrie) verwendet werden.

[0042] Es werden Laborzellen konfektioniert mit 40mAh nominaler Kapazität für Langzeit-Zyklisierung nach folgendem Aufbau: Aluminium-Verbundfolie als Verpackungsmaterial (Fa. Showa, JP); Hitachi SMG A3 synthetischer Graphit, Celgard $25\mu\text{m}$ Separator PP/PE/PP (Typ 2335) mit der zur Kathode gewandten Seite mit $3\mu\text{m}$ Al_2O_3 /PVdF-HFP (80:20 w/w) Beschichtung, PVdF (Kathodenbinder), CMC/SBR (Anodenbinder). Flüssigelektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC:DEC (3/7, v/v).

[0043] Varianten:

- a) Referenz Zelle mit HV Spinell ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$) ohne Granat-Festkörper-Beschichtung.
- b) Zelle mit HV Spinell ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$) mit Al_2O_3 Beschichtung nach Stand der Technik.
- c) Zelle mit HV Spinell ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$) mit erfindungsgemäßer Granat-Festkörperbeschichtung.

Tabelle 1 : Ergebnisse der Raumtemperatur-Langzeitzyklisierung (1C Ladung, 1C Entladung)

Zell-Variante	Zyklen bis 80% Restkapazität der Nominalkapazität erreicht werden. 1C Zyklisierung	Bemerkung
a: ohne jede Schutzschicht.	300	PartikelOberfläche ohne Schutz
b: Schutzschicht S.d. T.	400	Oberfläche-Oberfläche mit Schutz, aber ohne
		Li-Leiter-Funktion
c: erfindungsgemäße Schutzschicht	450	Oberfläche-Oberfläche mit Schutz, aber mit Li-Leiter-Funktion

Patentansprüche

1. Kathodenmaterial umfassend Teilchen aus Lithium-Metalloxid mit einer Beschichtung, wobei die Beschichtung aus einem festen Lithium-Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur besteht und durch ein physikalisches Verfahren auf das Lithium-Metalloxid abgeschieden wurde, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lithium-Metalloxid die allgemeine Formel $x\text{LiMO}_2(1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ mit $0 < x < 1$ aufweist, wobei M für mindestens ein Metall mit der mittleren Oxidationsstufe von drei steht, das mindestens Nickel umfasst, und M' für mindestens ein Ion mit der mittleren Oxidationsstufe von vier steht, das mindestens Mangan umfasst.

2. Kathodenmaterial nach Anspruch 1, wobei das physikalische Abscheidungsverfahren aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Atomlagenabscheidung (ALD), plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) und Laserstrahlverdampfen (PLD) besteht.
3. Kathodenmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei das molare Verhältnis der Beschichtung zu dem Lithium-Metalloxid höchstens 0,01 beträgt.
4. Kathodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung eine Dicke von 10 bis 100 nm, vorzugsweise 20 -50 nm, aufweist.
5. Kathodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung umlaufend und geschlossen ist.
6. Kathodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Größe der Teilchen aus Lithium-Metalloxid 0,1 -30 μm , vorzugsweise 0,5 - 20 μm , ist.
7. Elektrode umfassend das Kathodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und einen Stromkollektor.
8. Elektrode nach Anspruch 7, wobei die Elektrode ferner Binder und ein Leitadditiv umfasst.
9. Elektrochemische Vorrichtung umfassend die Elektrode nach Anspruch 7 oder 8 als positive Elektrode, ein Ionen leitendes Medium und eine negative Elektrode.
10. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 9, wobei die Vorrichtung als Batterie ausgestaltet ist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

FIG 1

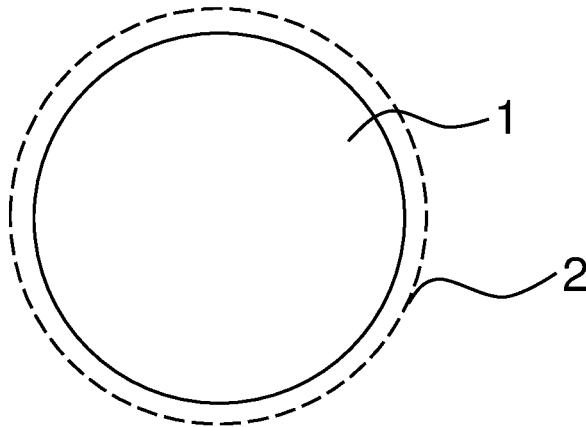


FIG 2

