



(10) **DE 10 2008 001 119 B4** 2016.12.29

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 001 119.3**  
(22) Anmeldetag: **10.04.2008**  
(43) Offenlegungstag: **15.10.2009**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **29.12.2016**

(51) Int Cl.: **H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/48** (2010.01)  
**H01M 4/70** (2006.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)

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:  
**Sineurop Nanotech GmbH, 70182 Stuttgart, DE;**  
**TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-**  
**shi, Aichi-ken, JP**

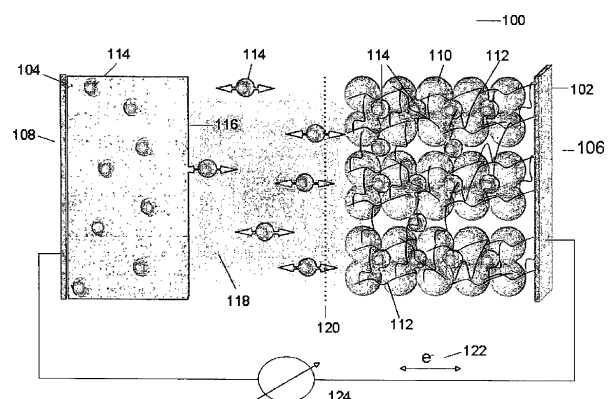
(72) Erfinder:  
**Roth, Siegm, Prof. Dr., 70182 Stuttgart, DE;**  
**Dettlaff-Weglikowska, Urszula, 73760 Ostfildern,**  
**DE; Koga, Hideyuki, Shizuoka, JP; Sato, Norio,**  
**Zaventem, BE**

(74) Vertreter:  
**Richardt Patentanwälte PartG mbB, 65185**  
**Wiesbaden, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**siehe Folgeseiten**

(54) Bezeichnung: **Elektrodenmaterial**

(57) Hauptanspruch: Elektrodenmaterial mit zumindest einer ersten (110) und einer zweiten (112) Komponente, wobei:  
– die erste Komponente (110) zur Einlagerung von Lithiumionen ausgebildet ist,  
– die zweite Komponente Nanoröhren umfasst, wobei die Nanoröhren in einem Netzwerk (112) von Nanoröhren angeordnet sind, wobei das Netzwerk (112) von Nanoröhren aus miteinander verschränkten Bündeln von Nanoröhren besteht, wobei das Elektrodenmaterial mechanisch selbsttragend ist,  
wobei die erste Komponente zumindest teilweise an die Nanoröhren adsorbiert ist oder wobei die Nanoröhren zumindest teilweise durch eine kristalline Struktur von kristallinen Partikeln der ersten Komponente umgeben sind.



(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2007 / 0 153 362 A1  
US 5 910 382 A  
US 5 955 218 A  
WO 2007/ 093 856 A1

**CHEN, J.; WANG S.; WHITTINGHAM M. S.:**  
Hydrothermal synthesis of cathode materials. In:  
Journal of Power Sources, Vol. 174, 2007, S. 442-  
448. - ISSN 0378-7753

**DELACOURT, C.; POIZOT, P.; MORCRETTE, M.;**  
**TARASCON, J.-M.; MASQUELIER, C.:** One-Step  
Low-Temperature Route for the Preparation of  
Electrochemically Active LiMnPO<sub>4</sub> Powders. In:  
Chem. Mater., Vol. 16, 2004, S. 93-99 - ISSN 0897-  
4756

**DREZEN, T.; KWON, N.-H.; BOWEN, P.;**  
**TEERLINCK, I.; ISONO, M.; EXNAR, I.:** Effect of  
particle size on LiMnPO<sub>4</sub> cathodes. In: Journal of  
Power Sources, Vol. 174, 2007, S. 949-953. - ISSN  
0378-7753

**LI, X.; KANG, F.; BAI, X.; SHEN, W.:** A  
novel network composite cathode of LiFePO<sub>4</sub>/  
multiwalled carbon nanotubes with high  
rate capability for lithium ion batteries. In:  
Electrochemistry Communications, Vol. 9, 2007,  
No. 4, S. 663-666. - ISSN 1388-2481

**MI C.H.; ZHANG X.G.; ZHAO X.B.; LI H.L.:**  
Synthesis and performance of LiMn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>/  
nano-carbon webs composite cathode. In:  
Materials Science and Engineering B, Vol. 129,  
2006, S. 8-13. - ISSN 0921-5107

**SHEEM, K.; LEE Y.H.; LIM, H.S.:** High-density  
positive electrodes containing carbon nanotubes  
for use in Li-ions cells. In.: Journal of Power  
Sources Vol. 158, 2006, S. 1425-1430 - ISSN 0378-  
7753

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Elektrodenmaterial, eine Verwendung eines Elektrodenmaterials, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrodenmaterials

**[0002]** Batterien gehören zu den wichtigsten Stromquellen, die in den verschiedensten Arten von Arbeitsbereichen Anwendung finden. Nahezu beliebige elektrische Verbraucher können mit Batterien bestückt werden, um so elektrische Energie zu nutzen, welche aus einer Entladung der Batterie durch eine elektrochemische Redoxreaktion resultiert.

**[0003]** Dabei ist „Batterie“ der Oberbegriff für mehrere in Serie geschaltete galvanische Zellen oder galvanische Elemente, die zu einem Paket zusammengefasst in einem Batteriegehäuse untergebracht sind. Die Reaktion „Entladung“, welche die Energie zur Verfügung stellt, ist aus zwei Teilreaktionen zusammengesetzt, einem Oxidationsprozess an einer negativen Elektrode und einem Reduktionsprozess an einer positiven Elektrode. Die Elektrode, bei welcher die entsprechende Teilreaktion im Vergleich zur anderen Elektrode mit dem niedrigen Redoxpotenzial abläuft, ist die negative Elektrode, die andere die positive Elektrode. Bei der Entladung der Zelle werden an der negativen Elektrode durch den Oxidationsprozess Elektronen freigesetzt, wohingegen an der positiven Elektrode die entsprechende Menge von freigesetzten Elektronen über einen Reduktionsprozess aufgenommen wird. Der daraus resultierende Elektronenstrom fließt durch einen äußeren Verbraucherstromkreis. Innerhalb der Zelle wird der Strom zwischen den Elektroden durch Ionen in einem ionisch leitenden Elektrolyten getragen, wobei die Ionen und Elektronenreaktionen in oder an der Elektrode miteinander gekoppelt sind.

**[0004]** Im Gegensatz zu Primärzellen sind bei wieder aufladbaren Zellen die elektrochemischen Entladungsreaktionen weitgehend reversibel, sodass eine mehrfache Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie und zurück erfolgen kann.

**[0005]** Lithium ist ein weit verbreitetes negatives Elektrodenmaterial für Batterien. Dies rührt aus der Tatsache her, dass Lithium das negativste Standardpotenzial aller Elemente besitzt, was es ermöglicht hohe Zellspannungen zu realisieren. Ebenso sind mit Lithium theoretisch extrem hohe erreichbare Batteriekapazitäten erzielbar. Allerdings wird seit vielen Jahren an der Entwicklung geeigneter Elektrodenmaterialien zur Aufnahme und Abgabe von Lithiumionen in Verbindung mit entsprechenden Elektrolytmaterialien gearbeitet, um die hohe theoretische Energiedichte von Lithiumbatterien in der Praxis überhaupt zu erreichen. Ein Elektrodenmaterial, mit welchem sich hohe Entladespannungen unter Beibehaltung einer hohen

Kapazität realisieren lassen, sind Lithium-Phosphorverbindungen in der Form von Olivinen, wie zum Beispiel  $\text{LiMPO}_4$ , wobei M ein Metall wie Eisen, Mangan und Kobalt usw. ist.

**[0006]** Zum Beispiel, offenbart J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, April 1997, S. 1188–1194, dass sich Phospho-Olivine als positives Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Lithiumbatterien eignen.

**[0007]** Ebenso beschäftigt sich J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 8, A960–A967, 2001 mit der Verwendung von Olivine-artigen Lithiumverbindungen als mögliches Kathodenmaterial für Lithiumbatterien.

**[0008]** Die US 5 910 382 A offenbart die Verwendung von Übergangsmetallverbindungen mit einer geordneten Olivine oder rhomboedrischen Nasicon-Struktur als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Alkaliionen-Batterien.

**[0009]** Die in diesen Schriften offenbarten Lithiumverbindungen haben zwar den großen Vorteil einer effizienten Einlagerung von Lithiumionen in die Gitterstruktur der besagten Verbindungen, sind jedoch mit dem Nachteil verbunden, dass die elektrische Leitfähigkeit solcher Lithiumverbindungen in der Form von Nanopartikeln nicht effizient genug ist, um als Elektrodenmaterial in einer Batterie in Verbindung mit der Ableitung von Elektronen Anwendung zu finden. Aus diesem Grund wurde dazu übergegangen, solche Lithiumverbindungen mit Kohlenstoff zu beschichten.

**[0010]** Beispielsweise offenbart die US 2002/0195591 A1 eine Lithium-Eisen-Phosphorverbindung, bei welcher eine Kohlenstoffbeschichtung die effiziente Ableitung von entstehenden Elektronen bei der Redoxreaktion ermöglicht.

**[0011]** Jedoch ergibt sich hier wiederum der Nachteil, dass eine solche Kohlenstoffbeschichtung nur wenig transparent für die Einlagerung von Lithiumionen ist, sodass insgesamt ein Kompromiss gefunden werden muss, welcher zwischen idealer Ionenleitfähigkeit und idealer elektrischer Leitfähigkeit liegt.

**[0012]** US 5 955 218 A offenbart elektrochemische Zellen und ein Kathodenmaterial, wobei das Kathodenmaterial Hitze behandelndes Silber-Vanadiumoxid (SVO) umfasst. Zur Steigerung der Leitfähigkeit des Kathodenmaterials wird ferner vorgeschlagen, Kohlenstoffmaterialien, wie zum Beispiel Kohlenstoff Nanoröhren beizusetzen. Das Silber-Vanadiumoxid-Kathodenmaterial hat vorzugsweise eine kristalline Struktur, wobei nach einer Ausführungsform das Silber-Vanadiumoxid-Material zusammen mit dem Kohlenstoff-Material verpresst wird.

**[0013]** Als nächstkommender Stand der Technik wird Li, X.; Kang, F.; Bai, X.; Shen, W.: A novel network composite cathode of  $\text{LiFePO}_4$ /multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries. In: *Electrochemistry Communications*, Volume 9, Issue 4, April 2007, Seiten 663–666 gesehen.

**[0014]** Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Elektrodenmaterial, eine entsprechende Verwendung des Elektrodenmaterials sowie ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Elektrodenmaterials zu schaffen.

**[0015]** Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgaben werden jeweils mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0016]** Erfindungsgemäß wird ein Elektrodenmaterial mit zumindest einer ersten und einer zweiten Komponente geschaffen, wobei die erste Komponente zur Einlagerung von Lithiumionen ausgebildet ist. Des Weiteren umfasst die zweite Komponente Nanoröhren. Die Nanoröhren können teilweise in die erste Komponente eingebettet sein. Teilweise eingebettet muss dabei so verstanden werden, dass Teile der Nanoröhren teilweise durch die erste Komponente umschlossen sind, das heißt, dass zum Beispiel die Nanoröhren durch die kristalline Struktur von kristallinen Partikeln der ersten Komponente umgeben sind, und dass sich diese nicht nur auf der äußeren Oberfläche einer solchen kristallinen Struktur befinden. Es ist jedoch auch möglich, dass die Nanoröhren teilweise von den kristallinen Partikeln umklammert sind. Das Netzwerk von Nanoröhren besteht aus miteinander verschränkten Bündeln von Nanoröhren, wobei das Elektrodenmaterial mechanisch selbsttragend ist.

**[0017]** Das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial hat den Vorteil, dass es sowohl die Eigenschaften einer guten Einlagerungsfähigkeit von Lithiumionen in die erste Komponente und gleichzeitig die Eigenschaft einer hohen elektrischen Leitfähigkeit durch die Verwendung von in einem Netzwerk angeordneten Nanoröhren vereinigt. Damit kann ein ideales Elektrodenmaterial zur Verfügung gestellt werden, wobei durch ein individuelles Design der ersten Komponente die Ionen-Einlagerungsfähigkeit und damit das Redoxpotenzial für vorbestimmte Anwendungen verändert werden kann. Die mechanisch selbsttragende Struktur hat dabei den Vorteil einer einfachen mechanischen Handhabbarkeit, was bei der Herstellung von elektrochemischen Zellen den Einsatz von zusätzlichen Trägermaterialien und Bindemitteln unnötig macht, was die Herstellungskosten eines solchen Elektrodenmaterials reduziert und außerdem ungewollte chemische Reaktionen mit dem Bindemittel verhindert. Durch Verwendung einer selbsttragen-

den Struktur von Nanoröhren kann eine freistehende Elektrode bereitgestellt werden.

**[0018]** Mit der Anordnung von Nanoröhren in einem Netzwerk wird gleichzeitig zwei wichtigen Aspekten Rechnung getragen: dies ist zum einen eine gute Permeabilität für die Ionen, die aufgrund der relativ geringen Nanoröhrendichte in einem solchen Nanoröhrennetzwerk gewährleistet ist. Damit können Ionen ohne Weiteres auf die Oberflächen der ersten Komponente auftreffen, welche ihrerseits selbst zumindest teilweise durchlässig für die Lithiumionen zur Einlagerung in der ersten Komponente sind. Der zweite Aspekt, dem Rechnung getragen werden kann, ist die effektive Ab- bzw. Weiterleitung von Elektronen über die Nanoröhren an einen externen Verbraucher. Aufgrund der Nanoröhrenvernetzung ist dabei die Perkolationsgrenze für eine gute elektrische Leitfähigkeit niedrig, womit die Menge an verwendeten Nanoröhren für ein solches Elektrodenmaterial gering gehalten werden kann. Dies ist insbesondere für Anwendungen relevant, bei welchen eine Massenproduktion von Elektrodenmaterial notwendig ist, da somit Materialeinsparungen im Vergleich zu bisher zum Beispiel in Batterien verwendeten Rußverbindungen möglich sind.

**[0019]** Insbesondere metallische Kohlenstoff-Nanoröhren sind in der Lage, in hocheffizienter Weise eine Ableitung von Elektronen zu einem äußeren Stromverbrauch zu ermöglichen. Im Falle von Kohlenstoff-Nanoröhren sind Atome entlang einer Nanoröhrenseitenwand so angeordnet, dass die  $\pi$ -Orbitale überlappen und somit einen metallischen, eindimensionalen ballistischen Leiter zu bilden. Die daraus resultierende hohe elektrische Leitfähigkeit der Nanoröhren reduziert ohmsche Verluste im Elektrodenmaterial signifikant. Da außerdem insbesondere Kohlenstoff-Nanoröhren eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit aufweisen, wird auftretende Wärme bei der Verwendung des Elektrodenmaterials zum Beispiel in Batterien effizient an die Umgebung abgeleitet.

**[0020]** Es sei hier angemerkt, dass anstatt von Nanoröhren auch Nanofasern mit einem Durchmesser in Mikrometer-, vorzugsweise im Nanometerbereich verwendet werden können.

**[0021]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der ersten Komponente um Material mit einer Korngröße von weniger als 200 nm, bevorzugter Weise lediglich wenigen Nanometern. Damit ist es möglich, eine hohe Elektrodenmaterialdichte zu realisieren, und gleichzeitig zu gewährleisten, dass aufgrund ihrer Feinkörnigkeit die erste Komponente das Nanoröhrennetzwerk weitgehend ausfüllt, sodass Elektronen effizient an das Nanoröhrennetzwerk abgeleitet bzw. von diesem aufgenommen werden können.

**[0022]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der ersten Komponente um Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  mit  $\text{M} = \text{Ti, V, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, Pb, Cd, Ba, Be}$ , und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  mit  $0 < y < 1$  und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_3$  mit  $\text{M} = \text{Fe, V, Mn, Ti}$  und  $\text{X} = \text{Si, P, As}$  oder S.

**[0023]** Damit kann eine hohe Vielfalt von Materialien verwendet werden, um somit je nach Anwendungszweck bei der Verwendung in Elektrolytzellen die Kapazität und Entladespannung individuell anzupassen. Dabei sind auch entsprechende Mischungen der besagten Verbindungen möglich.

**[0024]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Nanoröhren um Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Metalloxidnanoröhren. Entscheidend ist hierbei jedoch, wie bereits oben erwähnt, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und bezüglich des Nanoröhrennetzwerks eine gute Permeabilität zur Einlagerung von Lithiumionen in die erste Komponente.

**[0025]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung sind die Nanoröhren chemisch funktionalisiert. Dabei kann eine solche chemische Funktionalisierung so gestaltet sein, dass eine optimale Kontaktwechselwirkung zwischen den verwendeten Elektrolyten, den Nanoröhren und der ersten Komponente besteht. Dies gewährleistet einen optimalen Elektronenabtransport über die Nanoröhren. Gleichzeitig ist des Weiteren auch ein optimaler Ionenaustausch möglich. Eine Funktionalisierung der Nanoröhren kann des Weiteren für eine Verbindung der Nanoröhren untereinander durchgeführt werden, was weiter die mechanische Stabilität und Leitfähigkeit des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials erhöht.

**[0026]** Allgemein kann eine chemische Funktionalisierung durch Behandlung mit oxidierenden Säuren erfolgen. Ebenso möglich ist eine „nicht-kovalente“ chemische Funktionalisierung durch Behandlung mit Netzmitteln wie SDS, AOT, Tween 80.

**[0027]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung ist die erste Komponente zumindest teilweise an die Nanoröhren adsorbiert. Dabei kann die Funktionalisierung so ausgebildet sein, dass die erste Komponente an die Nanoröhren aufgrund der Funktionalisierung adsorbiert ist. Eine Adsorption der ersten Komponente an die Nanoröhren ist hilfreich um, wie bereits oben erwähnt, eine optimale Dissipation der Elektronen zu gewährleisten, welche während der Redoxreaktion entstehen. Eine Adsorption der ersten Komponente an die Nanoröhren und wenn nötig ebenso eine chemische Oberflächenmodifikation der ersten Komponente kann in Form von kovalenten

und nicht-kovalenten Bindungen, durch entsprechende polare funktionale Gruppen, als auch durch Van-Deer-Waals Bindungen umgesetzt werden.

**[0028]** Es sei hier angemerkt, dass bereits über die geringe Korngröße der ersten Komponente eine hervorragende Ausfüllung der Zwischenräume des Nanoröhrennetzwerks erreicht und damit hervorragende Kontaktverhältnisse zwischen der ersten Komponente und den elektrisch leitfähigen Nanoröhren geschaffen werden können. Durch jedoch eine zusätzliche Funktionalisierung der Nanoröhren in der Form, dass die Nanoröhren in die erste Komponente eingebettet sind, kann der Kontakt zwischen der ersten Komponente und den Nanoröhren weiter verbessert werden, wodurch die Effizienz bezüglich Kapazität und Entladespannung des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials weiter erhöht wird.

**[0029]** Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Einlagerung der Lithiumionen im Wesentlichen reversibel. Dies ist notwendig, um damit ein Elektrodenmaterial zu realisieren, welches zum Beispiel in wiederaufladbaren elektrochemischen Zellen Verwendung finden kann.

**[0030]** In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine elektrochemische Zelle, wobei die elektrochemische Zelle eine negative Elektrode aufweist, eine positive Elektrode aufweist und einen Elektrolyten aufweist, wobei das Material von zumindest einer der Elektroden durch das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial ausgebildet ist.

**[0031]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung enthält der Elektrolyt Polymere und/oder organische Lösungsmittel und/oder Leitsalze. Damit ist es wiederum möglich, elektrochemische Zellen für verschiedene Anwendungsgebiete individuell zu designen. Dazu gehört neben der Kapazität, Entladespannungen und anderen elektrochemischen Eigenschaften auch deren Haltbarkeit, Temperaturstabilität.

**[0032]** In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials mit den Schritten der Bereitstellung von Nanoröhren, wobei die Nanoröhren als selbsttragendes Netzwerk verfügbar sind. Des Weiteren wird eine wässrige Lösung bereitgestellt, wobei die wässrige Lösung Lithiumionen enthält. Die Nanoröhren werden zur wässrigen Lösung hinzugefügt und der pH-Wert der Lösung wird verändert, wobei die pH-Wertveränderung zum Zwecke des Ausfällens eines Salzes, welches Lithiumionen enthält, aus der wässrigen Lösung auf das Nanoröhren-Netzwerk erfolgt.

**[0033]** Dies hat den Vorteil, dass nach Veränderung des pH-Werts der Mischung und damit des Ausfällens

der ersten Komponente aus der Mischung auf das selbsttragende Netzwerk von Nanoröhren ein mechanisch stabiles Substrat zur Verfügung steht, welches eine einfache Handhabbarkeit des endgültigen Elektrodenmaterialprodukts gewährleistet.

**[0034]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung sind die Nanoröhren in einem Netzwerk angeordnet.

**[0035]** Mach einer Ausführungsform der Erfindung enthält die wässrige Lösung Mangannitrat ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ), Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) and Lithiumnitrat ( $\text{LiNO}_3$ ).

**[0036]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung enthält die wässrige Lösung ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{-COOH}$  und  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

**[0037]** Nach einer Ausführungsform der Erfindung umfasst das Herstellungsverfahren ferner den Schritt des Erhitzens der Lösung. Dies ermöglicht es, dass ein Abscheiden der ersten Komponente auf die Nanoröhren oder zusammen mit den Nanoröhren zeitlich beschleunigt wird.

**[0038]** In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von eines Elektrodenmaterials, wobei das Verfahren umfasst Bereitstellen einer ersten Komponente, wobei die erste Komponente Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{-PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{C}_z$  mit  $\text{M} = \text{Ti, V, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, Pb, Cd, Ba, Be}$  enthält, und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  mit  $0 < y < 1$  enthält und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_3$  mit  $\text{M} = \text{Fe, V, Mn, Ti}$  und  $\text{X} = \text{Si, P, As}$  oder  $\text{S}$  enthält.

**[0039]** In einem weiteren Schritt werden Nanoröhren bereitgestellt und die erste Komponente wird mit den Nanoröhren in einem organischen Lösungsmittel vermischt zum Bereitstellen einer homogenen Suspension. Schließlich wird die Suspension gefiltert zum Erhalt des Elektrodenmaterials. Zum Beispiel kann es sich bei dem organischen Lösungsmittel um NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidon) oder DMF Dimethylformamid handeln.

**[0040]** Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

**[0041]** Fig. 1 eine schematische Ansicht einer elektrochemischen Zelle,

**[0042]** Fig. 2 eine schematische Ansicht eines positiven Materials, welches Nanoröhren und die erste Komponente von  $\text{LiMnPO}_4$  enthält, wobei die Nanoröhren in einem selbsttragenden Netzwerk angeord-

net sind und wobei die Nanoröhren zumindest teilweise in die erste Komponente eingebettet sind,

**[0043]** Fig. 3 eine schematische Ansicht eines positiven Materials, welches aus Nanoröhren und der ersten Komponente von  $\text{LiMnPO}_4$  besteht, wobei die Nanoröhren in einem selbsttragenden Netzwerk angeordnet sind und wobei die Nanoröhren zumindest teilweise an die erste Komponente adsorbiert sind,

**[0044]** Fig. 4 ein Flussdiagramm eines Herstellungsverfahrens des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials,

**[0045]** Fig. 5 ein Flussdiagramm eines weiteren Herstellungsverfahrens des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials,

**[0046]** Fig. 6 ein hochauflösendes REM-Bild, welches die Struktur eines Nanoröhren-Netzwerks in Form eines selbsttragenden Netzwerkes veranschaulicht,

**[0047]** Fig. 7 veranschaulicht die elektrochemische Leistungsfähigkeit von  $\text{LiMnPO}_4$  in einem selbsttragenden Netzwerk von Nanoröhren, welches als leitfähige Elektrode verwendet wird.

**[0048]** Die Fig. 1 zeigt eine schematische Ansicht einer elektrochemischen Zelle **100**. Die elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, der positiven Elektrode **106** und der negativen Elektrode **108**. Sowohl die positive Elektrode **106** als auch die negative Elektrode **108** weisen jeweils elektrische Kontakte **102** und **104** auf, über welche Elektronen **122** aufgenommen oder abgegeben werden können. Im vorliegenden Beispiel der Fig. 1 ist zwischen den Kontakten **102** und **104** ein Messgerät **124** zwischengeschaltet, welches zur Anzeige eines Stromflusses zwischen den beiden Kontakten **102** und **104** dient.

**[0049]** Im vorliegenden Beispiel trägt die positive Elektrode **106** das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial, welches aus einem Nanoröhren-Netzwerk **112**, der ersten Komponente **110** sowie in der ersten Komponente **110** eingelagerten Lithiumionen **114** besteht. Die elektrochemische Zelle **100** weist im vorliegenden Beispiel auf der negativen Elektrodenseite metallisches Lithium oder ein Graphitmaterial **116** auf, welches zu Interkalation oder Deinterkalation von Lithiumionen **114** geeignet ist.

**[0050]** Beim Entladevorgang der elektrochemischen Zelle **100** findet nun an der negativen Elektrodenseite ein solcher Deinterkalationsprozess statt, bei welchem Lithiumionen **114** freigesetzt werden, welche mittels des Elektrolyten **118** zur positiven Elektrodenseite transportiert werden. Grund für das Freisetzen der Lithiumionen und des Transports der Lithiumionen **114** von der negativen Elektrode **108** zur positi-

ven Elektrode **106** ist das hohe Redoxpotenzial der ersten Komponente **110**. Auf der positiven Elektroden-seite **106** werden daraufhin die Lithiumionen **114** in die erste Komponente **110** bzw. deren Gitterstruktur eingelagert.

**[0051]** Gleichzeitig mit dem Freisetzen der positiv geladenen Lithiumionen findet auf der negativen Elektroden-seite **108** auch ein Freisetzen von Elektronen **122** statt, welche über den äußeren Stromkreis über die Kontakte **104** und **102** zur positiven Elektroden-seite **106** transportiert werden, um dort während der Aufnahme der Lithiumionen durch die erste Komponente für einen elektrischen Ladungsausgleich zu sorgen.

**[0052]** Die Membran **120** ist ein Separator, welcher von dem Elektrolyten **118** durchsetzt ist. Er dient dazu, eine räumliche Abtrennung zwischen der positiven Elektrode **106** und der negativen Elektrode **108** zu schaffen. Dies ist notwendig, damit zwischen diesen beiden Elektroden kein elektrischer Kurzschluss entsteht. Bilden jedoch die negative und positive Elektrode **108** und **106** jeweils für sich eine mechanisch stabile Einheit, sodass ein ungewolltes Vermischen der jeweiligen Elektrodenmaterialien ausgeschlossen werden kann, so kann auf eine solche Membran **120** verzichtet werden, was das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle vereinfacht. Dies kann insbesondere mit der Verwendung eines selbsttragenden Netzwerks von Nanoröhren, an welches die erste Komponente fest angebunden ist, realisiert werden.

**[0053]** Es sei hier angemerkt, dass das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial nach Anpassen des Redoxpotenzials sowohl auf der positiven Elektroden-seite **106** als auch auf der negativen Elektroden-seite **108** eingesetzt werden kann. Vorzugsweise findet jedoch das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial wie in der **Fig. 1** dargestellt auf der positiven Elektroden-seite **106** Verwendung.

**[0054]** Es sei außerdem noch darauf verwiesen, dass für einen Ladevorgang der elektrochemischen Zelle **100** reversibel die umgekehrten Prozesse stattfinden, wie sie oben bereits für einen Entladevorgang beschrieben wurden. Beim Ladevorgang fließen die Elektronen **122** von der positiven Elektrode **106** über den Kontakt **102** zum Kontakt **104** der negativen Elektrode. Gleichzeitig werden Lithiumionen aufgrund der Durchlässigkeit der ersten Komponente aus der ersten Komponente bzw. deren Gitterstruktur herausgelöst um über den Elektrolyt **118** zur negativen Elektrode transportiert zu werden. Dort wiederum werden die Ionen in die entsprechenden Graphitschichten **116** interkaliert.

**[0055]** Die **Fig. 2** zeigt die positive Elektrode **106** der **Fig. 1**, welche aus der ersten Komponente **110**

und Nanoröhren **112** besteht, wobei die Nanoröhren **112** zumindest teilweise in die erste Komponente **110** eingebettet sind. Die Nanoröhren verbinden das kristalline Material untereinander, welches die erste Komponente, zum Beispiel  $\text{LiMnPO}_4$ , enthält, welches beispielsweise mittels eines insitu-Sol-Gel-Verfahrens oder eines insitu-Ausfällungsverfahrens erhalten werden kann. Bevorzugter Weise sind zwei benachbarte  $\text{LiMnPO}_4$ -Kristalle durch zumindest eine Nanoröhre **112** miteinander verbunden, zusätzlich mit der Bevorzugung, dass Nanoröhren, welche verschiedene Kristalle miteinander verbinden, des Weiteren in elektrischem und/oder mechanischem Kontakt zueinander stehen. Solch ein Nanoröhren-Netzwerk **112** in Kombination mit der Einschränkung, dass typischerweise zwei benachbarte  $\text{LiMnPO}_4$ -Kristalle durch zumindest eine individuelle Nanoröhre miteinander verbunden sind, hat den Vorteil, dass eine positive Elektrode **106** bereitgestellt werden kann, welche mechanisch selbsttragend ist und welche eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit hat, was ein wichtiger Aspekt zur Verwendung in elektrochemischen Zellen ist.

**[0056]** Die **Fig. 3** zeigt eine alternative Ausführungsform der positiven Elektrode **106** der **Fig. 1**, welche aus der ersten Komponente **110** und Nanoröhren **112** besteht, wobei die Nanoröhren **112** zumindest teilweise an die erste Komponente **110** adsorbiert sind. Zum Beispiel enthält die erste Komponente  $\text{LiMnPO}_4$ , wobei die positive Elektrode **106** durch mechanisches Mischen von  $\text{LiMnPO}_4$  und Nanoröhren erhalten worden sein könnte. Bevorzugter Weise stehen die Nanoröhren in elektrischem und/oder mechanischem Kontakt zueinander. Solch ein Nanoröhren-Netzwerk **112** in Kombination mit der Beschränkung, dass die Nanoröhren **112** zumindest teilweise an die erste Komponente **110** adsorbiert sind, hat den Vorteil, dass eine positive Elektrode **106** bereitgestellt werden kann, welche mechanisch selbsttragend ist und welche eine herausragende elektrische Leitfähigkeit hat, was ein wichtiger Aspekt zur Verwendung in elektrochemischen Zellen ist.

**[0057]** **Fig. 4** zeigt ein Flussdiagramm eines Herstellungsverfahrens des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials. In den Schritten **200** und **202** werden Nanoröhren und die wässrige Lösung, welche die Lithiumionen enthält, bereitgestellt. Die Nanoröhren existieren als selbsttragendes Netzwerk von Nanoröhren. Daraufhin werden in Schritt **204** die Nanoröhren und die wässrige Lösung zusammengebracht, woraufhin in Schritt **206** der pH-Wert der Mischung verändert wird. Die Erhitzung in Schritt **208** ist optional und beschleunigt den Reaktionsprozess, was schließlich zum Erhalt des Elektrodenmaterials führt. Dabei wird die Veränderung des pH-Werts so durchgeführt, dass ein Lithiumionen enthaltendes Salz aus der wässrigen Lösung ausgefällt wird.

**[0058]** Das Bereitstellen der wässrigen Lösung mit den Lithiumionen, wie in Schritt **202** dargestellt, geschieht so, dass zum Beispiel Mangannitrat ( $Mn(NO_3)_2$ ), Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) and Lithiumnitrat ( $LiNO_3$ ) in Wasser gelöst werden. Nachdem das selbsttragende Nanoröhren-Netzwerk zu der wässrigen Lithiumionen-Lösung in Schritt **204** hinzugefügt wurde, findet eine starke Erhöhung des pH-Wertes statt, gefolgt von einer Erhitzung der Mischung unter Rückfluss. Dies führt zu einem Ausfällen eines Verbundwerkstoffs, welcher  $LiMnPO_4$  enthält, auf das Nanoröhren-Netzwerk. Somit kann eine selbsttragende Elektrode, welche direkt in einer Batterie als Kathode verwendet werden kann, erhalten werden.

**[0059]** Der Verbundwerkstoff hat den Vorteil, dass  $LiMnPO_4$  in das Nanoröhren-Netzwerk auf eine homogene Art und Weise eingebettet ist, womit eine hohe spezifische Oberfläche des Materials und damit eine hohe Reaktivität erhalten werden kann.

**[0060]** Ein weiterer alternativer Schritt ist das Bereitstellen der wässrigen Lösung mit den Lithiumionen in Schritt **202**, wobei die wässrige Lösung  $Mn(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$ ,  $Li(CH_3COO) \times 2H_2O$ ,  $HOCH_2COOH$  und  $(NH_4)_2H_2PO_4$  enthält. Nach Mischen der Nanoröhren-Lösung und der Lithium-Lösung in Schritt **204** wird eine starke Verminderung des pH-Werts in den sauren Bereich ausgeführt. Durch Erhitzung in Schritt **208** wird Wasser aus der vorliegenden Lösung verdampft, was zum Erhalt eines viskosen Paste führt, welche durch weitere Wärmebehandlung zu einem verflochtenen und selbsttragenden Nanoröhren-Netzwerk mit eingelagertem  $LiMnPO_4$  führt.

**[0061]** Die Fig. 5 zeigt ein weiteres Flussdiagramm eines Herstellungsverfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials. In dem Schritt **402** wird die bereits fertig synthetisierte erste Komponente bereitgestellt. Zum Beispiel kann die erste Komponente Material der Zusammensetzung  $Li_xM_yPO_4$  und/oder  $Li_xM_yO_z$  mit  $M = Ti, V, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, Pb, Cd, Ba, Be$  enthält, und/oder Material der Zusammensetzung  $Li_xFe_{1-y}Ti_yPO_4$  und/oder  $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$  mit  $0 < y < 1$  enthält und/oder Material der Zusammensetzung  $Li_xM_y(XO_4)_3$  mit  $M = Fe, V, Mn, Ti$  und  $X = Si, P, As$  oder  $S$  enthalten. In Schritt **400** werden Nanoröhren bereitgestellt, wobei in Schritt **404** die erste Komponente mit den Nanoröhren in einem organischen Lösungsmittel gemischt wird zum Bereitstellen einer homogenen Suspension. Beispielsweise handelt es sich bei dem organischen Lösungsmittel um NMP oder DMF. Schließlich wird in Schritt **406** die Suspension durch einen Filter gefiltert, was zum Erhalt des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials führt. Aufgrund des Filterungsprozesses erhält man ein verflochtenes und selbsttragendes Nanoröhren-Netzwerk, zum Beispiel mit eingelagertem  $LiMnPO_4$ , oder im Allgemeinen mit der ersten Komponente.

**[0062]** Nach einer alternativen Ausführungsform umfasst das Verfahren ferner das Hinzufügen einer Detergenz in Schritt **400**. Der Zweck ist die Reduzierung der Oberflächenspannung der Nanoröhren für verbesserte Benetzungseigenschaften, so dass eine wesentlich homogenere Dispersion von Nanoröhren in dem organischen Lösungsmittel erhalten wird.

**[0063]** Die Fig. 6 zeigt eine hochauflösende REM-Aufnahme, welche die Struktur eines Nanoröhren-Netzwerks in Form eines selbsttragenden Netzwerks zeigt. Das selbsttragende Vlies, bestehend aus miteinander verschränkten Bündeln von Nanoröhren kann auf der Oberfläche und in den Lücken Nanopartikel eines Materials, wie beispielsweise Olivin adsorbieren. Da das Nanoröhrenpapier eine Leitfähigkeit bis zu mehreren 1000 S/cm erreichen kann, kann es als leitfähiges Gerüst für ein Batterie-Elektrodenmaterial verwendet werden.

**[0064]** Die Fig. 7 zeigt die elektrochemische Leistungsfähigkeit von  $LiMnPO_4$  in einem selbsttragenden Netzwerk von Nanoröhren, welches als leitfähige Elektrode verwendet wird. Die Elektrode besteht aus 40 Gew.-%  $LiMnPO_4$ , welches durch mechanisches Mischen hergestellt wurde. In diesem Fall ist ein relativ stabiles und reversibles Durchlaufen von Entladezyklen mit einer Rate von C/10 ersichtlich.

#### Bezugszeichenliste

|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| <b>100</b> | Elektrochemische Zelle         |
| <b>102</b> | Kontakt                        |
| <b>104</b> | Kontakt                        |
| <b>106</b> | Positive Elektrode             |
| <b>108</b> | Negative Elektrode             |
| <b>110</b> | Erste Komponente               |
| <b>112</b> | Nanoröhren Netzwerk            |
| <b>114</b> | Lithiumionen                   |
| <b>116</b> | Lithium interkalierter Graphit |
| <b>118</b> | Elektrolyt                     |
| <b>120</b> | Membran                        |
| <b>122</b> | Elektronen                     |
| <b>124</b> | Messgerät                      |

#### Patentansprüche

1. Elektrodenmaterial mit zumindest einer ersten (**110**) und einer zweiten (**112**) Komponente, wobei:

- die erste Komponente (**110**) zur Einlagerung von Lithiumionen ausgebildet ist,
- die zweite Komponente Nanoröhren umfasst, wobei die Nanoröhren in einem Netzwerk (**112**) von Nanoröhren angeordnet sind, wobei das Netzwerk (**112**) von Nanoröhren aus miteinander verschränkten Bündeln von Nanoröhren besteht, wobei das Elektrodenmaterial mechanisch selbsttragend ist, wobei die erste Komponente zumindest teilweise an die Nanoröhren adsorbiert ist oder wobei die Nanoröhren zumindest teilweise durch eine kristalline



Struktur von kristallinen Partikeln der ersten Komponente umgeben sind.

2. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, wobei die erste Komponente (**110**) ein Material mit einer Korngröße kleiner als 200  $\mu\text{m}$  ist.

3. Elektrodenmaterial nach einem der vorigen Ansprüche, wobei die erste Komponente (**110**) Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  mit  $\text{M} = \text{Ti, V, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, Pb, Cd, Ba}$  oder Be enthält, und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  mit  $0 < y < 1$  enthält und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_3$  mit  $\text{M} = \text{Fe, V, Mn}$  oder Ti und  $\text{X} = \text{Si, P, As}$  oder S enthält.

4. Elektrodenmaterial nach einem der vorigen Ansprüche, wobei es sich bei den Nanoröhren um Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Metalloxid-Nanoröhren handelt.

5. Elektrodenmaterial nach einem der vorigen Ansprüche, wobei die Nanoröhren chemisch funktionalisiert sind.

6. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, wobei die erste Komponente (**110**) an die Nanoröhren durch Funktionalisierung adsorbiert ist.

7. Verwendung des Elektrodenmaterials gemäß einem der vorigen Ansprüche 1 bis 6 als Elektrodenmaterial für zumindest eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle (**100**), wobei die elektrochemische Zelle eine negative Elektrode, eine positive Elektrode und einen Elektrolyten (**118**), aufweist.

8. Verwendung des Elektrodenmaterials nach Anspruch 7, wobei der Elektrolyt (**118**) Polymere und/oder organische Lösungsmittel und/oder Leitsalze enthält.

9. Verfahren zur Herstellung eines Elektrodenmaterials gemäß einem der vorigen Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verfahren umfasst:

- Bereitstellen der Nanoröhren, wobei die Nanoröhren als selbsttragendes Netzwerk (**112**) von Nanoröhren bereitgestellt werden,
- Bereitstellen einer wässrigen Lösung, wobei die wässrige Lösung  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{LiNO}_3$  enthält oder wobei die wässrige Lösung  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$  und  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  enthält,
- Hinzufügen des Nanoröhren-Netzwerks (**112**) zu der wässrigen Lösung, danach
- Verändern des pH-Werts der Mischung, wobei der pH-Wert der Lösung im Falle der erstgenannten wässrigen Lösung angehoben und im Fall der anderen wässrigen Lösung abgesenkt wird, um ein Salz auszufällen, welches Lithiumionen enthält, aus der

wässrigen Lösung auf das Nanoröhren-Netzwerk, wobei die erste Komponente durch das ausgefällte Salz gebildet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, ferner mit dem Schritt des Erhitzens der Lösung, nachdem der pH-Wert der Mischung verändert wurde.

11. Verfahren zur Herstellung eines Elektrodenmaterials gemäß einem der vorigen Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verfahren umfasst:

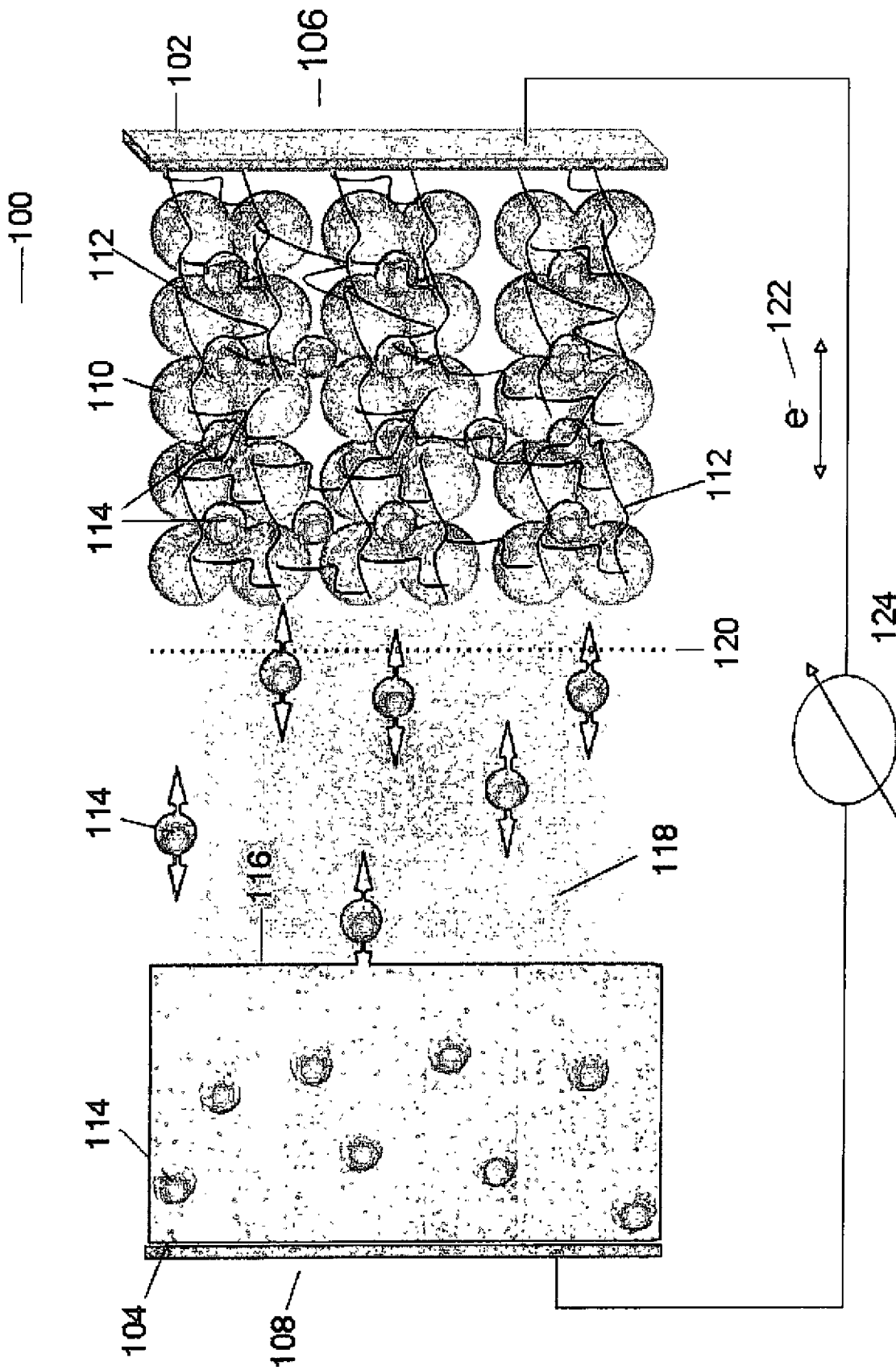
- Bereitstellen der ersten Komponente (**110**), wobei die erste Komponente (**110**) Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  mit  $\text{M} = \text{Ti, V, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, Pb, Cd, Ba}$  oder Be enthält, und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{PO}_4$  und/oder  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  mit  $0 < y < 1$  enthält und/oder Material der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_3$  mit  $\text{M} = \text{Fe, V, Mn}$  oder Ti und  $\text{X} = \text{Si, P, As}$  oder S enthält,
- Bereitstellen der Nanoröhren,
- Mischen der ersten Komponente (**110**) mit den Nanoröhren in einem organischen Lösungsmittel zum Bereitstellen einer homogenen Suspension,
- Filtern der Suspension zum Erhalt des Elektrodenmaterials, wobei durch den Filtervorgang das verstränkte Nanoröhren-Netzwerk erhalten wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das organische Lösungsmittel N-Methyl-2-Pyrrolidon oder Dimethylformamid ist.

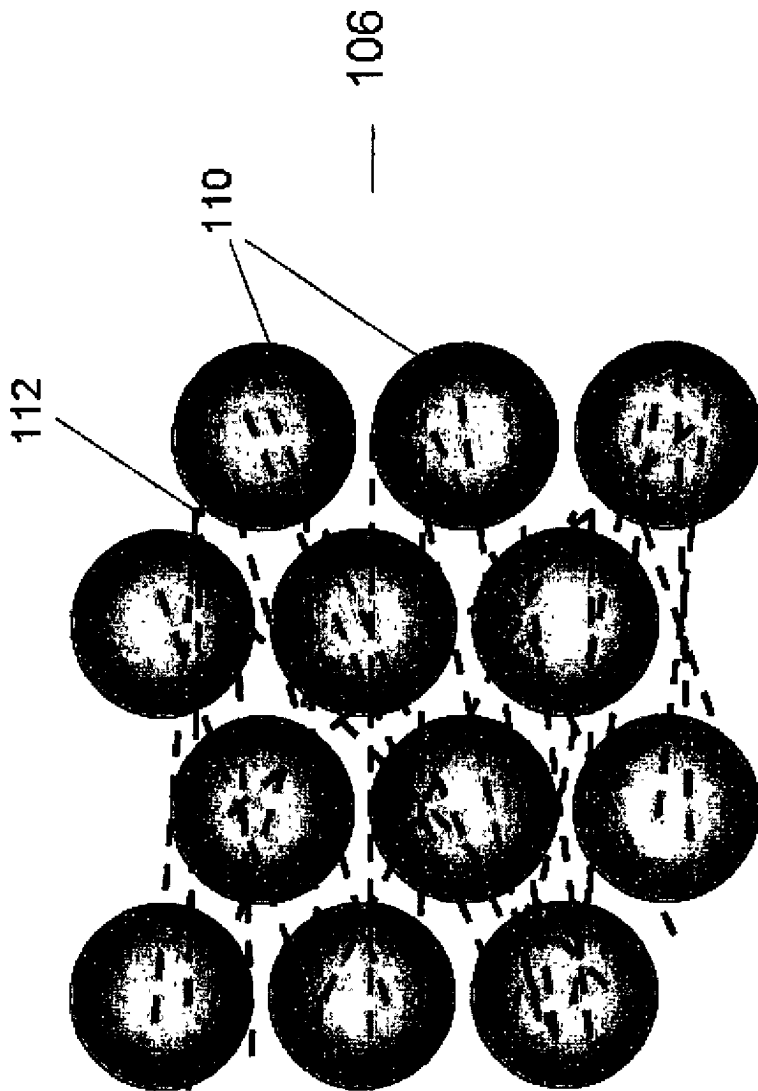
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, des Weiteren umfassend das Hinzufügen einer Detergenz, bevor das Mischen der ersten Komponente (**110**) mit den Nanoröhren erfolgt.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

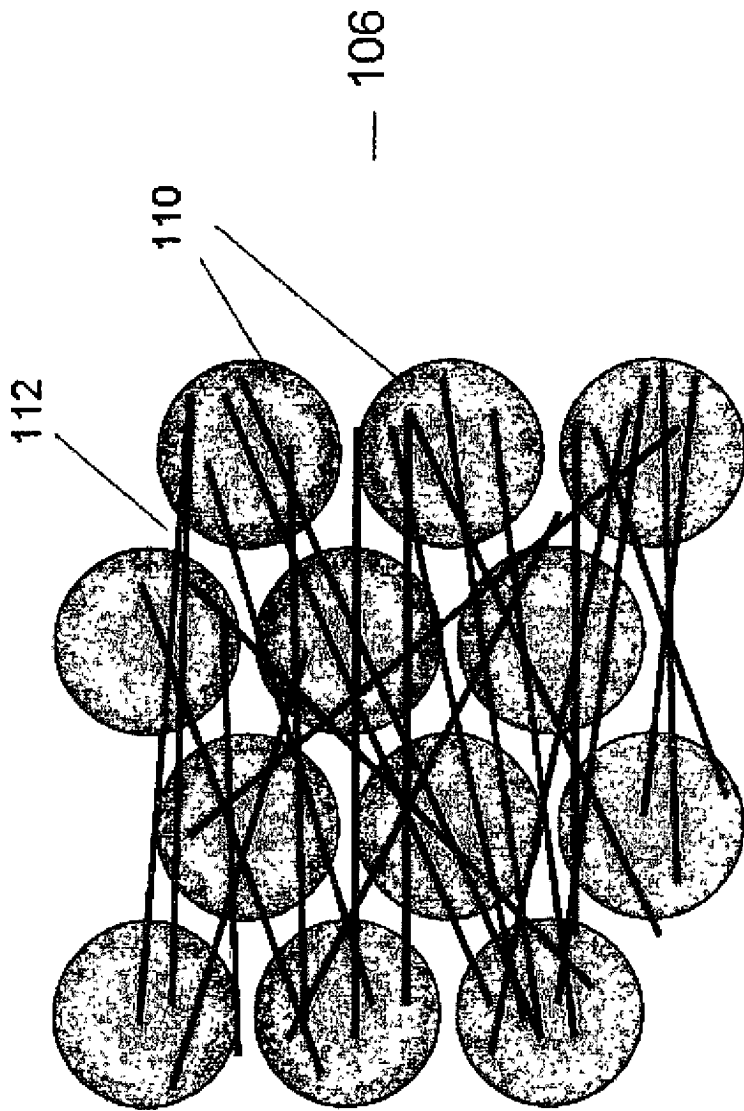
Anhängende Zeichnungen



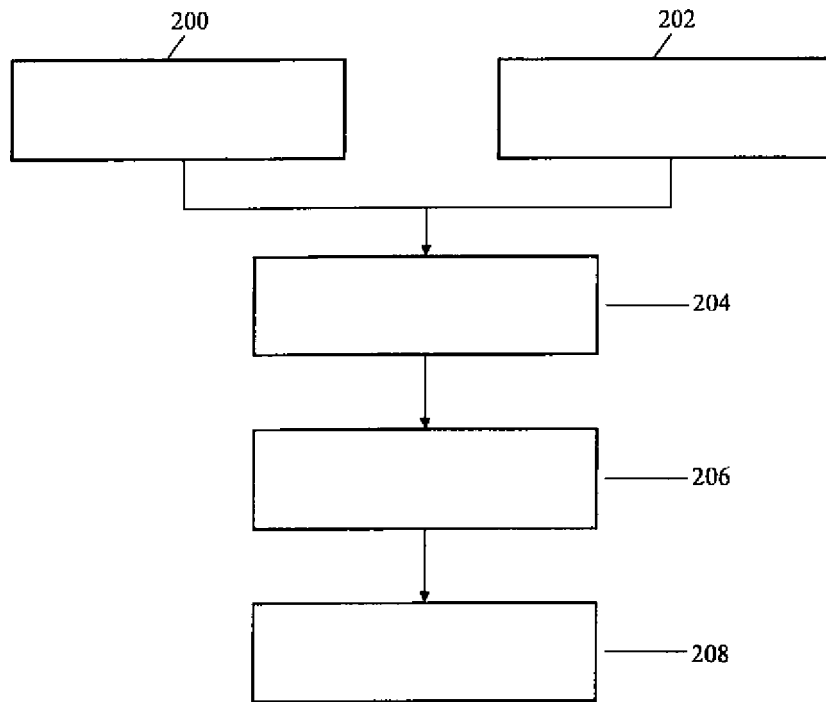
Figur 1



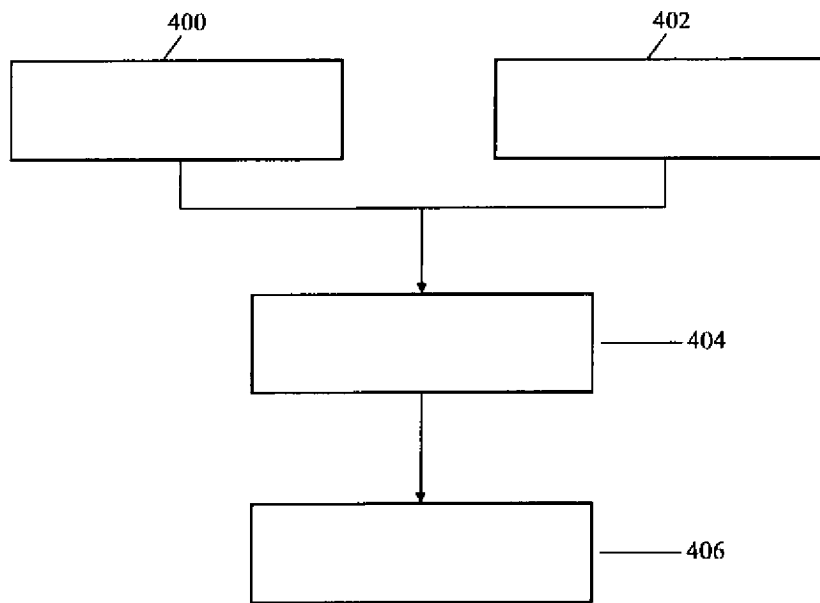
Figur 2



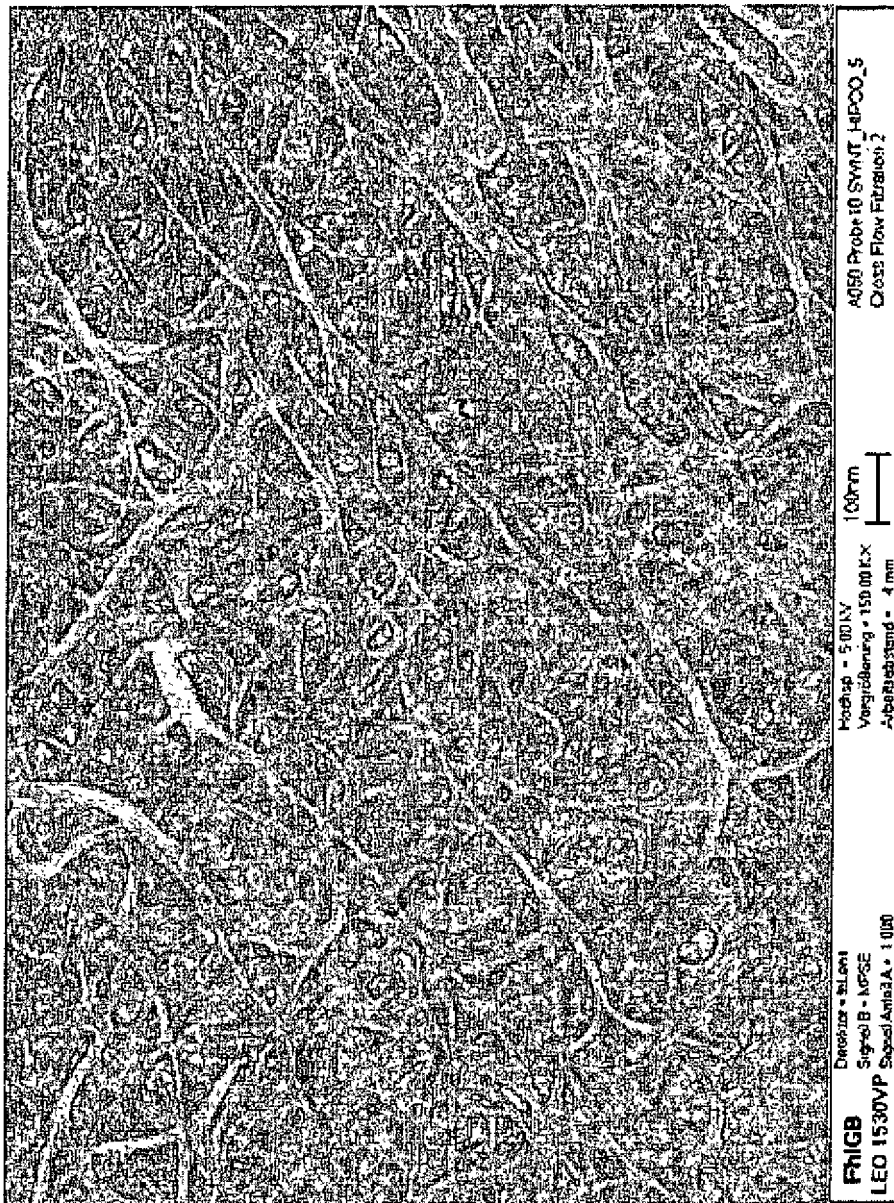
Figur 3



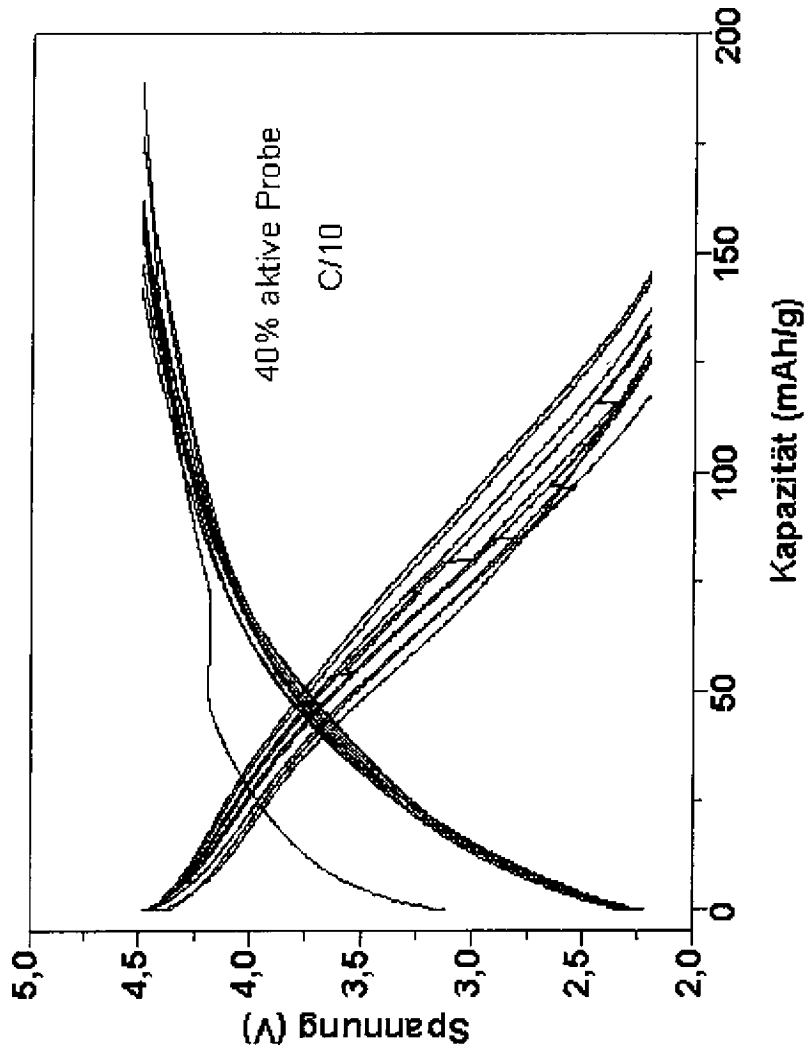
Figur 4



Figur 5



Figur 6



Figur 7