



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 42 694 A1** 2004.03.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 42 694.5**

(22) Anmeldetag: **13.09.2002**

(43) Offenlegungstag: **25.03.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/62**
H01M 4/36

(71) Anmelder:

**Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE**

(72) Erfinder:

**Balaya, Palani, 70174 Stuttgart, DE; Li, Hong, Dr.,
70178 Stuttgart, DE; Maier, Joachim, Prof. Dr.,
75446 Wiernsheim, DE**

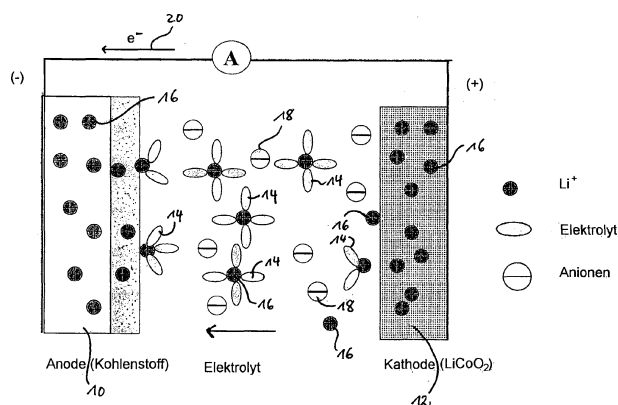
(74) Vertreter:

**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Neuartige Elektrodenmaterialien und Elektroden für elektrochemische Energiespeichereinrichtungen auf Li-Basis**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung zumindest eines Übergangsmetallhalogenids mit einem Bindemittel, z. B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDM, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, als Elektrode in einer elektrochemischen Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis. Weitere Elektrodenmaterialien, die auf Rutheniumoxid, Molybdänoxid, Lithiumfluorid oder Lithiumoxid basieren, sind ebenfalls beschrieben.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von neuartigen Elektrodenmaterialien für elektrochemische Energiespeichereinrichtungen auf Li-Basis und neuartige Elektroden.

[0002] Beim Stand der Technik werden Lithiumionenbatterien und RuO₂ protonenartige Überkondensatoren als wiederaufladbare elektrochemische Speichereinrichtungen verwendet. Bei derzeitigen kommerziellen Li-Ionenbatterien wird Kohlenstoff als Anodenmaterial verwendet, wobei die Li-Speicherkapazität weniger als 372 mAh/g beträgt. LiCoO₂ wird als Kathodenmaterial verwendet und weist eine Kapazität von weniger als 150 mAh/g auf. Für RuO₂ protonenartige Überkondensatoren wird eine höchste Kapazität von 1200 F/g berichtet, weniger als 200 mAh/g.

[0003] Aufgrund der schnellen Entwicklung der Elektronikindustrie besteht ein großer Bedarf, die Energiedichte von elektrochemischen Energiespeichereinrichtungen weiter zu erhöhen, was zu einem großen Interesse an neuartigen Elektrodenmaterialien führt.

[0004] Dementsprechend ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neuartige Materialien, die eine signifikante Verbesserung in der elektrochemischen Leistung von elektrochemischen Energiespeichereinrichtungen auf Li-Basis erlauben, und Elektroden für solche elektrochemischen Energiespeichereinrichtungen auf Li-Basis zu schaffen.

[0005] Zur Lösung dieser Aufgabe sind erfindungsgemäß die Verwendungen der in den Ansprüchen 1 bis 7 genannten Materialien und die Elektroden gemäß den Ansprüchen 8 bis 14 vorgesehen.

[0006] Die Anmelder haben nämlich herausgefunden, dass die Übergangsmetallhalogenide, insbesondere die Fluoride, und auch Ruthenium- und Molybdänoxide sowie LiF und LiO₂, wenn sie mit metallischen Clustern verteilt sind, über einen weiten Spannungsbereich, beispielsweise von 0 bis 4,3 V, für elektrochemische Energiespeichereinrichtungen auf Li-Basis verwendet werden können, und dass sie große Li-Speicherkapazitäten und eine gute zyklische Leistung zeigen.

[0007] Des weiteren hat man herausgefunden, dass amorphe Zusammensetzungen, die aus Metallclustern und Li₂O oder LiF auf einer atomaren Skala oder einer Nanometerskala bestehen, ebenfalls ein hochreversibles Li-Speicherverhalten zeigen.

[0008] Genauer gesagt können die folgenden Vorteile erreicht werden:

Wenn die Übergangsmetallfluoride (wobei das Metall eines oder mehrere der Übergangsmetalle Ti, V, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Cu umfasst) als ein aktives Elektrodenmaterial in einer elektrochemischen Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis verwendet werden, dann werden hochreversible Kapazitäten >500 mAh/g und eine ausreichende zyklische Leistung über einen weiten Spannungsbereich, typischerweise von 0 bis

4,3 V, erreicht.

[0009] Des weiteren hat man herausgefunden, dass Ruthenium- und Molybdänoxide als Elektrodenmaterialien für elektrochemische Energiespeichereinrichtungen auf Li-Basis verwendet werden können und dass diese sehr hohe Kapazitäten, beispielsweise 1200 mAh/g, eine hohe Coulomb-Effizienz (typischerweise etwa 100 %), eine gute Reversibilität über einen weiten Spannungsbereich (typischerweise 0 bis 4,3 V) und eine hohe elektronische Leitfähigkeit zeigen.

[0010] Des Weiteren zeigen auch amorphe Zusammensetzungen von Metallclustern und Li₂O oder LiF auf einer atomaren Skala oder einer Nanometerskala ein hochreversibles Li-Speicherverhalten aufgrund der extrem kurzen Diffusionslängen, die vorliegen.

[0011] Die Erfindung wird nun detaillierter anhand spezieller Ausführungsformen und Messungen mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben.

[0012] In den Zeichnungen sind gezeigt:

[0013] **Fig. 1** eine schematische Darstellung einer herkömmlichen Li-Ionenbatterie,

[0014] **Fig. 2A–F** Entladungs- und Aufladungskurven von Fluoriden/Li-Zellen (mit I₀ = 0,2 mA/cm², sofern nicht erwähnt),

[0015] **Fig. 3** ex situ Mikro-Raman-Spektren von TiF₃B-Elektroden, λ = 632,8 nm, 20x Linse,

[0016] **Fig. 4A–B** ex situ Mikro-Raman-Spektren (**Fig. 4A**) und XRD-Muster (**Fig. 4B**) von VF₃-Elektroden in unterschiedlichen Li-Einbringungszuständen,

[0017] **Fig. 5A–E** HRTEM-Bilder einer TiF₃-Elektrode in verschiedenen Zuständen, nämlich

[0018] **Fig. 5A** ursprünglich;

[0019] **Fig. 5B** auf 0,4 V entladen

[0020] **Fig. 5C** auf 0,0 V entladen

[0021] **Fig. 5D** auf 3,0 V aufgeladen

[0022] **Fig. 5E** auf 4,3 V aufgeladen

[0023] **Fig. 6** eine ESR-Darstellung, die ESR-Spektren einer TiF₃A-Elektrode in verschiedenen Li-eingebrachten Zuständen zeigt, welche nahe legt, dass sich bei einer Einbringung von Li-Ionen der chemische Zustand von Li in einem Produkt der Reaktion (II) metallischem Li annähert, und

[0024] **Fig. 7** die ESR-Darstellungen von **Fig. 6** in einer überlappenden Form, um Intensitätsveränderung zu zeigen, wobei T = 100 K, Q = 3100, Dämpfung: 25, P: 0,638 mW.

[0025] Anhand von **Fig. 1** kann man sehen, dass eine Li-Ionenbatterie der kommerziell erhältlichen Art typischerweise eine Anode (in diesem Fall eine Kohlenstoffanode **10**), eine Kathode **12**, in diesem Fall LiCoO₂, und einen Elektrolyt **14** umfasst, der in dem Raum zwischen der Anode **10** und der Kathode **12** angeordnet ist. Im gesamten Volumen des Elektrolyts liegen außerdem Lithiumionen **16**, gezeigt als Kreise mit einem Kreuz in der Mitte, und Anionen **18** vor, gezeigt als größere Kreise mit einem einzelnen Strich durch die Mitte. Wenn ein externer Stromkreis an die

Batterie angeschlossen wird, dann fließt Strom in die Richtung, die durch den Pfeil **20** angezeigt ist.

[0026] Es wurde bereits von Anderen festgestellt, dass Übergangsmetalloxide, genauer gesagt die Oxide von Fe, Ni, Co und Cu, eine vielversprechende Leistung als Anodenmaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien zeigen. Der reversible Li-Speichermechanismus beruht auf der Bildung und Zersetzung von Li_2O bei der elektrochemischen Einbringung/Entziehung von Li (siehe Referenz 1 und 2). Der springende Punkt für die Reversibilität scheint die Bildung einer speziellen Mikrostruktur zu sein, in der Metallcluster nach einer elektrochemischen Reaktion von Metalloxid mit Li auf einer Nanoskala gleichmäßig mit Li_2O verteilt sind (hierzu wird wieder auf die Referenzen 1 und 2 verwiesen).

[0027] Die vorliegenden Anmelder hatten die Idee, dass LiF , welches elektrochemisch inaktiv ist, in der Lage sein könnte, eine elektrochemische Aktivität zu zeigen, wenn es auf einem atomaren oder Nanoskala-Niveau mit einem Übergangsmetall verteilt ist. Eine Reihe von Übergangsmetallfluoriden ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) wurden untersucht, und die vorliegende Beschreibung zeigt als Beispiele die Resultate für TiF_3 und VF_3 . Zum Vergleich werden auch SnF_2 und $(\text{CFx})_n$, $x = 1$ präsentiert.

[0028] Der experimentelle Aufbau war folgendermaßen:

Die Arbeitselektroden umfassten TiF_3A : TiF_3 : PVDF (9 : 1) auf einer Ti-Folie; TiF_3B : TiF_3 : CB : GP : PVDF (10 : 1 : 1 : 1) auf einer Ti-Folie. In dieser Beschreibung und in den Zeichnungen bezeichnet CB Ruß, GP bezeichnet Graphit, und PVDF bezeichnet Polyvinylendifluorid.

[0029] Die getesteten elektrochemischen Zellen waren 2-Elektrodenzellen für elektrochemisches Testen, die in einer Anordnung ähnlich der bekannten Zelle von **Fig. 1** vorlagen, aber die alternativen Elektroden verwendeten. Es wird bemerkt, dass die hier vorgeschlagenen und beanspruchten Elektrodenmaterialien abhängig von dem relativen Potentialunterschied zu dem metallischen Lithium entweder als Anoden oder als Kathoden verwendet werden können. Falls dieser Potentialunterschied 2,5 Volt oder weniger beträgt, dann wird das Material als für ein Anodenmaterial geeignet angesehen. Falls der Potentialunterschied 2,5 Volt oder mehr beträgt, dann wird das Material als für ein Kathodenmaterial geeignet angesehen. Der Elektrolyt war: 1 M LiPF_6 , EC-DMC (1 : 1), Merck, d.h. 1 molar Lithiumphosphorfluorid 6, Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat, erhältlich bei Merck, und die Untersuchung wurde unter Verwendung von HRTEM und Mikro-Raman mit Verfahren durchgeführt, die ähnlich denen sind, die in den Artikeln von H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 241 (1998) und H. Li, Y. Mo, N. Pei, X. Xu, X. J. Huang und L. Q. Chen, *J. Phys. Chem. B* 104, 8477 (2000) beschrieben sind.

[0030] Darüber hinaus wurde eine spezielle elektrochemische Zelle für die Kontrolle des Li-Einbrin-

gungszustandes und für ein nachfolgendes pseudo in situ ESR-Experiment entworfen. Die gegenseitige Beeinflussung von Elektrolyt und Li-Elektrode kann vermieden werden. Die Elektrode vom Typ TiF_3A wurde für ESR und HRTEM verwendet und die Elektrode vom Typ TiF_3B wurde für Mikro-Raman verwendet.

[0031] Die **Fig. 2A** bis **2F** zeigen die Entladungs- und Aufladungskurven, die für Li-Zellen, welche TiF_3 -Elektroden (**Fig. 2A** und **2B**) und VF_3 -Elektroden (**Fig. 2C** und **2D**) verwenden, und auch für SnF_2 /Li-Elektroden (**Fig. 2E**) und $(\text{CFx})_n$ -Lithiumelektroden (**Fig. 2F**) erreicht wurden.

[0032] Die Spannungsprofile der Entladungskurven zeigen bei einer hohen Spannung einen Plateaubereich und bei einer niedrigen Spannung einen schrägen Bereich. Die Kapazität des Plateaubereichs liegt nahe bei der theoretischen Kapazität der Zersetzungsreaktion von Fluoriden, die in den Fällen von TiF_3 und VF_3 reversibel ist. Die schrägen Bereiche für SnF_2 , TiF_3 und VF_3 sind ebenfalls reversibel, die erstere wird jedoch durch die Li-Sn-Legierungsreaktion bewirkt (siehe Referenz 5), während letztere (ungefähr 250 mAh/g) mit der Einbringung von Li in die Matrix von LiF/M zusammenhängt. Interessanterweise zeigt auch $(\text{CFx})_n$ eine Teilreversibilität. Die theoretische Kapazität und Spannung für die Zersetzungsreaktionen (Plateaubereich) sind wie folgt:

TiF_3 : 767 mAh/g, 1,396 V; VF_3 : 745 mAh/g, 1,863 V; SnF_2 : 342 mAh/g, 2,984 V; $(\text{CFx})_n$, $x = 1$: 865 mAh/g, 2,9 V.

[0033] Die Resultate der Raman-Spektroskopie und der XRD-Untersuchungen sind in den **Fig. 3** und **4** gezeigt.

[0034] In **Fig. 3** beobachtet man Phasenübergänge vom Kristall- in den amorphen Zustand bei einer Einbringung von Li und zurück in die ursprüngliche Phase bei einer Extraktion von Li.

[0035] **Fig. 4** zeigt ex situ Raman-Spektren (**Fig. 4A**) und XRD-Muster (**Fig. 4B**) von VF_3 -Elektroden in verschiedenen Li-Einbringungszuständen.

[0036] In **Fig. 5** sind HRTEM-Bilder von TiF_3 -Elektroden in verschiedenen Zuständen gezeigt. Die fünf Zustände, **Fig. 5A** bis **Fig. 5F**, sind wie folgt: 5A: ursprünglich; 5B: entladen auf 0,4 V; 5C: entladen auf 0,0 V; 5D: aufgeladen auf 3,0 V; und 5E: aufgeladen auf 4,3 V.

[0037] Die Kristallparameter sind wie folgt:

TiF_3 : rhomboedrisch, d_{110} : 0,388 nm, d_{101} : 0,274 nm, d_{210} : 0,233 nm, d_{200} : 0,223 nm

Ti: hexagonal, d_{010} : 0,256 nm, d_{002} : 0,234 nm, d_{011} : 0,224 nm.

Li: kubisch, d_{110} : 0,248 nm, d_{200} : 0,176 nm.

LiF : kubisch, d_{111} : 0,233 nm, d_{200} : 0,201 nm.

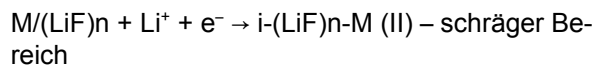
[0038] Mit **Fig. 6** und **7** schließlich zeigen ESR-Spektren einer TiF_3A -Elektrode in unterschiedlichen Li-Einbringungszuständen (**Fig. 6**) und die gleichen Darstellungen überlappend (**Fig. 7**), um Intensitätsveränderungen zu zeigen. Die folgenden Parameter gelten hier:

T = 100 K, Q = 3100, Dämpfung: 25, P: 0,638 mW.

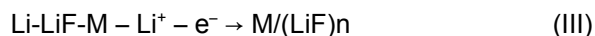
[0039] Die ESR-Resultate legen nahe, dass sich der chemische Zustand von Li in dem Produkt der Reaktion (II) bei einer Einbringung von Li-Ionen dem metallischen Li annähert.

[0040] Aus diesen Resultaten können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1. Die folgenden elektrochemischen Reaktionen treten neben der Bildung der Schicht der Festkörperelektrolytzwischenphase (SEI) und der Bildung von Zwischen-Li-Übergangsmetallfluoriden in den Fällen von Ti, V, Fe (welche LiO₂MF₃ bilden) in einem weiten Spannungsbereich (0 – 4,3 V) zwischen Übergangsmetallfluoriden und Li auf: Entladung/ Einbringung:



Aufladung/ Extraktion:



2. Wir schlagen vor, dass die Extrakapazität in dem schrägen Bereich für Fluoride hauptsächlich auf der Verteilung von Li in der Matrix von LiF/M anstatt auf der Bildung der SEI-Schicht (siehe Referenz 2) beruht. Dies erfordert eine weitere Bestätigung.

3. Die Mikrostruktur der Produkte in der Reaktion (I) und (II) ist amorph, was auf eine Dispersion von Metall und LiF auf atomarer Skala hinweisen kann. Dies ist ein Schlüsselfaktor für die Extraktion von Li aus LiF.

4. Die Reversibilität der Reaktion (IV) hängt mit der Metallart und dem elektrisch leitfähigen Zusatz zusammen (kinetisches Problem).

[0041] Weitere Hintergrundinformationen können in den folgenden Dokumenten gefunden werden:

1. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Nature, 407, 496 (2000)
2. S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dolle, L. Dupont, J-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 149, A627 (2002)
3. H. Li, L. H. Shi, W. Lu, X. J. Huang, L. Q. Chen, J. Electrochem. Soc. 148, A915 (2001)
4. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, J. Power Sources, 68, 716 (1997)
5. H. Li, L. H. Shi, W. Lu, X. J. Huang, L. Q. Chen, J. Electrochem. Soc. 148, A915 (2001)
6. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, J. Power

Sources, 69, 716 (1997)

Patentansprüche

1. Verwendung zumindest eines Übergangsmetallhalogenids mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDM, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, als Elektrode in einer elektrochemischen Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid ein Fluorid ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ti, V, Cr, Ni, Mn, Fe, Co und Cu umfasst.

4. Verwendung zumindest eines Rutheniumoxids mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDM, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, als Elektrodenmaterial für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis.

5. Verwendung zumindest eines Molybdänoxids mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDM, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, als Elektrodenmaterial für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis.

6. Verwendung einer Mischung von Ruthenium- und Molybdänoxiden mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDM, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, als Elektrodenmaterial für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis.

7. Verwendung einer amorphen Zusammensetzung von Metallclustern und Li₂O oder LiF auf einer atomaren Skala oder einer Nanometerskala, um ein hochreversibles Lithiumspeicherverhalten zu schaffen.

8. Elektrode für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis, wobei die Elektrode zumindest ein Übergangsmetallhalogenid mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDM, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, umfasst.

9. Elektrode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid ein Fluorid ist.

10. Elektrode nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode ein Übergangsmetall umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ti, V, Cr, Ni, Mn, Fe, Co und Cu umfasst.

11. Elektrode für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis, wobei die Elektrode zumindest ein Rutheniumoxid mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDN, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, umfasst.

12. Elektrode für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis, wobei die Elektrode zumindest ein Molybdänoxid mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDN, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, umfasst.

13. Elektrode für elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis, wobei die Elektrode eine Mischung aus Ruthenium- und Molybdänoxiden mit einem Bindemittel, z.B. zumindest einem von PVDF, PTFE, PAN oder ETDN, und optional mit zumindest einem leitfähigen Zusatz, wie beispielsweise Ruß, Graphit, Metallpulver oder Metallfasern, umfasst.

14. Elektrode für eine elektrochemische Energiespeichereinrichtung auf Li-Basis, wobei die Elektrode eine amorphe Zusammensetzung von Metallclustern und Li_2O oder LiF auf einer atomaren Skala oder einer Nanometerskala umfasst, um ein hochreversibles Lithiumspeicherverhalten zu schaffen.

Es folgen 17 Blatt Zeichnungen

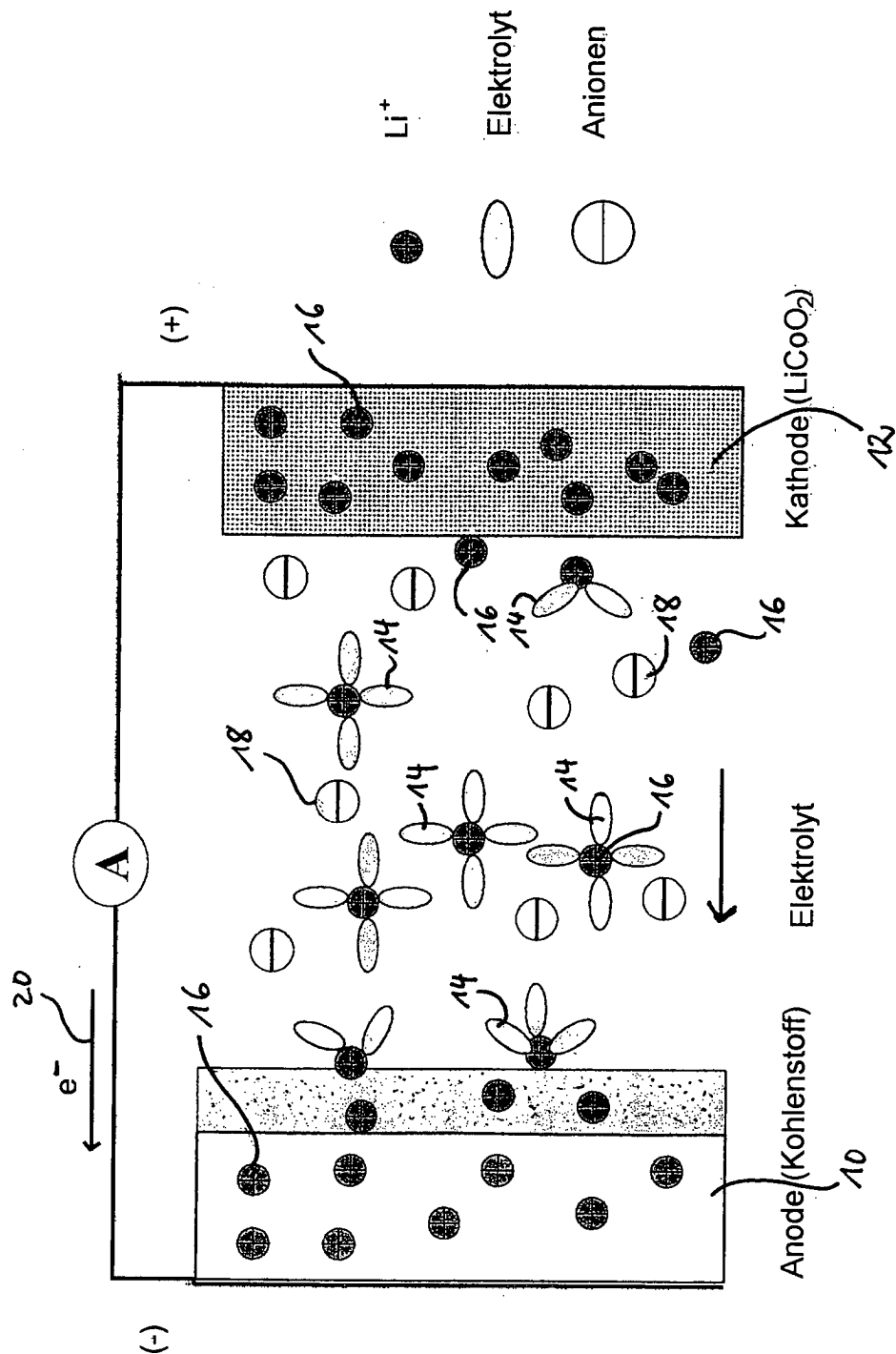


Fig. 1

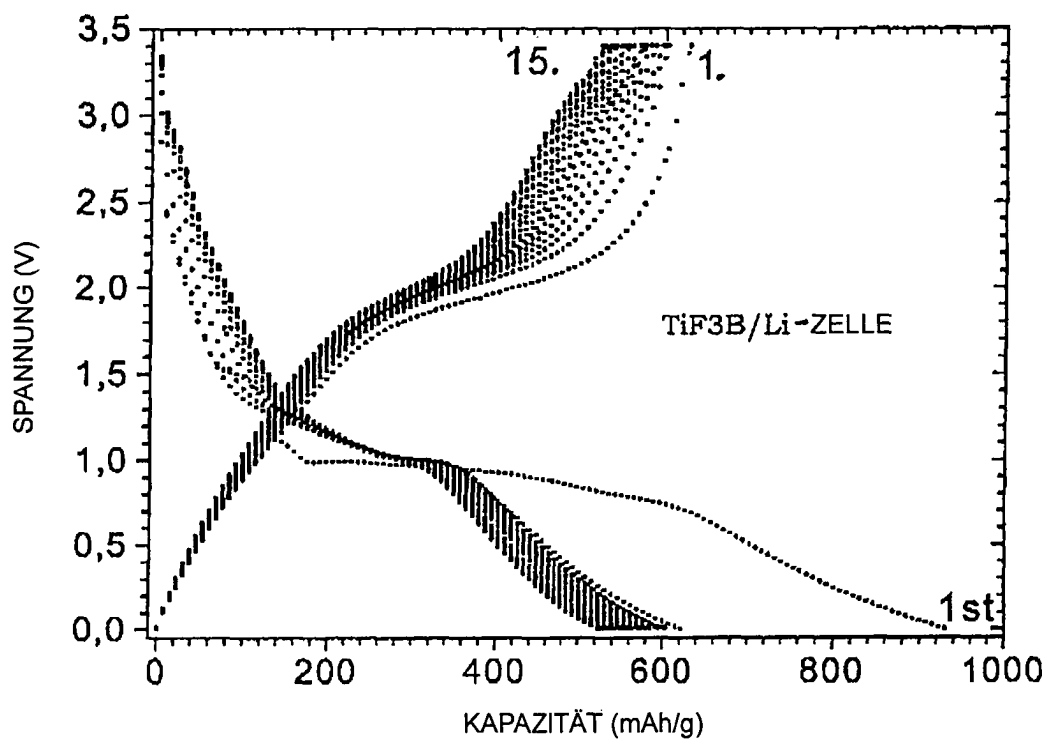


Fig. 2A

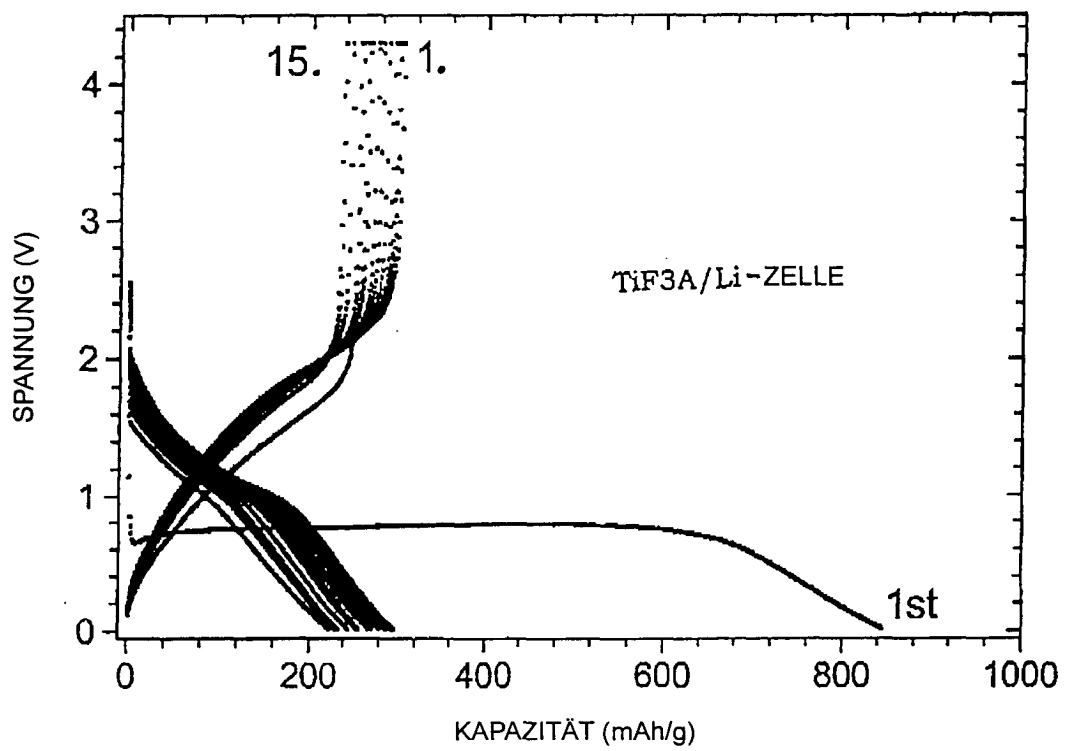


Fig. 2B

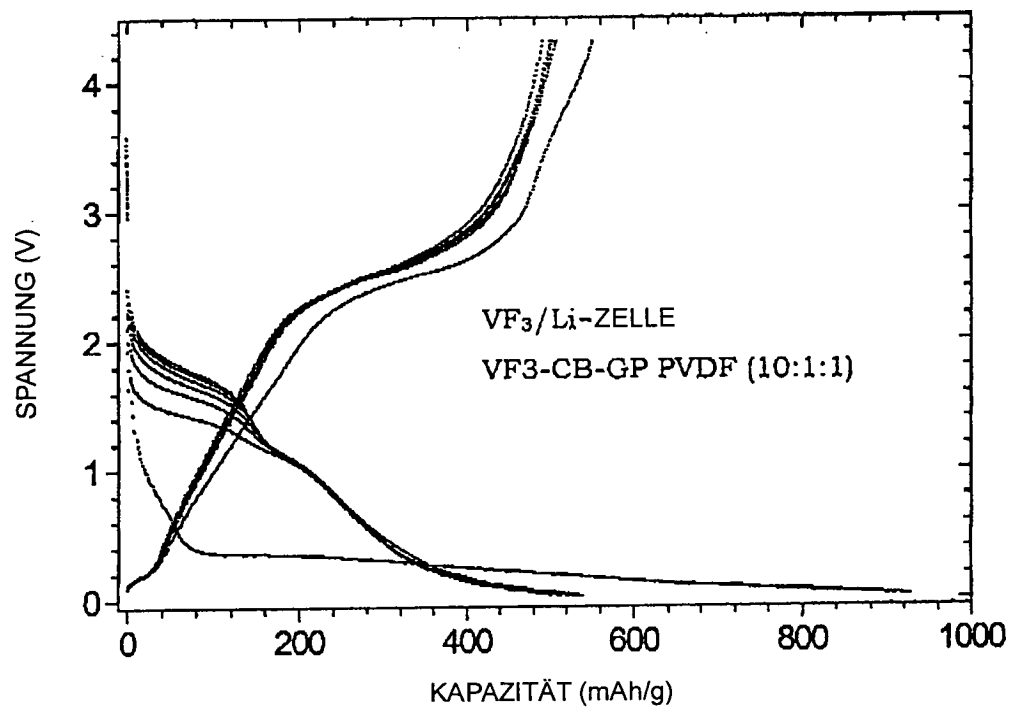


Fig. 2C

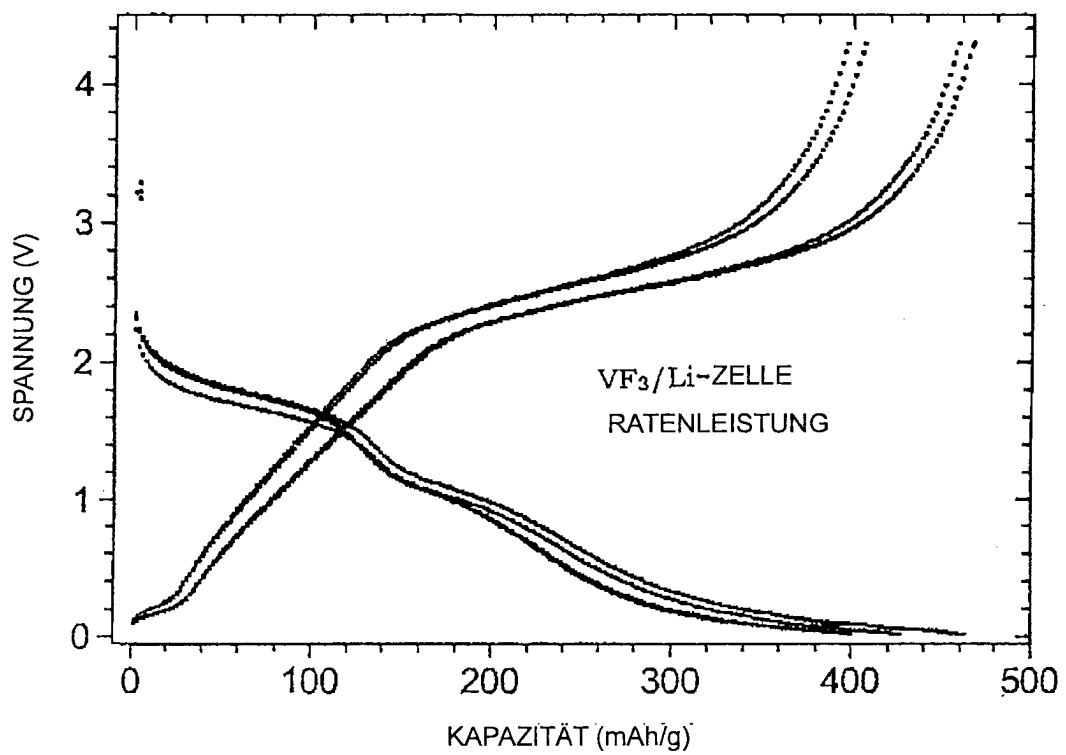


Fig. 2D

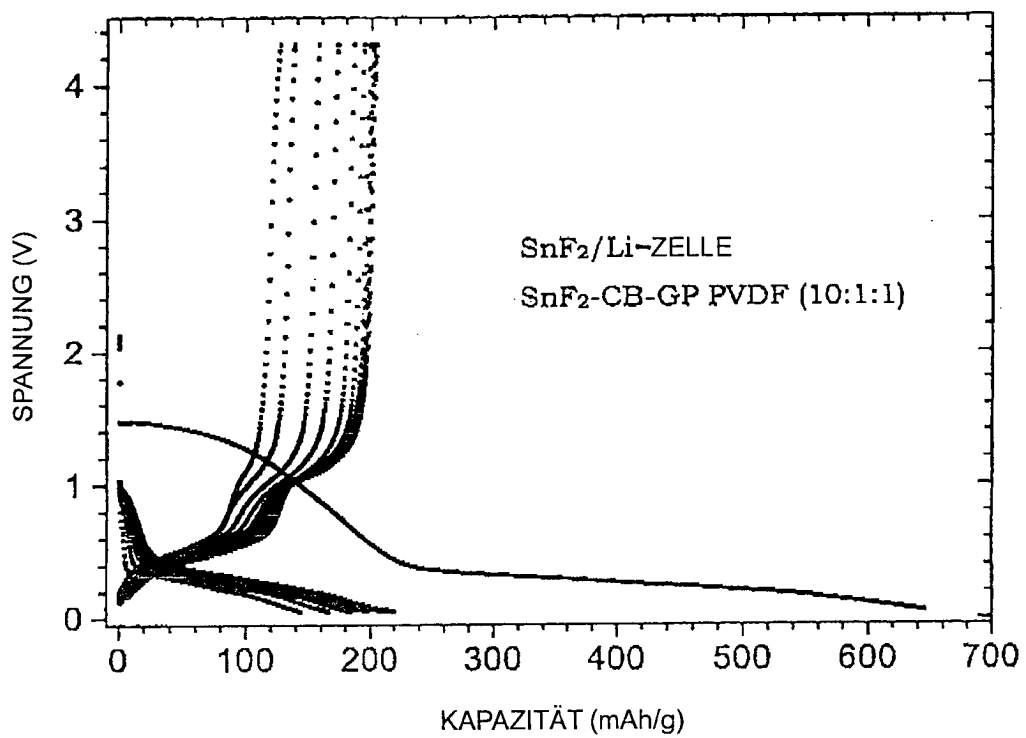


Fig. 2E

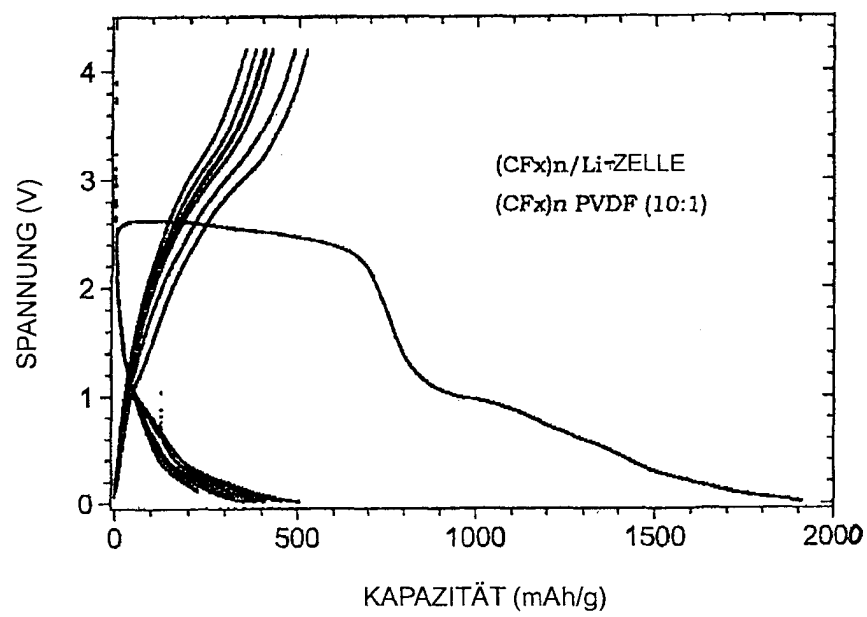
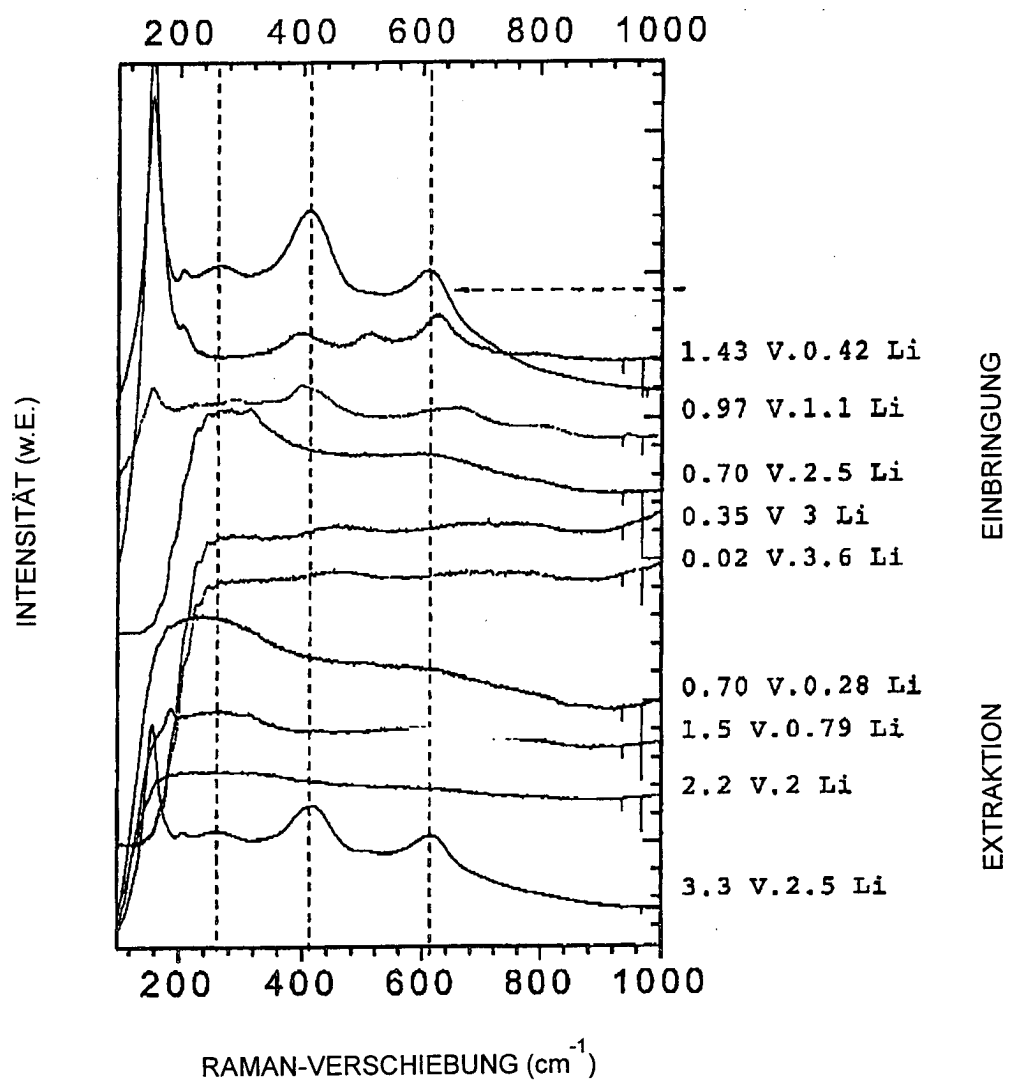


Fig. 2F

**Fig. 3**

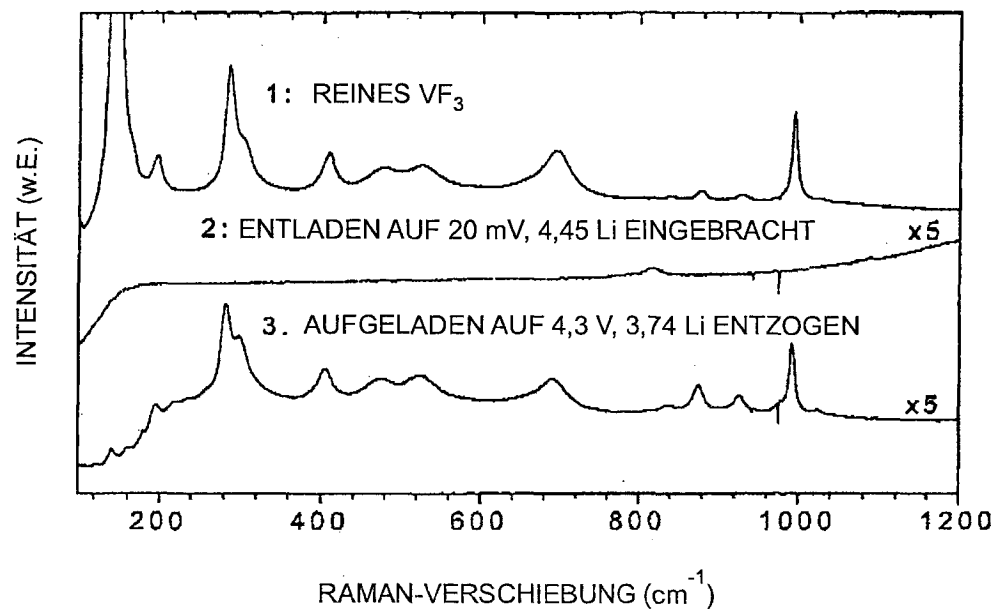


Fig. 4A

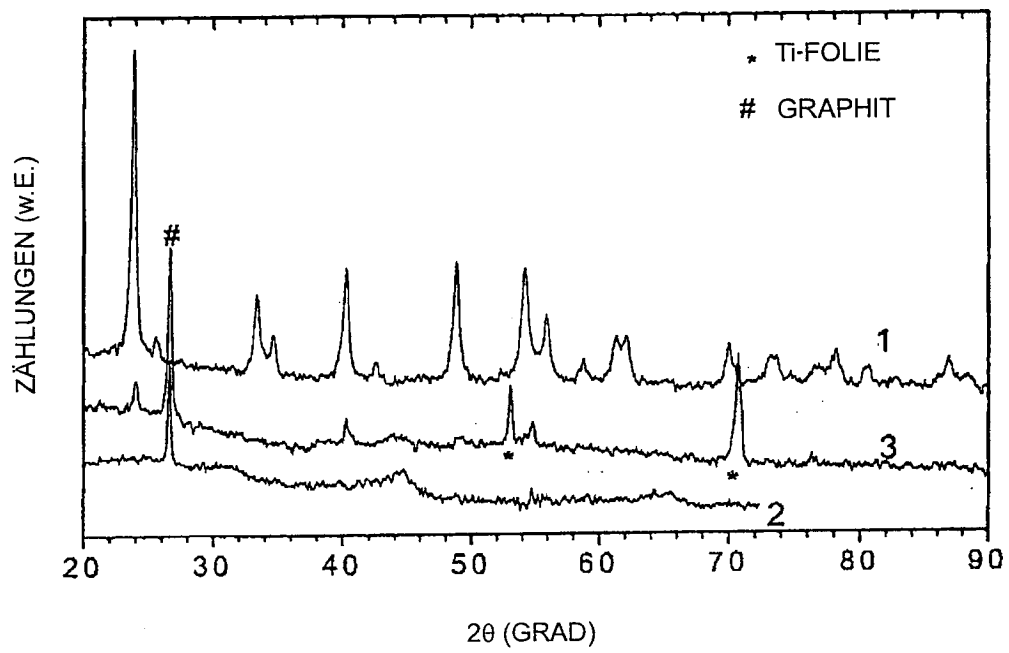
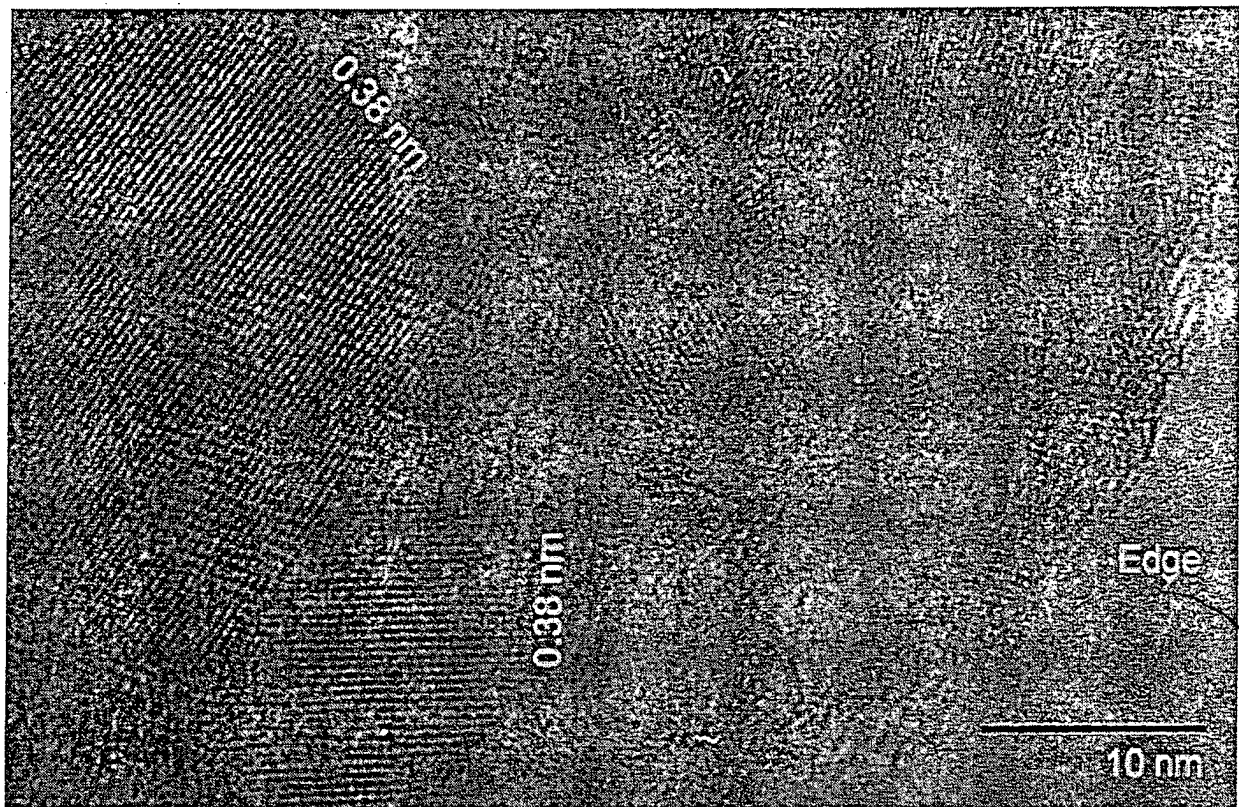


Fig. 4B



Kante

Fig. 5A

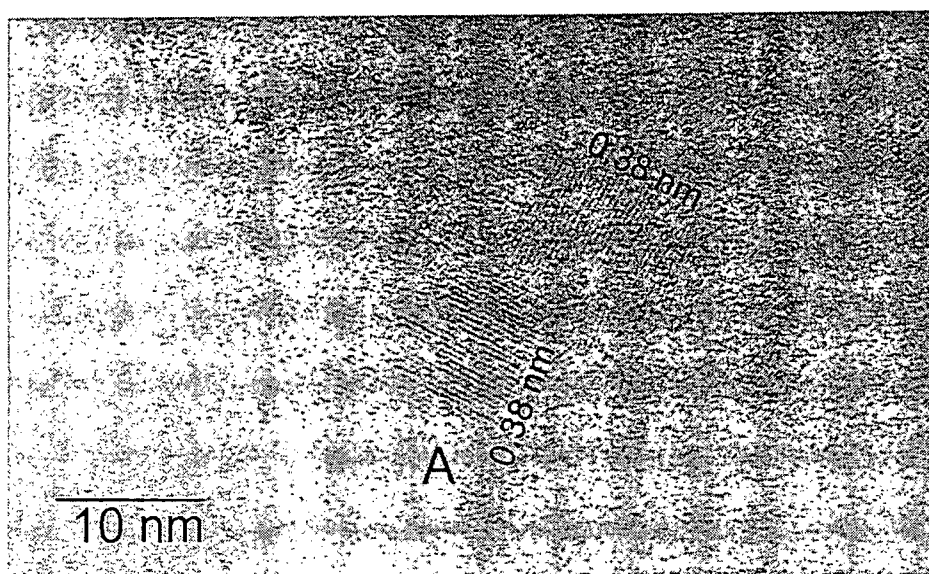


Fig. 5B

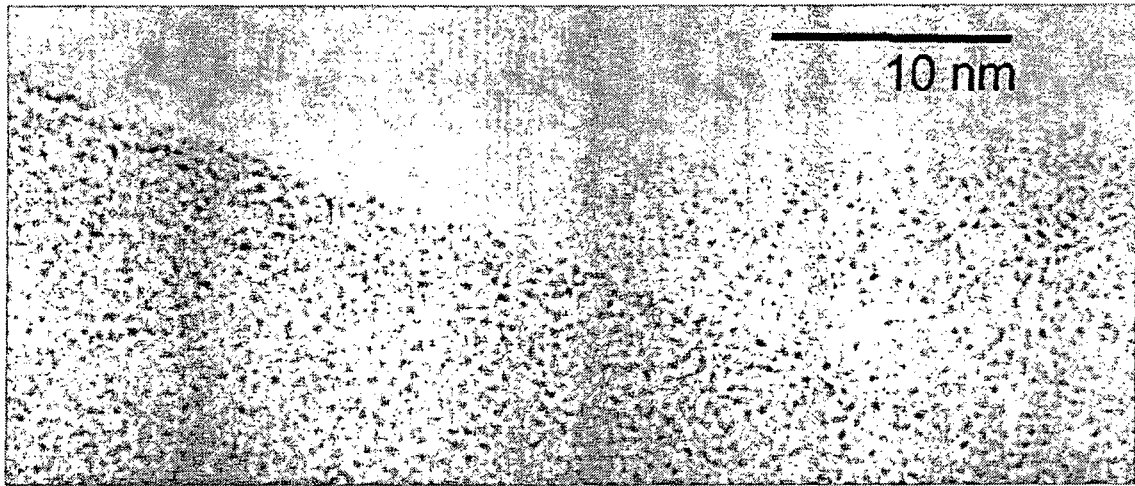


Fig. 5C

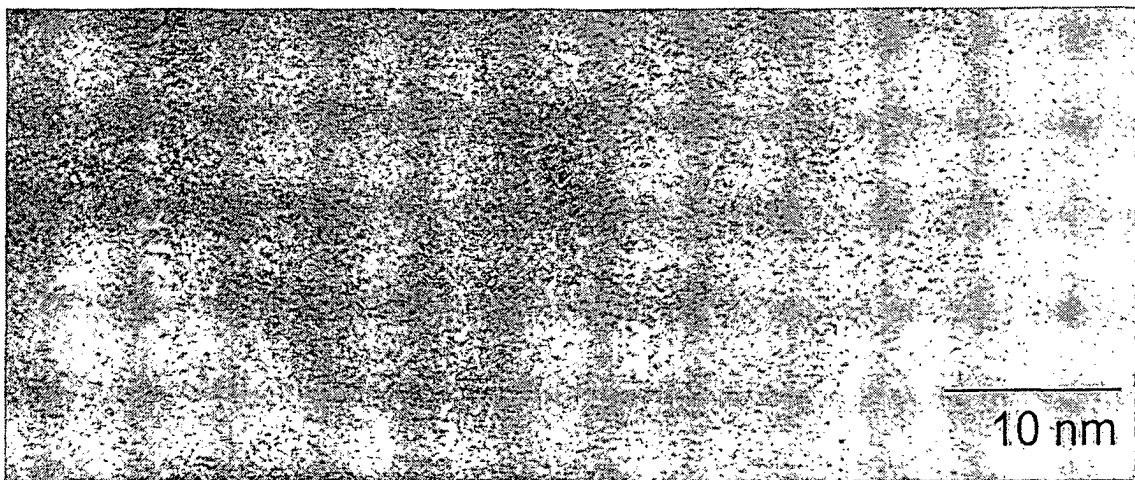


Fig. 5D

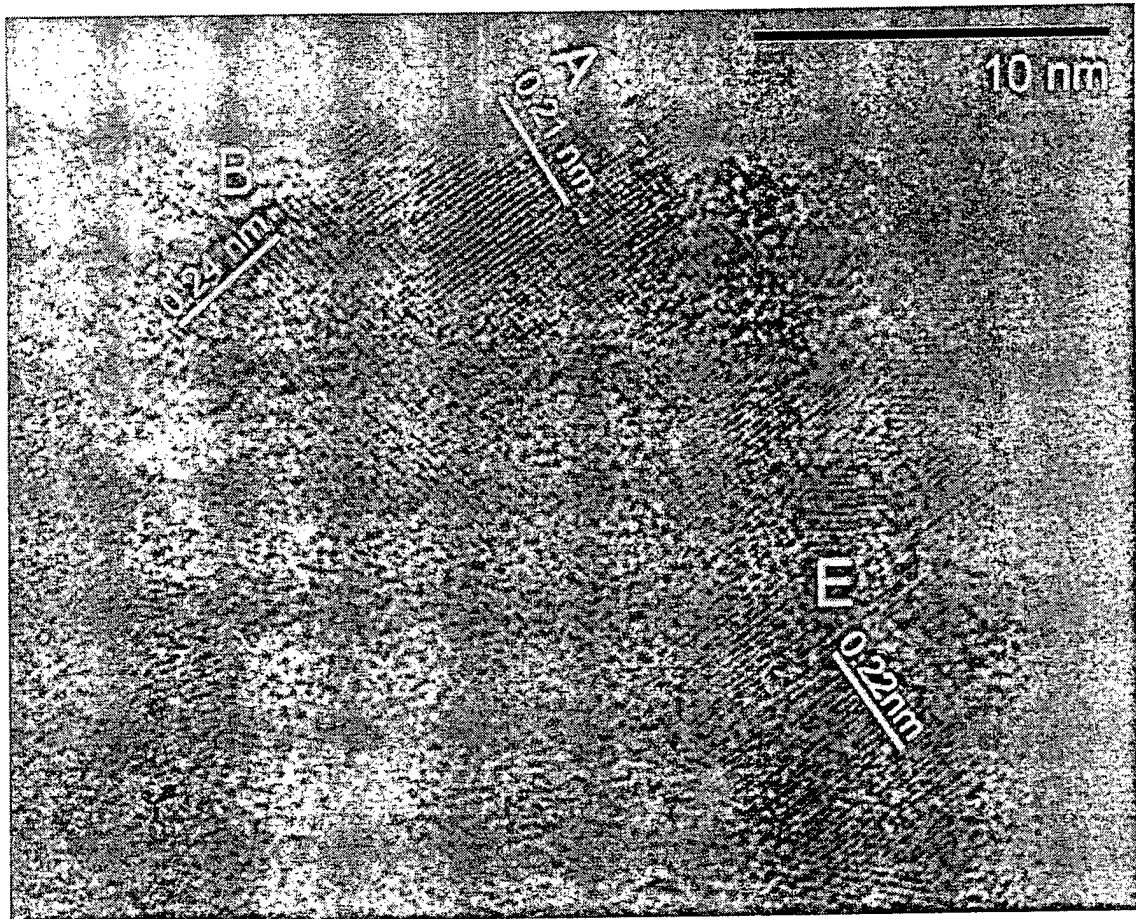


Fig. 5E

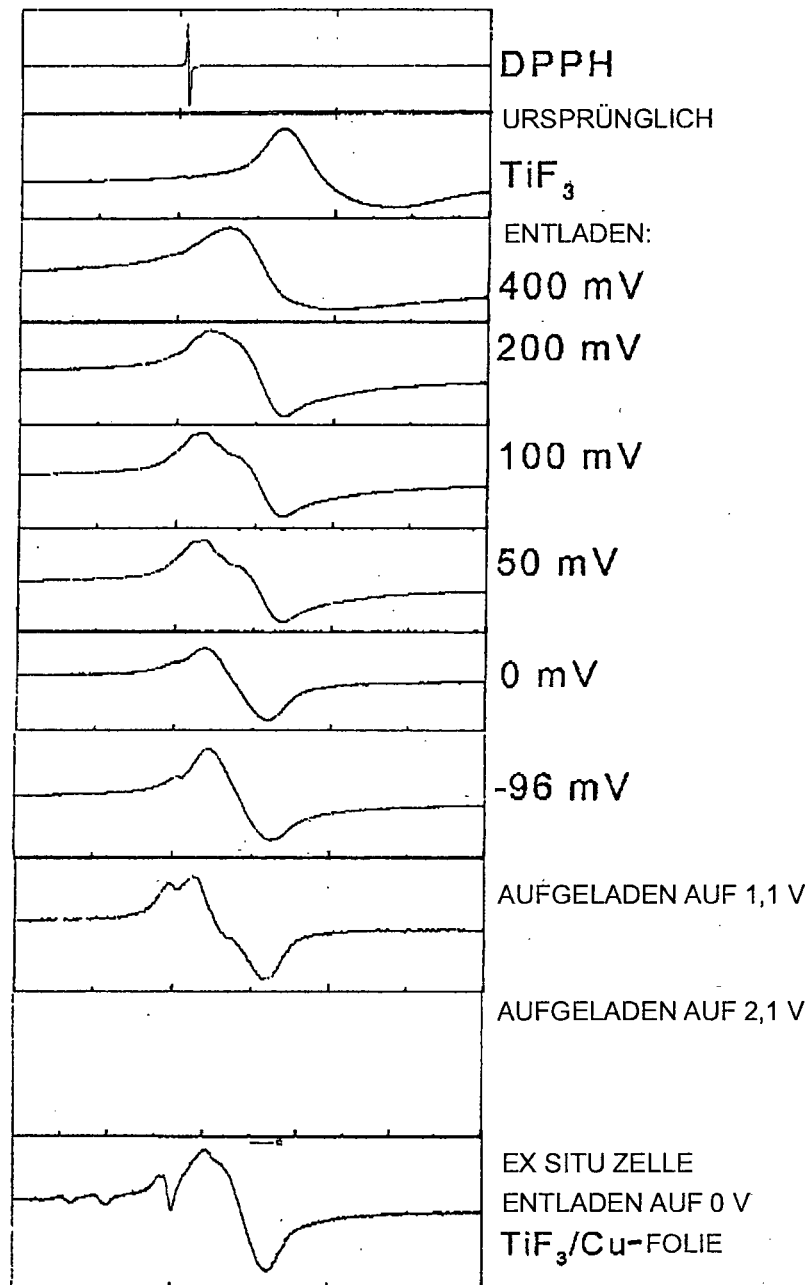
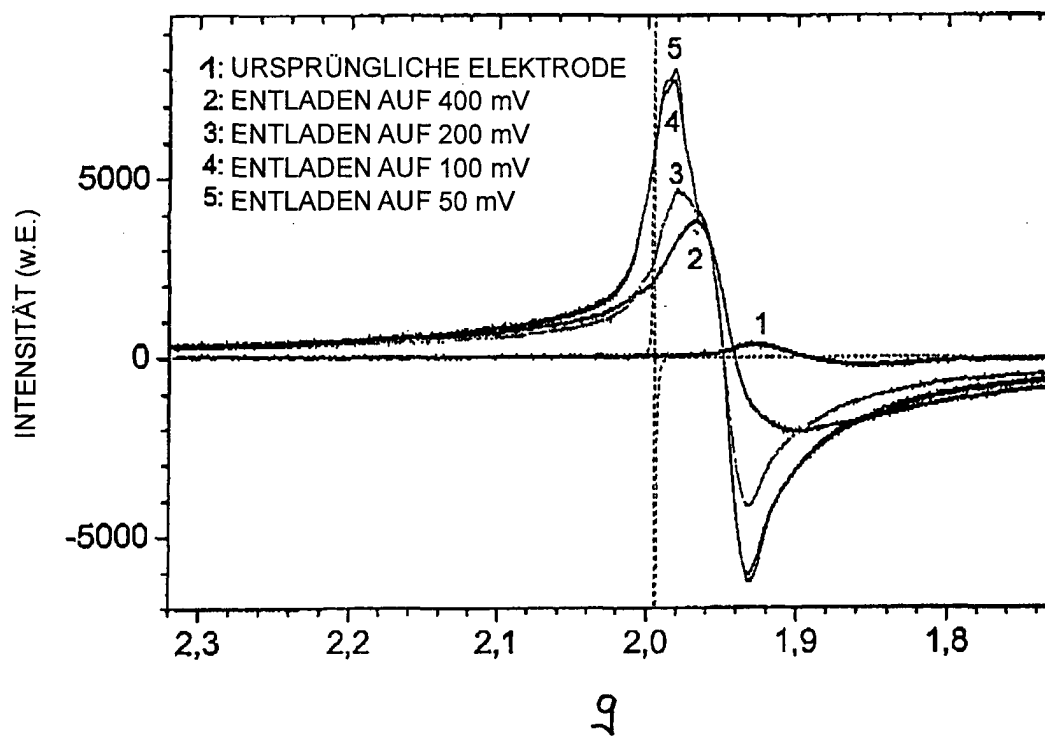


Fig. 6

**Fig. 7**