



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 24 807 T2** 2009.01.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 415 355 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 24 807.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/21927**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 749 935.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/015196**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **23.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 4/02** (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

923855 07.08.2001 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**OBROVAC, Mark N., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; DAHN, Jeffrey R., Saint Paul, MN 55133-3427,
US**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE LITHIUMIONENBATTERIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Diese Erfindung betrifft Lithiumionenbatterien.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Lithiumionenbatterien enthalten typischerweise eine Anode, einen Elektrolyten und eine Kathode, die Lithiumatome enthält, die innerhalb eines Lithium-Übergangsmetalloxids eingelagert sind. Beispiele von Übergangsmetalloxiden, die verwendet wurden, enthalten Lithiumkobaltdioxid, Lithiumnickeldioxid und Lithiummangandioxid. Keiner dieser Stoffe weist indes eine optimale Kombination von hoher Anfangskapazität, hoher Wärmebeständigkeit und guter Aufrechterhaltung der Kapazität nach wiederholten Lade/Entladezyklen auf.

KURZDARSTELLUNG

[0003] In einem ersten Gesichtspunkt ist die Erfindung durch eine Lithiumionenbatterie gekennzeichnet, die eine Kathode, eine Anode nicht aus einer Lithiummetallanode und einen Elektrolyten enthält. Die Kathode weist Teilchen auf, die (i) Übergangsmetallkörner mit einer Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern; und (ii) Lithium enthaltende Körner enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithiumoxiden, Lithiumsulfiden, Lithiumhalogeniden (z. B. Chloriden, Bromiden, Jodiden, oder Fluoriden) und Kombinationen davon besteht.

[0004] In einem zweiten Gesichtspunkt ist die Erfindung durch eine Lithiumionenbatterie gekennzeichnet, die eine Kathode, eine Anode und einen Elektrolyten enthält, wobei die Kathode Teilchen aufweist, die (i) Übergangsmetallkörner mit einer Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern; und (ii) Lithium enthaltende Körner enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithiumsulfiden, Lithiumhalogeniden (z. B. Chloriden, Bromiden, Jodiden oder Fluoriden) und Kombinationen davon besteht.

[0005] In bevorzugten Ausführungsformen weisen die Kathodenteilchen Durchmesser in einem Bereich von etwa 0,01 Mikrometern bis etwa 30 Mikrometern auf. Die Lithium enthaltenden Körner weisen vorzugsweise eine Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern auf. Die Übergangsmetallkörner weisen vorzugsweise eine Korngröße von nicht mehr als etwa 20 Nanometern auf. Beispiele nützlicher Übergangsmetalle enthalten Eisen, Kobalt, Chrom, Nickel, Vanadium, Mangan, Kupfer, Zink, Zirkonium, Molybdän, Niob und Kombinationen davon.

[0006] In einer brauchbaren Ausführungsform werden die Teilchen als ein Zusatzstoff in einer über-

gangsmetalloxid-basierten Kathode, wie einer lithiumkobaltdioxid-basierten Kathode, verwendet. Die Teilchen können in Zellen, wie Zellen, die Graphitnoden aufweisen, die andernfalls einen hohen irreversiblen Kapazitätsverlust erleiden würden, eine Lithiumquelle mit hoher Kapazität bereitstellen.

[0007] Die Erfindung kennzeichnet auch ein Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionenbatterie, das (a) die Herstellung einer Kathode, die Teilchen aufweist, die (i) Übergangsmetallkörner mit einer Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern und (ii) Lithium enthaltende Körner enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithiumoxiden, Lithiumsulfiden, Lithiumhalogeniden und Kombinationen davon besteht; (b) das Kombinieren der Kathode mit einem Elektrolyten und einer Anode enthält, um eine Batterie zu bilden. In einer Ausführungsform wird die Kathode durch Kugelmahlen einer Mischung hergestellt, die ein Übergangsmetall und eine Lithium enthaltende Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Lithiumoxiden, Lithiumsulfiden, Lithiumhalogeniden und Kombinationen davon besteht.

[0008] Die Lithiumionenbatterien weisen hohe Anfangskapazitäten und eine gute Aufrechterhaltung der Kapazität nach wiederholten Lade/Entladezyklen auf. Zusätzlich sind sie leicht herstellbar, da alle der Lithiumatome, die erforderlich sind, um die Zellreaktion zu unterstützen, in der Kathode aufgenommen werden können, die, anders als die meisten Anoden, in ihrem Lithium enthaltenden (d. h. entladenen) Zustand in Luft relativ stabil ist.

[0009] Die Einzelheiten von einer oder mehreren Ausführungsformen der Erfindung werden in den begleitenden Zeichnungen und in der folgenden Beschreibung dargelegt. Andere Merkmale, Aufgaben und Vorteile der Erfindung gehen aus der Beschreibung und den Zeichnungen und aus den Ansprüchen hervor.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0010] [Fig. 1](#) ist eine auseinandergezogene perspektivische Ansicht einer elektrochemischen Zelle, die verwendet wird, um verschiedene Kathodenzusammensetzungen zu testen.

[0011] [Fig. 2\(a\)](#) und [2\(b\)](#) sind Röntgenbeugungsdiagramme für den in Beispiel 1 beschriebenen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ -Verbundstoff, die die Rietveld-Verfeinerung zeigen.

[0012] [Fig. 3](#) ist ein Spannungsverlauf für eine elektrochemische Zelle, die den in Beispiel 1 beschriebenen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ -Verbundstoff aufnimmt.

[0013] [Fig. 4\(a\)](#) und [4\(b\)](#) sind Röntgenbeugungsdi-

agramme für den in Beispiel 2 beschriebenen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}$ -Verbundstoff, die die Rietveld-Verfeinerung zeigen.

[0014] Fig. 5(a) und 5(b) sind Spannungsverläufe für eine elektrochemische Zelle, die den in Beispiel 2 beschriebenen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}$ -Verbundstoff aufnimmt.

[0015] Fig. 6(a) und 6(b) sind Röntgenbeugungsbilder für den in Beispiel 3 beschriebenen $\text{Li}_2\text{S}/\text{Fe}$ -Verbundstoff, die die Rietveld-Verfeinerung zeigen.

[0016] Fig. 7(a) und 7(b) sind Spannungsverläufe für eine elektrochemische Zelle, die den in [Fig. 3](#) beschriebenen $\text{Li}_2\text{S}/\text{Fe}$ -Verbundstoff aufnimmt.

[0017] Gleiche Bezugszeichen in den verschiedenen Zeichnungen bezeichnen gleiche Elemente.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0018] Die Lithiumionenbatterie enthält eine Anode, eine Kathode und einen Elektrolyten. So wie sie hergestellt wird, befindet sie sich in einem entladenen Zustand, in dem im Wesentlichen alle Lithiumatome, die benötigt werden, um die Zellreaktion zu unterstützen, sich in der Kathode befinden. Die Kathode wiederum enthält Teilchen, die vorzugsweise Durchmesser in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 30 Mikrometern aufweisen, wobei die Übergangsmetallkörner durch Körner aus Lithiumoxiden, -sulfiden, -halogeniden oder Kombinationen davon getrennt sind. Vorzugsweise sind weder die Übergangsmetallkörner noch die Lithium enthaltenden Körner größer als etwa 50 Nanometer, noch mehr zu bevorzugen, nicht größer als etwa 20 Nanometer. Das Vorhandensein dieser Körner kann unter Verwendung von Techniken wie Röntgenbeugung ermittelt werden.

[0019] Eine Vielzahl von Übergangsmetallen ist für die Übergangsmetallkörner geeignet. Spezifische Beispiele enthalten Eisen, Kobalt, Chrom, Nickel, Vanadium, Mangan, Kupfer, Zink, Zirkonium, Molybdän, Niob und Kombinationen davon. Eisen und Kobalt werden besonders bevorzugt.

[0020] Wie vorhergehend erwähnt, befindet die Batterie sich, so wie sie hergestellt wird, in einem entladenen Zustand. Während des Ladens werden die Lithiumatome von der Kathode entfernt, was die Bildung von manometergroßen Übergangsmetalloxiden, -sulfiden oder -halogeniden bewirkt. Bei der anschließenden Entladung kehren die Lithiumatome zur Kathode zurück, was die erneute Bildung der Übergangsmetallkörner und Lithium enthaltenden Oxide, Sulfide oder Halogenide bewirkt.

[0021] Die vorhergehend beschriebenen Teilchen können alleine in der Kathode verwendet werden oder sie können als ein Zusatzstoff in Kombination

mit den Kathodenmaterialien, wie Lithium-Übergangsmetalloxiden, -sulfiden, -halogeniden und dergleichen verwendet werden. Die Teilchen können zum Beispiel mit herkömmlichen Kathodenmaterialien, wie Lithiumkobaltdioxid, kombiniert werden. Der Betrag von Teilchen, der hinzuzufügen ist, wird derart ausgewählt, dass die Anzahl von Molen von Lithium, die von den Teilchen verfügbar ist, mit der Anzahl von Molen von Lithium übereinstimmt, die von der Anode irreversibel verbraucht wird.

[0022] Die Anzahl von Molen von Lithium, die irreversibel verbraucht wird, ist wiederum eine Funktion der individuellen Eigenschaften der Anode. So beträgt zum Beispiel dort, wo die Anode aus Graphit besteht, der Betrag von Teilchen, der der Lithiumübergangsmetalloxid-Kathode hinzugefügt wird, basierend auf den Molen von Lithium etwa 10%.

[0023] Die Kathode wird vorzugsweise durch Kugelmahlen der Übergangsmetallteilchen und des Lithiumoxids-, sulfids- oder -halogenids während eines zweckmäßigen Zeitraums (typischerweise in der Größenordnung von 12 bis 20 Stunden) unter hoher Scher- und Prallbeanspruchung hergestellt. Alternativ kann die Kathode unter Verwendung von Techniken, wie Kathodenzerstäubungsbeschichtung oder Schnellerstarrung einer Schmelze hergestellt werden, die die Übergangsmetallteilchen und das Lithiumoxid, -sulfid oder -halogenid enthält. In beiden Fällen wird die Herstellung vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre, wie einer Helium- oder Argonatmosphäre, durchgeführt.

[0024] Die Kathode wird mit einer Anode und einem Elektrolyten kombiniert, um die Lithiumionenbatterie zu bilden. Beispiele zweckmäßiger Anoden enthalten Lithiummetall, Graphit und Lithiumlegierungs-Zusammensetzungen, z. B. des Typs, der in Turner, U.S. 6,203,944 mit dem Titel „Electrode for a Lithium Battery“ und Turner, WO 00/03444 mit dem Titel „Electrode Material and Compositions“ beschrieben werden. Der Elektrolyt kann flüssig oder fest sein. Beispiele fester Elektrolyten enthalten Polymer-Elektrolyten, wie Polyethylenoxid, Polytetrafluorethylen, Fluor enthaltende Copolymere und Kombinationen davon. Beispiele flüssiger Elektrolyten enthalten Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat und Kombinationen davon. Der Elektrolyt ist mit einem Lithium-Elektrolytsalz versehen. Beispiele zweckmäßiger Salze enthalten LiPF_6 , LiBF_4 und LiClO_4 .

[0025] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele weiter beschrieben.

BEISPIELE

Kugelmahlverfahren

[0026] Es wurden aktive Kathodenverbundstoffe durch Kugelmahlen unter Verwendung einer SPEX 8000D Mischmühle hergestellt. Es wurden Mahlschalen aus gehärtetem Stahl mit einem Innenvolumen von etwa 64 cm³ verwendet. Allgemein wurden zwei Kugeln aus gehärtetem Stahl mit einem Durchmesser von 0,5 Inch gemeinsam mit den Reaktanden in die Mahlschale gegeben.

Herstellung der elektrochemischen Zelle

[0027] Li₂S enthaltende Kathoden wurden wie folgt in einem mit Helium gefüllten Handschuhkasten hergestellt. 200 mg aktives (wie unten beschrieben hergestelltes) Kathodenmaterial, 260 mg einer 10%-igen Lösung von Kynar Flex 2801 (ein Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer von Atochem, das im Handel erhältlich ist) in N-Methyl-Pyrrolidinon, 25 mg Super S Carbon Black (das bei MMM Carbon in Belgien im Handel erhältlich ist) und zusätzliche 600 mg N-Methyl-Pyrrolidinon wurden mit einem Messingstab während 5 Minuten in einem kleinen Glasfläschchen zusammen gemischt, um einen Brei zu bilden. Der Brei wurde mit einem Streichmesser mit einem Spalt von 0,43 mm auf einer Glasplatte ausgebreitet und dann während 12 Stunden in einer teilweise luftleeren Vorkammer (10 kPa He) angeordnet, um das N-Methyl-Pyrrolidinon zu entfernen. Die resultierende getrocknete dünne Schicht wurde dann vom Glas abgeschabt, geerdet und bei einem Druck von 1,3 GPa in ein Kügelchen mit einem Durchmesser von 1,3 cm gepresst, um die Kathode zu bilden. Die Kathode wurde dann in einen mit Argon gefüllten Handschuhkasten gegeben, in dem die elektrochemische Zelle gebaut wurde.

[0028] Li₂O enthaltende Kathoden wurden unter Befolgung des gleichen Verfahrens hergestellt, außer, dass ein Gel gebildet wurde, nachdem die Bestandteile mit dem Messingstab verrührt wurden. Das Gel wurde auf eine Glasplatte geschöpft und während 12 Stunden in einer teilweise luftleeren Vorkammer (10 kPa He) angeordnet, um das N-Methyl-Pyrrolidinon zu entfernen. Das resultierende Material wurde dann vom Glas abgeschabt, geerdet und in eine Elektrode gepresst, wie vorhergehend für den Fall der Li₂-S enthaltenden Kathode beschrieben.

[0029] Eine auseinandergezogene perspektivische Ansicht der elektrochemischen Zelle **10**, die sowohl für die Li₂S als auch für die Li₂O enthaltende Kathoden verwendet wird, ist in [Fig. 1](#) gezeigt. Ein Deckel aus Edelstahl **24** und der besonders oxidationsbeständige Behälter **26** enthalten die Zelle und dienen als die negativen beziehungsweise positiven Anschlüsse. Die Kathode **12** war die Li₂S oder Li₂O ent-

haltende Kathode, die hergestellt wurde, wie vorhergehend beschrieben. Die Anode **14** war eine Lithiumfolie mit einer Dicke von 125 Mikrometern; die Anode hatte auch die Funktion einer Bezugselektrode. Die Zelle war durch Teile einer 2325-Knopfzelle gekennzeichnet, mit einer Distanzplatte **18** (304 Edelstahl) und einer Tellerfeder **16** (unlegierter Stahl) ausgerüstet. Die Tellerfeder wurde derart ausgewählt, dass ein Druck von etwa 15 bar auf jede der Zellenelektroden angewandt wurde, wenn die Zelle zugepresst wurde. Der Separator **20** war ein mikroporöser Celgard #2502 Polypropylenfilm (Hoechst-Celanese) der mit einer 1 M Lösung von in einer 30:70 Volumenmischung von Ethylencarbonat und Diethylcarbonat (Mitsubishi Chemical) gelöstem LiPF₆ benetzt wurde. Zur Abdichtung und Trennung der zwei Anschlüsse wurde eine Dichtung **27** verwendet.

[0030] Die Zellen wurden unter thermostatischen Bedingungen bei 30°C und einer C/60-Rate unter Verwendung eines Konstantstromladers/-Entladers mit einer Stabilität von ±1 geladen, entladen und geladen.

Röntgenbeugung

[0031] Für jede Probe wurde ein Röntgenpulver-Beugungsdiagramm mit einem Siemens D5000 Diffraktometer zusammengestellt, das mit einer Target-Röntgenröhre aus Kupfer und einem Strahlenbeugungs-Monochromator ausgerüstet war. Die Korngrößen wurden unter Verwendung der Scherrer-Gleichung und der Breiten der gemessenen Beugungslinien geschätzt. Die Proben wurden unter Helium in einem luftdichten Probenhalter gemessen. Die Daten wurden unter Verwendung des Rietveld-Verfeinerungsprogramms analysiert, wie in R. J. Hill und C. J. Howard, Program for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – Version LHPM 1 AAEC (Lucas Heights Research Laboratories, Australien); J. Appl. Cryst. 18, 173 (1985) beschrieben.

Beispiel 1

[0032] Eine 64 ml-Schale aus gehärtetem Stahl mit zwei 0,5-Inch-Kugellagern wurde unter einer Heliumatmosphäre mit 3,3 g einer Mischung von Li₂O (97%, erhältlich bei Aldrich Chemical) und Fe (99,98%, erhältlich bei Aldrich Chemical) gefüllt. Es wurde ein Molverhältnis von Li₂O zu Fe von 1:1 verwendet. Die Schale wurde verschlossen und dann während 16 Stunden kontinuierlich gemahlen, um einen Li₂O/Fe-Verbundstoff zu erzeugen.

[0033] Die Rietveld-Verfeinerung des Röntgenbeugungsdiagramms des Verbundstoffs ist in [Fig. 2\(a\)](#) und [2\(b\)](#) gezeigt. Das Diagramm stimmt mit einer Verfeinerung überein, die einem angenommenen Gemisch von Li₂O und α-Fe entspricht. Die durch-

schnittliche Korngröße für das Li_2O und $\alpha\text{-Fe}$ in der Probe wurde gemäß der Scherrer-Gleichung von den Spitzenbreiten auf etwa 11 nm beziehungsweise 14,4 nm geschätzt.

[0034] Der Spannungsverlauf für eine elektrochemische Zelle, die den Verbundstoff aufnimmt, ist in **Fig. 3** gezeigt. Während des ersten Ladevorgangs, der bei 0 mAh/g begann, konnte eine Kapazität von nahezu 600 mAh/g gewonnen werden. Es wurde auch eine gute Reversibilität zwischen 3,0 V und 1,0 V beobachtet.

Beispiel 2

[0035] Eine 64 ml-Schale aus gehärtetem Stahl mit zwei 0,5-Inch-Kugellagern wurde unter einer Heliumatmosphäre mit 3,3 g einer Mischung von Li_2O (97%, erhältlich bei Aldrich Chemical) und Co (–100 mesh, 99,9+%, erhältlich bei Aldrich Chemical) gefüllt. Es wurde ein Molverhältnis von Li_2O zu Co von 1:1 verwendet. Die Schale wurde verschlossen und dann während 16 Stunden kontinuierlich gemahlen, um einen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}$ -Verbundstoff zu erzeugen.

[0036] Die Rietveld-Verfeinerung des Röntgenbeugungsdiagramms des Verbundstoffs ist in **Fig. 4(a)** und **4(b)** gezeigt. Das Diagramm stimmt mit einer Verfeinerung überein, die einem angenommenen Gemisch von Li_2O , CCP-Co, HCP-Co und einer $\text{Co}_x\text{-Fe}_{1-x}$ Verunreinigungsphase, die wahrscheinlich vom Mahlmedium entstand, und einem $\alpha\text{-Fe}$ entspricht. Die durchschnittlichen Korngrößen betrugen, von den Spitzenbreiten gemäß der Scherrer-Gleichung geschätzt, 13,1 nm für das Li_2O , 5,9 nm für das CCP-Co, 2,3 nm für das HCP-Co und 10,3 nm für die $\text{Co}_x\text{-Fe}_{1-x}$ Verunreinigungsphase.

[0037] Die Spannungsverläufe für eine elektrochemische Zelle, die den Verbundstoff aufnimmt, sind in **Fig. 5(a)** und **5(b)** gezeigt. Der Lade/Entladezyklus begann bei 0 mAh/g. In **Fig. 5(a)** wurde die Zelle zwischen 0 V und 4 V geladen/entladen. Dies ergab eine erste Ladekapazität von etwa 470 mAh/g, was etwa 1,5 von der $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}$ -Elektrode entfernten Formeleinheiten von Lithium entspricht. **Fig. 5(b)** zeigt die ersten drei Lade/Entladezyklen einer $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}$ -Zelle, wo die obere Spannung auf 3,5 V begrenzt wurde. Während des ersten Ladevorgangs konnte eine Kapazität von nahezu 250 mAh/g gewonnen werden. Die Zelle zeigte auch eine gute Reversibilität zwischen 3,3 V und 0,0 V.

Beispiel 3

[0038] Eine 64 ml-Schale aus gehärtetem Stahl mit zwei 0,5-Inch-Kugellagern wurde unter einer Heliumatmosphäre mit 3,3 g einer Mischung von Li_2S (98%, erhältlich bei Aldrich Chemical) und Fe (99,98%, erhältlich bei Aldrich Chemical) gefüllt. Es wurde ein

Molverhältnis von Li_2S zu Fe von 2:1 verwendet. Die Schale wurde verschlossen und dann während 16 Stunden kontinuierlich gemahlen, um einen $\text{Li}_2\text{S}/\text{Fe}$ -Verbundstoff zu erzeugen.

[0039] Die Rietveld-Verfeinerung des Röntgenbeugungsdiagramms des Verbundstoffs ist in **Fig. 6(a)** und **6(b)** gezeigt. Das Diagramm stimmt mit einer Verfeinerung überein, die einem angenommenen Gemisch von Li_2S und $\alpha\text{-Fe}$ entspricht. Die durchschnittliche Korngröße für das Li_2S und $\alpha\text{-Fe}$ in der Probe wurde gemäß der Scherrer-Gleichung von den Spitzenbreiten auf etwa 13 nm beziehungsweise 20 nm geschätzt.

[0040] Die Spannungsverläufe für eine elektrochemische Zelle, die den Verbundstoff aufnimmt, sind in **Fig. 7(a)** und **7(b)** gezeigt. Der Lade/Entladezyklus begann bei 0 mAh/g. In **Fig. 7(a)** wurde die Zelle zwischen 0 V und 3 V geladen/entladen. Bei dieser Spannung konnte eine Formeleinheit von Lithium von dem Li_2S entfernt werden. In **Fig. 7(b)** wurde die Zelle in ihrem ersten Lade/Entladezyklus zwischen 3 V und 1 V, in ihrem zweiten Lade/Entladezyklus zwischen 3 V und 0 V, und in den übrigen Lade/Entladezyklen zwischen 3 V und 1 V geladen. Der erste Ladevorgang war ähnlich wie derjenige der in **Fig. 7(a)** gezeigten Zelle. Nach dem Entladen auf 1 V, dem Laden auf 3 V, und dem anschließenden Entladen auf 1 V wies die Zelle eine große Überkapazität auf. Die anschließenden Zyklen zwischen 1 V und 3 V zeigten keinen Kapazitätsschwund, eine geringe Polarisierung und eine ausgezeichnete Reversibilität.

[0041] Es wurde eine Anzahl von Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Nichtsdestotrotz wird man verstehen, dass verschiedene Abwandlungen vorgenommen werden können, ohne den Erfindungsgedanken und -umfang zu verlassen. Dementsprechend liegen andere Ausführungsformen innerhalb des Umfangs der folgenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Lithiumionenbatterie, die aufweist:
 - (a) eine Kathode, die Teilchen aufweist, die enthalten:
 - (i) Übergangsmetallkörner mit einer Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern; und
 - (ii) Lithium enthaltende Körner, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithiumoxiden, Lithiumsulfiden, Lithiumhalogeniden und Kombinationen davon besteht;
 - (b) eine Anode nicht aus Lithiummetall; und
 - (c) einen Elektrolyten.
2. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 1, wobei die Lithium enthaltenden Körner eine Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern aufweisen.
3. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 1, wobei

die Übergangsmetallkörner aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Eisen, Kobalt, Chrom, Nickel, Vanadium, Mangan, Kupfer, Zink, Zirkonium, Molybdän, Niob und Kombinationen davon besteht.

4. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 1, wobei die Kathode ferner ein Lithium-Übergangsmetalloxid aufweist, das den Teilchen beigemischt ist.

5. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 1, wobei die Teilchen Durchmesser in einem Bereich von etwa 0,01 Mikrometern bis etwa 30 Mikrometern aufweisen.

6. Lithiumionenbatterie, die aufweist:
(a) eine Kathode, die Teilchen aufweist, die enthalten:
(i) Übergangsmetallkörner mit einer Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern; und
(ii) Lithium enthaltende Körner, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithiumsulfiden, Lithiumhalogeniden und Kombinationen davon besteht;
(b) eine Anode; und
(c) einen Elektrolyten.

7. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 6, wobei die Lithium enthaltenden Körner eine Korngröße von nicht mehr als etwa 50 Nanometern aufweisen.

8. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 6, wobei die Übergangsmetallkörner aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Eisen, Kobalt, Chrom, Nickel, Vanadium, Mangan, Kupfer, Zink, Zirkonium, Molybdän, Niob und Kombinationen davon besteht.

9. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 6, wobei die Kathode ferner ein Lithium-Übergangsmetalloxid aufweist, das den Teilchen beigemischt ist.

10. Lithiumionenbatterie nach Anspruch 6, wobei die Teilchen Durchmesser in einem Bereich von etwa 0,01 Mikrometern bis etwa 30 Mikrometern aufweisen.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

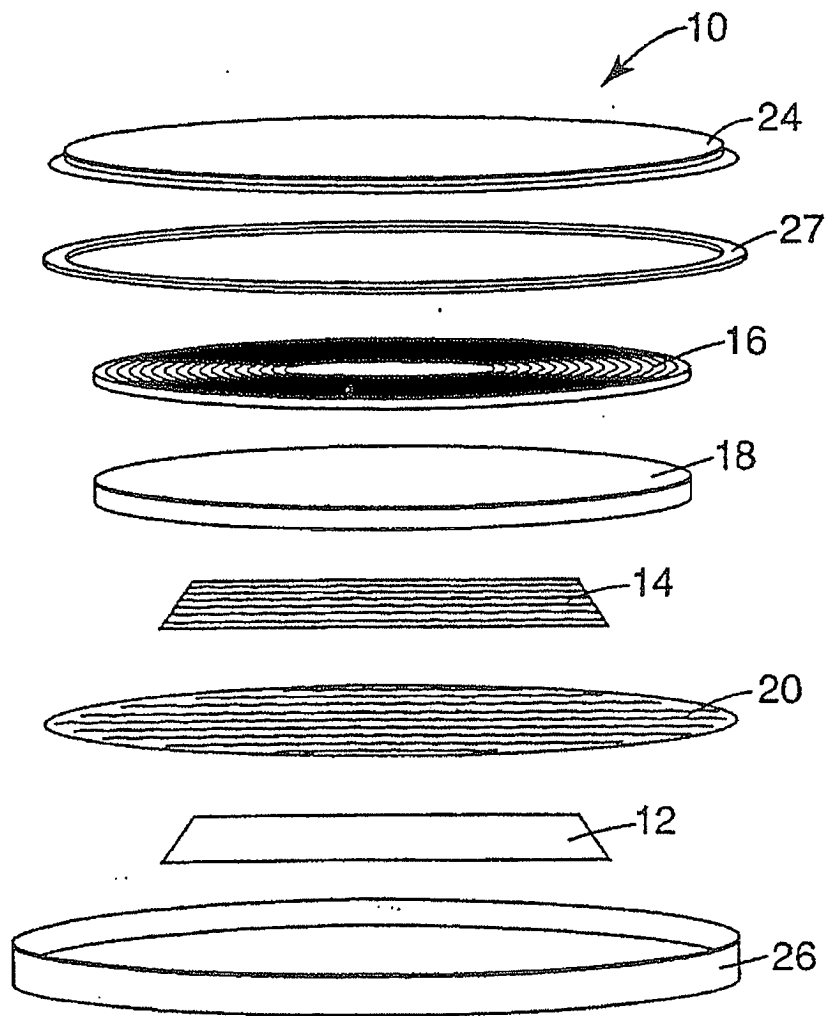


Fig. 1

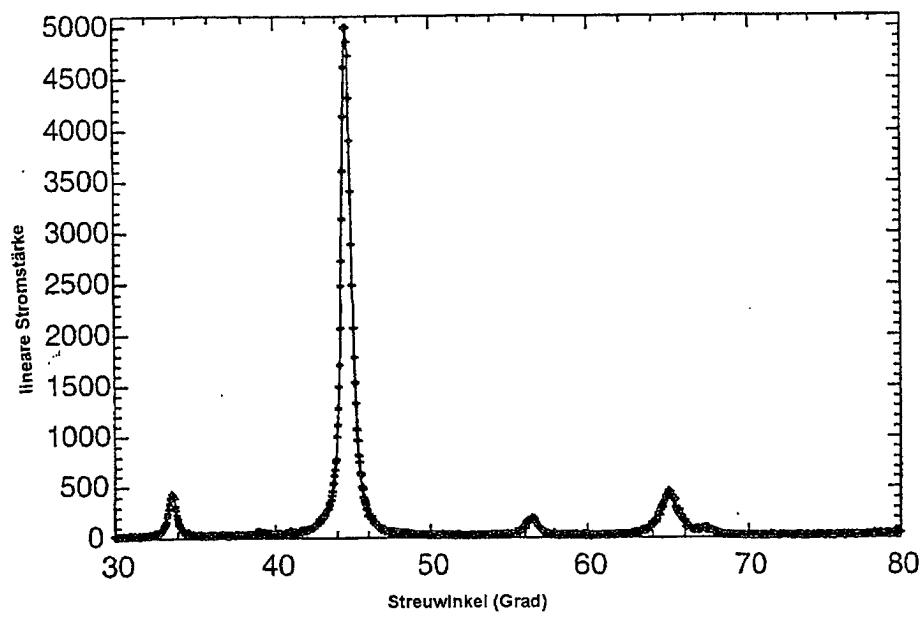


FIG. 2a

• DATA
— FIT

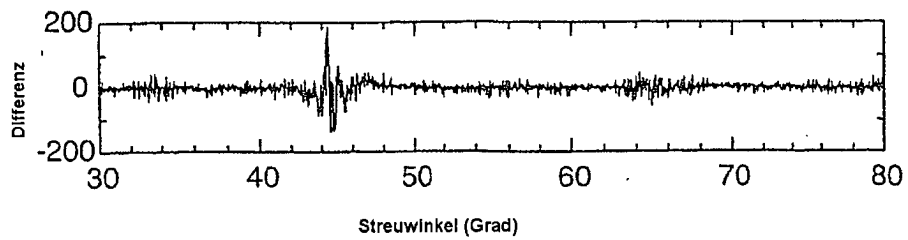


FIG. 2b

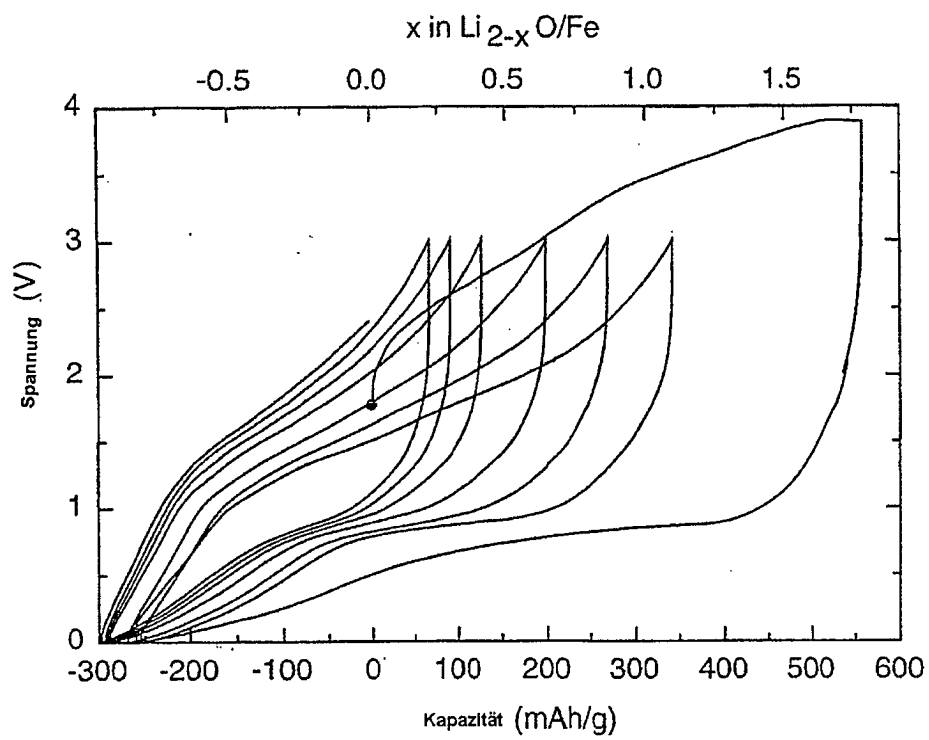


FIG. 3

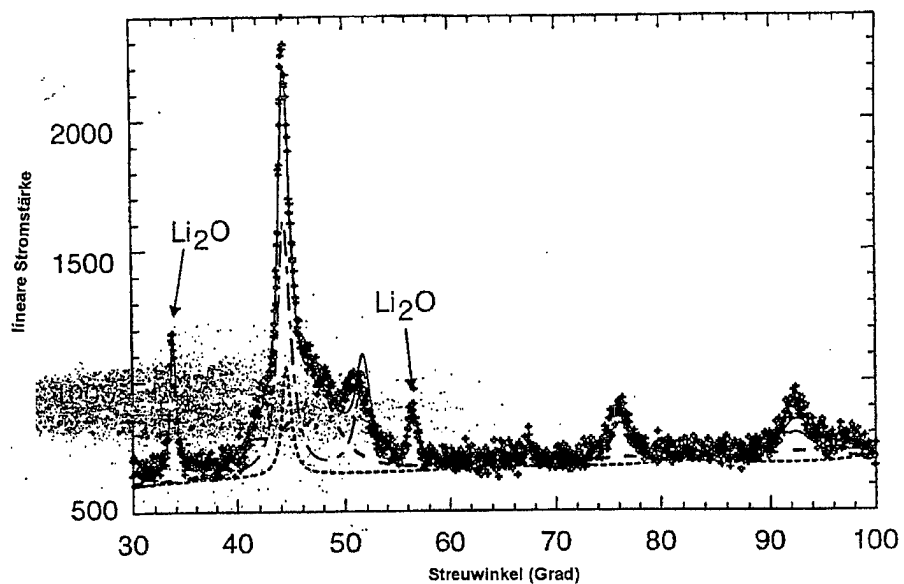


FIG. 4a

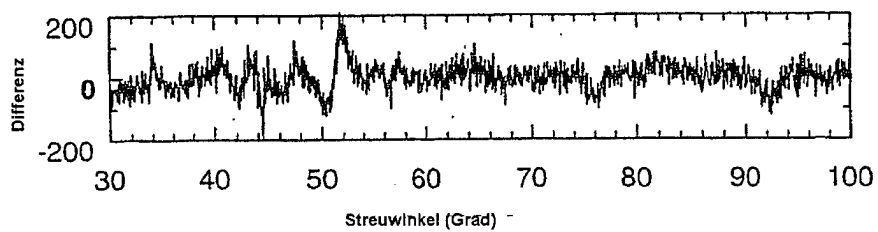
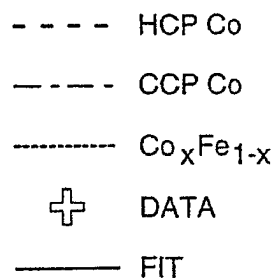


FIG. 4b

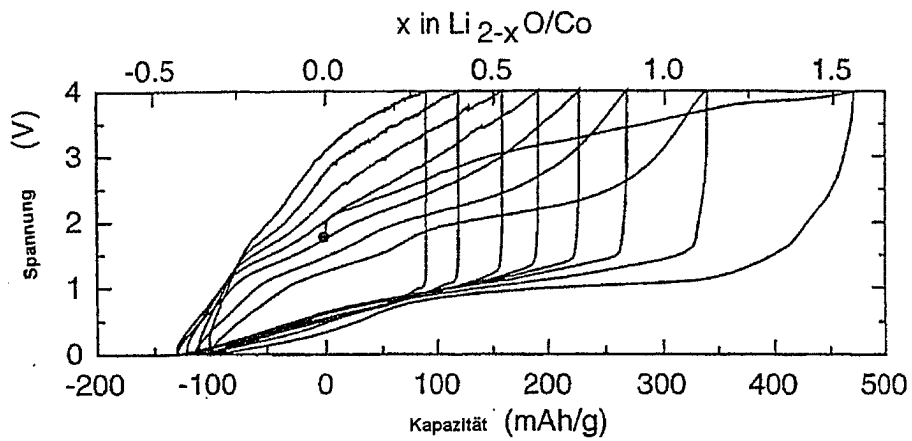


FIG. 5a

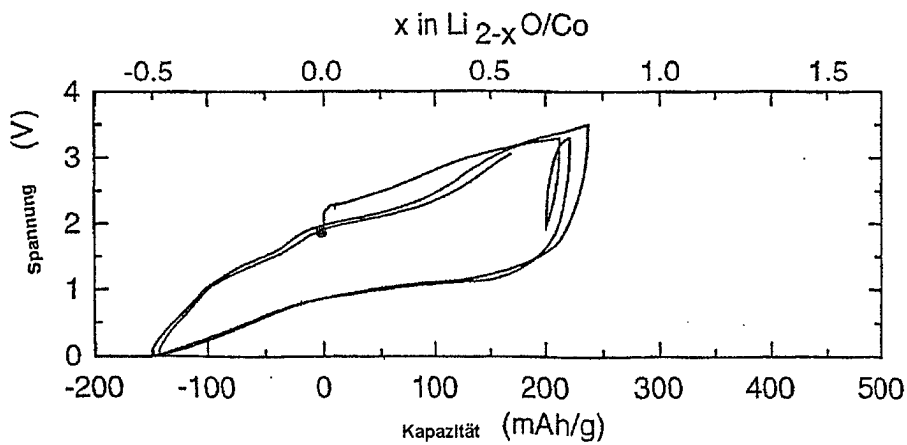


FIG. 5b

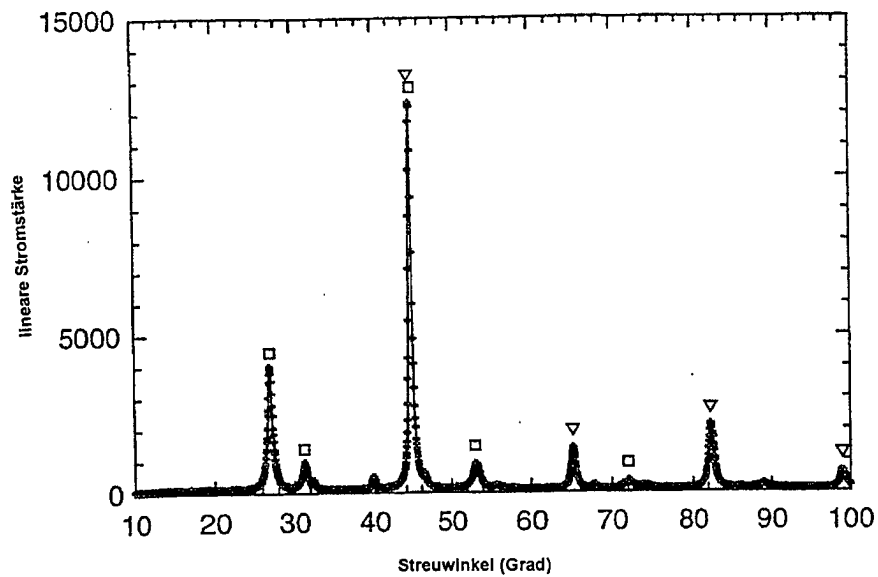


FIG. 6a

- ⊕ DATA
- FIT
- Li_2S
- ▽ Fe

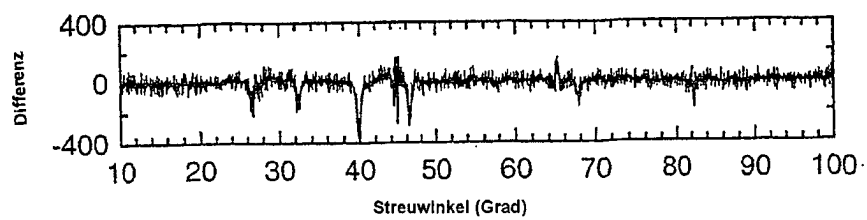


FIG. 6b

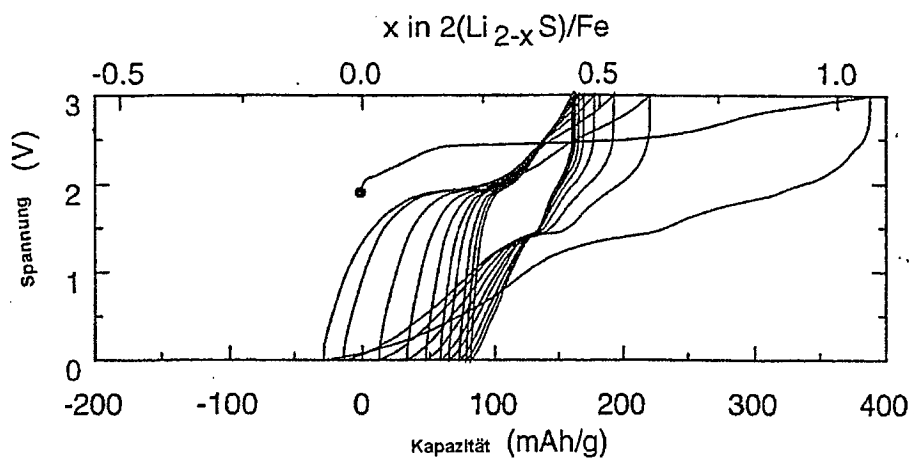


FIG. 7a

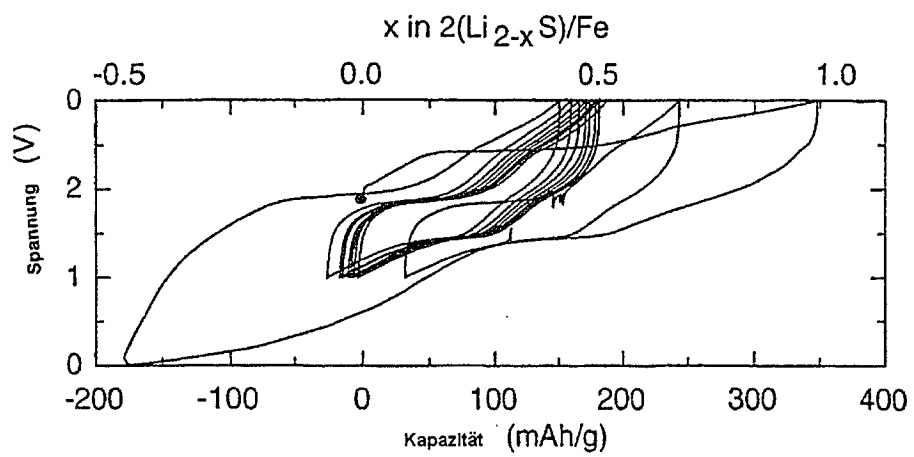


FIG. 7b