

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. März 2020 (12.03.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/049104 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/073708

(22) Internationales Anmeldedatum:
05. September 2019 (05.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 215 074.5
05. September 2018 (05.09.2018) DE

(71) Anmelder: **ALBEMARLE GERMANY GMBH**
[DE/DE]; Industriepark Hoechst Gebaeude G 879, D-65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: **WIETELMANN, Ulrich**; Rodheimer Straße 19,
61381 Friedrichsdorf (DE).

(74) Anwalt: **ROTTMAYER, Hans**; Industriepark Hoechst
Gebaeude G 879, D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A RECHARGEABLE HIGH-ENERGY BATTERY HAVING AN ANIONICALLY REDOX-ACTIVE COMPOSITE CATHODE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WIEDERAUFLADBAREN HOCHENERGIE-BATTERIE MIT EINER ANION-REDOXAKTIVEN KOMPOSITKATHODE

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a rechargeable high-energy battery having an anionically redox-active composite cathode containing lithium hydroxide as electrochemically active constituent in a form in which it has been mixed and contacted with electronically or mixedly conductive transition metals and/or transition metal oxides, so as to form an electronically or mixedly conductive network, this mixture is applied to an output conductor, and the composite cathode formed in this way is introduced into a cell housing together with a separator, a Li-conductive electrolyte and a lithium-containing anode, so as to give an electrochemical cell, and this is subjected to at least one first forming cycle.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie mit einer anion-redoxaktiven Kompositkathode, die als elektrochemisch aktiven Bestandteil Lithiumhydroxid enthält, welches mit elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetalloxiden gemischt und kontaktiert vorliegt, so dass ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk gebildet wird, diese Mischung auf einen Stromableiter aufgebracht wird, und die solchermassen gebildete Kompositkathode zusammen mit einem Separator, einem Li-leitfähigen Elektrolyten und einer Lithium-haltigen Anode in ein Zellgehäuse eingebracht wird, so dass eine elektrochemische Zelle vorliegt und diese mindestens einem erstmaligen Formierzyklus unterzogen wird.

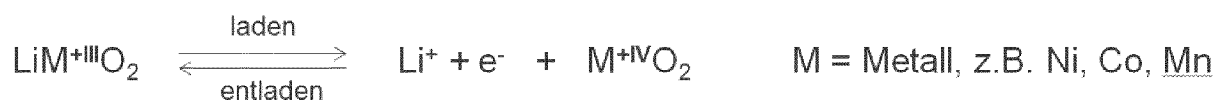


Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie mit einer anion-redoxaktiven Kompositkathode

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie mit einer anion-redoxaktiven Kompositkathode.

Stand der Technik

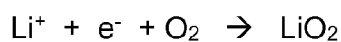
Das Funktionsprinzip kommerzieller wiederaufladbarer Lithiumionenbatterien basiert auf einem Insertionsmechanismus: sowohl die negative Elektrode (Anode) als auch die positive Elektrode (Kathode) bestehen aus Materialien, die Lithiumionen ohne grundsätzliche Änderungen der Mikrostruktur einlagern (insertieren) können. Während als Anodenmaterial ein kohlenstoffbasiertes Material –Graphit oder Hartkohlenstoff– verwendet wird, bestehen die Kathodenaktivmaterialien aus Übergangsmetalloxiden. Die Übergangsmetalle in letztgenannten Oxiden sind redoxaktiv, d.h. sie ändern beim Laden bzw. Entladen ihre Oxidationsstufe. Dies wird durch folgende beispielhafte Reaktion dargelegt:



Bei den zur Zeit gebräuchlichen Kathodenmaterialien wird die Oxidationsstufe der redoxaktiven Metallzentren beim Laden/Entladen der Batterie nur um eine Stufe geändert, im obigen Fall findet ein Wechsel der Oxidationsstufen zwischen +III und + IV statt. Aus diesem Grund ist die Kapazität der Kathodenmaterialien relativ niedrig. Im Falle des klassischen Kathodenmaterials LiCoO_2 liegt die theoretische Kapazität bei 274 mAh/g, von denen aber nur ca. 135 mAh/g praktisch genutzt werden können. Auch das für die Anode verwendete graphitische Material weist für die Grenzstöchiometrie LiC_6 mit 372 mAh/g eine relativ geringe Kapazität auf. Demzufolge ist auch die theoretische Energiedichte für das System Graphit (C_6)/ LiCoO_2 unbefriedigend niedrig und liegt bei etwa 380 Wh/g. Ein weiterer Nachteil von Lithiumionenbatterien liegt darin begründet, dass als Kathodenmaterialien überwiegend solche zum Einsatz kommen, die wenig verfügbaren Elemente wie Kobalt und Nickel. Es besteht die Befürchtung, dass die genannten Metalle in nicht ausreichender

Menge zur Verfügung stehen, um eine flächendeckende Versorgung mit Lithiumbatterien für die weltweite Elektromobilität und stationäre Energiespeicherung sicherzustellen.

Als Alternative zu kationenredoxaktiven positiven Elektrodenmaterialien werden offene Batteriesysteme untersucht. Diese enthalten eine zur Umgebung offene, poröse, zumeist aus Kohlenstoff bestehende Struktur, deren Oberfläche mit einem edelmetallhaltigen Katalysator belegt ist, so dass eindiffundierter Sauerstoff zu Lithiumoxiden gebunden werden kann (Sauerstoffreduktionsreaktion):



Im zunächst gebildeten Produkt – Lithiumsuperoxid (LiO_2) – weist der Sauerstoff eine durchschnittliche Oxidationszahl von -0,5 auf. Durch weitere Aufnahme von Lithium entsteht Lithiumperoxid (Li_2O_2) mit einer Sauerstoffoxidationszahl von -1. Das letztgenannte Lithiumoxid kann in Gegenwart eines die Sauerstoffoxidation katalysierenden Metallkatalysators in Umkehrung der Bildungsreaktion wieder in Lithium und elementaren Sauerstoff umgewandelt werden:



Nachteilig ist, dass die oben beschriebene Lufterlektrode nur eine sehr mäßige Leistungsdichte und vor allem auch eine nur sehr begrenzte Reversibilität aufweist, so dass diese Kathodenform noch weit von einer Verwendung in praktischen Batterien entfernt ist. Außerdem besteht zwischen Lade- und Entladepotential ein starker Abstand von typisch 0,5 – 1 V, so dass die Energieeffizienz („round trip efficiency“) völlig unzufriedenstellend ist. Die zur Zeit großen technischen Herausforderungen lassen erwarten, dass eine Kommerzialisierung der Lithium/Luftbatterie frühestens in 10 – 20 Jahren erfolgen kann. Für einen Überblick siehe K. Amine et al., Chem. Reviews 2014, 5611-40, 114.

Es gibt auch Bemühungen, Lithiumoxide (Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2) als aktive, nach einem Anionenredoxprinzip funktionierende Kathodenmaterialien einzusetzen. Da alle genannten Lithiumsauerstoffverbindungen elektronische Isolatoren sind, müssen diese in fein verteilter (amorpher oder nanopartikulärer) Form oder in sehr geringer Schichtdicke vorliegen und die Einzelpartikel mit Hilfe eines leitfähigen Netzwerkes kontaktiert werden. Dazu kommen beispielsweise leitfähige, fein verteilte Metalle sowie viele Metalloxide und Lithiummetalloxide in Frage. Solche Systeme sind literaturbekannt und es werden hier nur beispielhafte Ausführungen genannt. So

konnte eine Kompositkathode bestehend aus 20% Li_2O_2 , 20 % Ruß und 60 % PEO- LiClO_4 konnte in einer elektrochemischen Zelle mit Lithiumfolie als Gegenelektrode dreimal entladen/geladen werden (M.D. Wardinsky und D.N. Bennion, Proc. Electrochem. Soc. 1993, 93-23 (Proc. Symp. New Sealed Rech. Batt. and Supercapacitors, 1993, 389-400)).

Lithiumperoxid (Li_2O_2) kann durch Covermahlen mit gemischt-leitfähigem $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ kontaktiert und kathodisch vollständig zersetzt werden (Y. Bie et al., Chem. Commun. 2017, 53, 8324-7). Composite bestehend aus einer Mischung aus Co-Metall und Li_2O , beides in nanopartikulärer Form, können ebenfalls kathodisch vollständig zersetzt werden (Y. Sun, Nature Energy, January 2016, 15008). Die praktische Funktionalität einer Batterievollzelle, enthaltend nanopartikuläre Lithiumoxide (eine Mischung aus Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2), eingebettet in einer Matrix aus Co_3O_4 , ist bekannt (Z. Zhu, Nature Energy, 25 July 2016, 16111). Zur Vermeidung einer Sauerstofffreisetzung aus den Lithiumoxiden darf eine Ladespannung von etwa 3 - 3,5 V vs Li/Li^+ nicht überschritten werden.

Die Verwendung von Lithiumoxiden als Kathodenaktivmaterialien hat jedoch praktische Nachteile hinsichtlich einer Kommerzialisierung. Lithiumsuperoxid (LiO_2) ist in kristalliner Form thermodynamisch nicht stabil, sondern zerfällt in Li_2O_2 und Sauerstoff (K.C. Lau, J. Phys. Chem. C 115, 23625-33). Lithiumperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel und zersetzt sich in Kontakt mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung. Beide genannten Verbindungen lassen sich deshalb im größeren Maßstab nicht gefahrlos handhaben. Lithiumoxid Li_2O , ist zwar thermodynamisch stabil, aber nicht kommerziell verfügbar. Es ist stark ätzend und läßt sich nur über energieaufwändige Prozesse, z.B. die thermische Zersetzung von Li_2CO_3 bei Temperaturen ab etwa 1000°C gewinnen (R.B. Poeppel in: Advances in ceramics, Vol. 25, „Fabrication and properties of lithium ceramics“, ed. I.J. Hastings und G.W. Hollenberg, 1989, 111-116).

Aufgabenstellung

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt ein Verfahren zur Herstellung und ein elektrochemisches Speichersystem anzugeben, das eine speziell für mobile Anwendungen genügend hohe Energiedichte von mindestens 500 Wh/kg sicherstellen

kann. Weiterhin sollen kommerziell gut verfügbare und sicher handhabbare Aktivmaterialien mit möglichst geringem Gehalt an seltenen oder schlecht verfügbaren Metallen zum Einsatz kommen.

Lösung der Aufgabe

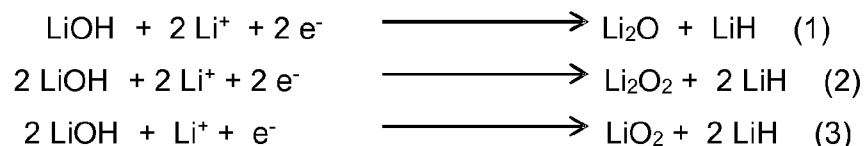
Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie mit einer anion-redoxaktiven Kompositkathode gelöst, bei dem die anion-redoxaktive Kompositkathode als elektrochemisch aktiven Bestandteil Lithiumhydroxid enthält, welches mit elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetalloxiden gemischt und kontaktiert vorliegt, so dass ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk gebildet wird, diese Mischung auf einen Stromableiter aufgebracht und die solchermaßen gebildete Kompositkathode zusammen mit einem Separator, einem Li-leitfähigen Elektrolyten und einer Lithium-haltigen Anode in ein Zellgehäuse eingebracht wird, so dass eine elektrochemische Zelle vorliegt. Diese wird mindestens einem erstmaligen Formierzyklus unterzogen. Bei dem einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie, deren positive Elektrode (Kathode) aus einem Kompositmaterial besteht, das als elektrochemisch aktiven Bestandteil Lithiumverbindungen ausgewählt aus mindestens Lithiumhydroxid (LiOH), sowie gegebenenfalls Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumperoxid (Li_2O_2) und/oder Lithiumsuperoxid (LiO_2) enthält, enthält die Kathode mindestens nach dem ersten Entladezyklus (d.h. im lithiumreichen Zustand) zusätzlich Lithiumhydrid (LiH). Dieses LiH entsteht nach einer der Gleichungen (1) bis (3), s.u. Die elektrochemisch aktiven Bestandteile sind dabei in ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettet, welches Übergangsmetallpartikeln und/oder elektronisch leitfähige Übergangsmetalloxide und gegebenenfalls weitere leitfähigkeitsverbessernde Materialien enthält.

Für die Herstellung des elektrochemisch aktiven Kompositkathodenmaterials wird mindestens die Lithiumsauerstoffverbindung Lithiumhydroxid (LiOH) und gegebenenfalls eine weitere Lithiumsauerstoffverbindung, ausgewählt aus Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2 verwendet. Lithiumhydroxid ist kommerziell verfügbar sowie leicht und gefahrlos handhabbar. Der Anteil von LiOH im Kompositkathodenmaterial, bezogen auf den Gesamtgehalt an oben genannten Lithiumsauerstoffverbindungen, beträgt mindestens 10 mol%, bevorzugt mindestens 30 mol%.

Die negative Elektrode (Anode) enthält mindestens eine lithiumspendende Komponente oder Verbindung mit einem elektrochemischen Potential von < 2 V gegen die Li/Li⁺-Referenzelektrode. Die lithiumspendende, elektrochemisch aktive Komponente oder Verbindung ist ausgewählt aus metallischem Lithium, einer Lithium enthaltenden Metalllegierung, einem Lithiumnitridoübergangsmetallat oder Kompositmaterialien, deren elektrochemisch aktiver Bestandteil eine Metallstickstoffverbindung darstellt, wobei diese in ein übergangsmetallhaltiges elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettet ist.

Bei der Herstellung einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie, bevorzugt einer sekundären Lithiumbatterie enthaltend eine erfindungsgemäße Kompositkathode und eine Anode, deren Aktivmaterialien ein elektrochemisches Potential von < 2 V gegen Li/Li⁺ aufweisen, ist auf eine sachgemäße Ausbalancierung (also gewichtsmäßige Abstimmung) der beiden Elektroden hinsichtlich ihrer jeweils enthaltenen elektrochemisch aktiven Inhaltsstoffe zu achten. Eine sachgemäße Ausbalancierung zeichnet sich dadurch aus, dass die elektrochemischen Aktivmaterialien möglichst vollständig genutzt werden können. Dies bedeutet im vorliegenden Fall insbesondere, dass die Anode vor dem ersten Entladezyklus eine molare Menge an elektrochemisch aktivierbarem, also aus der Anode elektrochemisch extrahierbarem Lithium enthält, die mindestens der halben, bevorzugt mindestens der gleichen und besonders bevorzugt mindestens der doppelten molaren Menge, des in der Kompositkathode befindlichen Gehaltes an LiOH entspricht. Dies wird nachstehend erläutert.

Bei der Verwendung von LiOH in der Kathode einer wiederaufladbaren Lithiumbatterie bildet sich beim ersten Entladezyklus neben Lithiumoxid (Li₂O), Lithiumperoxid (Li₂O₂) und/oder Lithiumsuperoxid (LiO₂) auch Lithiumhydrid (LiH). Die allgemeinen Kathodenhalbreaktionen beim erstmaligen Entladen der erfindungsgemäßen galvanischen Zellen entsprechen mindestens einer der drei folgenden Gleichungen:



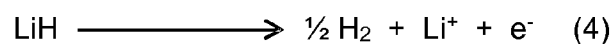
Infolge der ersten Entladereaktion bildet sich neben Lithiumhydrid mindestens eine Lithiumoxidverbindung, die anionenredoxaktiv ist und welche das für die Folgezyklen

verwendete elektrochemisch aktive Kathodenmaterial darstellt. Die Erfinder haben herausgefunden, dass die Reaktionen (1) bis (3) überraschenderweise nur dann stattfinden, wenn eine ausreichende elektronische oder gemischt elektronisch/ionische Kontaktierung der Lithiumhydroxidpartikel gewährleistet wird. Außerdem sollten die Lithiumhydroxidpartikel bevorzugt in feinverteilter Form (nanopartikulär) vorliegen. Gleiches gilt auch für gegebenenfalls weitere im Kathodenmaterial vorliegende Lithiumsauerstoffverbindungen, ausgewählt aus Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2 .

Da Li_2O den höchsten Lithiumgehalt der betrachteten Lithiumsauerstoffverbindungen aufweist und damit eine Kathode mit höchster theoretischer elektrochemischer Kapazität gebildet werden kann, ist Reaktionsgleichung (1) mit einem molaren Verhältnis von 1 : 2 zwischen LiOH : aus der Anode extrahierbarem (also elektrochemisch aktivem) Lithium, besonders bevorzugt.

Das erfindungsgemäße elektrochemisch aktive Kathodenmaterial in der nach dem ersten Entladezyklus vorliegenden lithiumreichen Form kann prinzipiell auch durch Vermischen von Li_2O und/oder einer anderen Lithiumsauerstoffverbindung und LiH hergestellt werden. Diese Herstellvariante ist aber vor allem aus praktischen Erwägungen wenig vorteilhaft. Lithiumhydrid ist nämlich gegenüber reaktiven Luftbestandteilen wie Wasserdampf und Kohlendioxid nicht stabil (Zersetzung zu Lithiumhydroxid bzw. Lithiumcarbonat). Außerdem ist Lithiumoxid kommerziell nicht verfügbar und erfordert energieaufwändige Herstellverfahren.

Bei anschließenden Lade- Entladezyklen finden weitere, z.T. irreversible, Veränderungen der Elektrodenzusammensetzung statt. Im Unterschied zum Stand der Technik (Z. Zhu, Nature Energy, 25 July 2016, 16111) enthält die erfindungsgemäße Kathode zumindest nach erstmaliger Entladung (also im lithiumreichen Zustand) Lithiumhydrid. Überraschenderweise zersetzt sich das im ersten Entladezyklus gebildete Lithiumhydrid beim anschließenden Ladezyklus glatt, vermutlich gemäß folgender Reaktion:



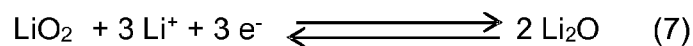
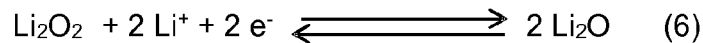
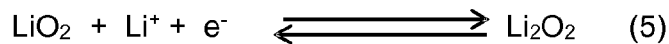
Dabei wird neben Wasserstoffgas Lithium freigesetzt.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien erfordern für ihren Betrieb die Verhinderung des Zutritts gegenüber metallischem Lithium reaktiver Gase und Verbindungen. Gegenüber Lithium reaktiv sind beispielsweise die Luftbestandteile Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und andere Luftspurenbestandteile. Demzufolge müssen wiederaufladbare Lithiumbatterien im allgemeinen im geschlossenen Zustand (also abgefüllt in einem hermetisch dichten Gehäuse) betrieben werden. Im vorliegenden Fall bildet sich mindestens beim ersten Ladezyklus Wasserstoffgas. Der gebildete Wasserstoff ist gegenüber metallischem Lithium bei moderaten Temperaturen nicht reaktiv, er würde aber zu einem unerwünschten Druckaufbau innerhalb einer hermetisch geschlossenen Batteriezelle führen. Um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden, sind mindestens der erste und gegebenenfalls weitere Entlade-/Ladezyklen im geöffneten Zustand vorzunehmen. Ein solches Vorgehen während des ersten Zyklus oder der ersten Zyklen, den sogenannten Formierzyklen, ist ein bekanntes Verfahren. Um einen übermäßigen Kontakt der Batterieinhaltsstoffe mit der Umgebung zu vermeiden, erfolgt der Druckausgleich im allgemeinen über eine offene Kapillare, die nach vollständiger Beendigung der gasbildenden Reaktion oder der gasbildenden Reaktionen, verschlossen wird.

Das beim ersten Ladezyklus gebildete Lithium wandert in kationischer Form durch den Separator zur Anode und scheidet sich dort im metallischen Zustand ab oder es reagiert mit dort vorhandenen Stoffen oder Verbindungen, die lithiumaufnahmefähig sind. Das kann eine zumindest teilweise reversible Reaktion sein, wie beispielsweise mit einem graphitischen Material, einem unter Legierungsbildung lithiumaufnahmefähigen Metall, einer lithiumarmen Metalllegierung sowie lithiumarmen Formen von Lithiumnitridoübergangsmetallaten und/oder Kompositmaterialien, deren elektrochemisch aktiver Bestandteil eine Metallstickstoffverbindung darstellt, wobei die Metallstickstoffverbindung in ein übergangsmetallhaltiges elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettet ist. Es kann sich aber auch um irreversible Reaktionen, wie beispielsweise Elektrolytzersetzung und/oder die Bildung einer passivierenden Schicht auf der Oberfläche von partikel- oder blechförmigen Bestandteilen der Anode, insbesondere deren elektrochemisch aktiven Komponenten, handeln. Das auf diese Art und Weise irreversibel verbrauchte Lithium bewirkt indirekt eine Erhöhung der gravimetrischen Kapazität einer wiederaufladbaren Lithiumbatteriezelle, da ansonsten Lithium aus einer anderen Quelle, beispielsweise einer Lithiumsauerstoffverbindung ausgewählt aus Li_2O , Li_2O_2 , LiO_2 und/oder einem

anderen Kathodenmaterial wie beispielsweise einem Lithiumübergangsmetalloxid, dazu verwendet werden muß. Im Falle von Lithiumhydrid entweicht das bei der Lithiumfreisetzung entstehende gegenüber den zurückbleibenden Zellbestandteilen, insbesondere dem Elektrolyten, nicht reaktive Wasserstoffgas aus der Batteriezelle, während im Falle der genannten Lithiumsauerstoffverbindungen gegenüber dem Elektrolyten reaktives Sauerstoffgas entsteht. Stammt das für die Passivierung bzw. Schutzschichtbildung dienende Lithium aus einem in der Kathode eingebrachten Lithiumübergangsmetalloxid, so bleibt das delithiierte Material, also $\text{Li}_{x-\delta}\text{MO}_y$ ($\delta = 0$ bis x ; x und y können Werte zwischen 1 und 10 annehmen) oder völlig lithiumfreies Übergangsmetalloxid zurück. Dieses kann aufgrund Lithiummangels nicht mehr am Batterieredoxprozess teilnehmen, es stellt somit eine elektrochemisch inaktive Masse dar, die die Energiedichte des Systems erniedrigt. Das erfindungsgemäß gebildete Lithiumhydrid wirkt in diesem Fall als elegantes Prälithierungsmittel.

Die beim Zyklieren einer wiederaufladbaren elektrochemischen Zelle ablaufenden Halbreaktionen in der Kathode sehen schematisch wie folgt aus:



Dabei handelt es sich bei (5) bis (7) von links nach rechts gelesen um Entladereaktionen. Die Doppelpfeile sollen symbolisieren, dass es sich (unter der Voraussetzung einer ausreichenden elektronischen oder gemischten Kontaktierung) um reversible Vorgänge handelt.

Die elektrochemisch aktiven Lithiumverbindungen ausgewählt aus Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumperoxid (Li_2O_2) und/oder Lithiumsuperoxid (LiO_2) und gegebenenfalls Lithiumhydrid (LiH) müssen in ein elektronisch oder gemischt leitfähiges Netzwerk eingebettet sein, das aus feinverteilten Übergangsmetallpartikeln und/oder feinverteilten leitfähigen Übergangsmetalloxid-Verbindungen mit einem elektrochemischen Potential (Lithiuminterkalations-Potential) von $> 2 \text{ V}$ gegen Li/Li^+ besteht. Es ist wichtig, dass ein möglichst enger Kontakt zwischen den elektrochemisch aktiven Lithiumverbindungen und dem Übergangsmetall bzw. den leitfähigen Übergangsmetalloxidverbindungen mit einem elektrochemischen Potential $> 2 \text{ V}$ gewährleistet ist. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn Letztgenannte sowie die

elektronisch oder gemischt-leitfähigen Übergangsmetalloxidverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von > 2 V gegen Li/Li^+ in möglichst fein verteilter, d.h. amorpher oder nanopartikulärer Form vorliegen. Die genauen Dimensionen der bevorzugten nanopartikulären Abformung sind abhängig vom mechanischen Formfaktor (d.h. der dreidimensionalen Gestalt der Partikeln). Im Falle sphärischer (oder ähnlicher) Partikelformen sind das 0,1 – 100 nm, bevorzugt 1 - 30 nm.

Die festen Komponenten des Kathoden-Kompositmaterials können durch einen Mahlprozeß, bevorzugt unter Verwendung einer Hochenergiemühle, zerkleinert und miteinander in engen Kontakt gebracht werden. Beim Einsatz einer Planetenkugelmühle werden auf diese Weise nanopartikuläre Formen der Lithiumsauerstoffverbindungen und der elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetalle oder Übergangsmetalloxidverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von > 2 V gegen Li/Li^+ erhalten. Nanopartikuläre Partikelmorphologien können aber auch durch alternative physikalische (Dampfabscheidung, Plasma- und Lasermethoden) oder chemische Prozesse, beispielsweise lösemittelbasierte Verfahren, bevorzugt Sol-/Gel-Prozesse, hergestellt werden.

Das Molverhältnis zwischen den fein verteilten Übergangsmetallen und/oder den elektronisch oder gemischt-leitfähigen Übergangsmetalloxidverbindungen auf der einen Seite und den Aktivmaterialien basierend auf Lithiumsauerstoffverbindungen ausgewählt aus LiOH , Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2 auf der anderen Seite in der Kathode liegt im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1,5.

Als Übergangsmetall M kommen bevorzugt die Elemente der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}$ sowie die Seltenerdmetalle $\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{TM}, \text{Yb}$ und Lu oder eine beliebige Mischung der genannten Übergangsmetalle in Frage.

Als Übergangsmetalloxidverbindungen werden elektronisch leitfähige Übergangsmetalloxide mit $\text{M} =$ einem Metall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet. Es können sowohl binäre (MO_x) als auch ternäre ($\text{MM}'_y\text{O}_x$) und höhere gemischte Phasen verwendet werden, wobei das weitere Metall M' mindestens

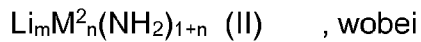
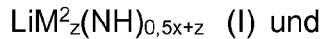
ein weiteres Übergangsmetall aus der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems und/oder das Element Lithium ist (Li_yMO_x). Dabei sind: w, y = 0 bis 8; x = 0,5 bis 4.

Bevorzugt werden die folgenden Metalloxidverbindungen eingesetzt: binäre Metalloxide wie Titanoxide (TiO , Ti_2O_3), Vanadiumoxide (V_2O_3 , VO , VO_2), Eisenoxide (Fe_3O_4 , FeO), Cobaltoxide (CoO_2 , Co_3O_4), Nickeloxide (Ni_2O_3), Manganoxide (MnO_2 , Mn_3O_4), Chromoxide (CrO_2 , Cr_3O_3), Nioboxide (NbO); schichtstrukturierte Lithiummetalloxide (LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$), LiV_3O_8 ; spinellstrukturierte Lithiummetalloxide (LiMn_2O_4 , LiMnNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, , LiV_3O_5 ; inversspinellstrukturierte Lithiummetalloxide (LiNiVO_4 , LiCoVO_4); olivinstrukturierte Lithiummetalloxide (LiFePO_4 , LiVPO_4). Die vorstehend aufgeführten chemischen Summenformeln geben jeweils die idealen Zusammensetzungen der Basisverbindungen an. In der Praxis werden diese jedoch in leicht oder stärker abgewandelter Form eingesetzt. Darunter werden Materialien mit strukturstabilisierenden Dotierungen (z.B. Al-stabilisiertes Linnickelcobaltoxid, „NCA“) oder zum Zwecke der Leitfähigkeitserhöhung vorgenommene mit Fremdmetallen oder Nichtmetallen dotierte Verbindungen, verstanden. Solche durch Dotierung abgewandelten Varianten der Stammverbindungen sind ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz elektronisch oder gemischt-leitfähiger Übergangsmetalloxide und Lithiumübergangsmetalloxide, die Lithium reversibel abgeben und insertieren können. In diesen Fällen kann die zusätzliche elektrochemische Kapazität dieser Leitfähigkeitsverbesserer genutzt werden, falls deren elektrochemisches Potential etwa dieselbe Potentiallage aufweist wie die elektrochemisch aktiven Lithiumsauerstoffverbindungen (ca. 3 V). Die elektronische Leitfähigkeit der erfindungsgemäß einsetzbaren Metalloxidverbindungen bei Raumtemperatur beträgt mindestens 10^{-7} S/cm, bevorzugt mindestens 10^{-6} S/cm und besonders bevorzugt mindestens 10^{-5} S/cm.

Die erfindungsgemäße wiederaufladbare Hochenergie-Batterie weist eine negative Elektrode (Anode) auf, die ein Material mit einem elektrochemischen Potential < 2 V gegen Li/Li^+ enthält. Dies können sein: graphitische Materialien (Graphit selbst, Hartkohlenstoff, Graphen und dgl.); metallisches Lithium; mit Lithium legierungsfähige Elemente (z.B. Aluminium, Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Bor, Zink, Mischungen daraus) und lithiumhaltige Verbindungen der genannten metallischen Elemente;

Übergangsmetallnitride (Nitridometallate) (MM'_yN_x) mit M = einem Metall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente und M'_y = mindestens einem weiteren Übergangsmetall aus der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems und/oder das Element Lithium (Li_yMN_x) und mit $y = 0$ bis 8; $x = 0,5$ bis 1; Metallstickstoffverbindungen der allgemeinen Formeln



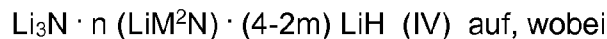
(I) und (II) in einem beliebigen Mischungsverhältnis vorliegen können und

M^2 = ein Erdalkalielement (Mg, Ca, Sr, Ba oder eine beliebige Mischung daraus) und

$$x = 0 - 4; \quad z = 0 - 2$$

$$m = 1 \text{ oder } 0; \quad n = 1 \text{ oder } 0, \text{ wobei } (m + n) = 1 \text{ ist.}$$

Im vollgeladenen (lithiumreichsten) Zustand entsprechen die Metallstickstoffverbindungen den allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV)



(III) und (IV) in einem beliebigen Mischungsverhältnis vorliegen können und

M^2 = Erdalkalielement (Mg, Ca, Sr, Ba oder eine beliebige Mischung daraus)

$$x = 0 - 4; \quad z = 0 - 2$$

$$m = 1 \text{ oder } 0; \quad n = 1 \text{ oder } 0, \text{ wobei } (m + n) = 1 \text{ ist.}$$

Als elektrochemisch aktive Anodenmaterialien werden bevorzugt Metallstickstoffverbindungen verwendet, wobei die Metallstickstoffverbindungen in ein übergangsmetallhaltiges elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettet sind. Die elektrochemisch aktive Metallstickstoffverbindung hat im voll entladenen (lithiumärmsten) Ladezustand eine Zusammensetzung, die durch mindestens eine der beiden allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) angegeben ist. Das übergangsmetallhaltige elektronisch oder gemischt-leitfähige Netzwerk enthält fein verteilte Übergangsmetalle M in elementarer Form oder feinverteilte leitfähige interstitielle Übergangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential (Lithiuminterkalations-Potential) von $< 2,5$ V gegen Li/Li^+ .

Als Übergangsmetallpulver M kommen bevorzugt die Elemente der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt $M = \text{Sc, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn}$ sowie die Seltenerdmetalle $\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ und Lu oder eine beliebige Mischung der genannten Übergangsmetalle in Frage.

Als Übergangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential (Lithiuminterkalations-Potential) von $< 2,5 \text{ V}$ gegen Li/Li^+ werden elektronisch leitfähige interstitielle Verbindungen eingesetzt. Dies sind bevorzugt Übergangsmetallnitride (Nitridometallate) und/oder Übergangsmetallcarbide mit jeweils $M =$ einem Metall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente und/oder Übergangsmetallhydride mit $M =$ einem Metall der 3. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente. Es können sowohl binäre ($\text{MN}_x, \text{MC}_x, \text{MH}_x$) als auch ternäre ($\text{MM}'_y\text{N}_x; \text{MM}'_y\text{C}_x; \text{MM}'_y\text{H}_x$) und höhere gemischte Phasen verwendet werden, wobei das weitere Metall M' mindestens ein weiteres Übergangsmetall aus der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems ($\text{M}_x\text{M}'_y\text{N}_z$) und/oder das Element Lithium ist ($\text{Li}_y\text{MN}_x; \text{Li}_y\text{MC}_x; \text{Li}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{N}_z; \text{Li}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{H}_z$; etc). Dabei sind: $w, y = 0$ bis 8 ; $x = 0,5$ bis 1 ; $z = 0$ bis 3 .

Die Nitridometallate bestehen im entladenen (lithiumarmen) Zustand entsprechend der generischen Formel (I) vorzugsweise aus mindestens einer der folgenden Verbindungen: $\text{Li}_2\text{NH}, \text{MgNH}, \text{CaNH}, \text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2, \text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2, \text{MgCa}(\text{NH})_2, \text{Li}_4\text{Mg}(\text{NH})_3, \text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ und/oder entsprechend der generischen Formel (II) aus einer oder mehrerer der folgenden Verbindungen: $\text{LiNH}_2, \text{Mg}(\text{NH}_2)_2, \text{Ca}(\text{NH}_2)_2$.

Wird die erfindungsgemäße Hochenergie-Batterie durch Anlegen einer äußeren Spannung geladen, so gehen die aktiven N-haltigen Anodenmaterialien in einen lithiumreicheren Zustand über. Bei vollständiger Ladung entstehen die lithiumreichen Verbindungen gemäß den generischen Formeln (III), bevorzugt: $\text{Li}_4\text{NH}, \text{Li}_2\text{MgNH}, \text{Li}_2\text{CaNH}, \text{Li}_6\text{Mg}(\text{NH})_2, \text{Li}_6\text{Ca}(\text{NH})_2, \text{Li}_4\text{MgCa}(\text{NH})_2, \text{Li}_{10}\text{Mg}(\text{NH})_3, \text{Li}_8\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ und/oder entsprechend der generischen Formel (IV), bevorzugt: $\text{Li}_3\text{N}, \text{MgLiN}, \text{CaLiN}$ und LiH .

Die oben aufgeführten Übergangsmetallverbindungen mit der qualitativen Zusammensetzung $\text{Li}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{E}_z$ ($\text{E} = \text{N, C, H}$; $w, y = 0$ bis 8 ; $x = 0,5$ bis 1 ; $z = 0$ bis 3) gehören zur Gruppe der sogenannten interstitiellen Metallverbindungen oder

Legierungen, d.h. die eingelagerten Fremdelemente E, das sind: Kohlenstoff, Stickstoff oder Wasserstoff, sind auf interstitiellen Lagen (Zwischengitterplätzen) des zugrundeliegenden Metallgitters angeordnet. Die angegebenen Stöchiometrien geben den oder die jeweils höchsten Gehalte (Grenzstöchiometrien) an Kohlenstoff, Stickstoff bzw. Wasserstoff an. Bei den interstitiellen Verbindungen handelt es sich jedoch nicht um exakt stöchiometrische Verbindungen, d.h. es sind in der Regel alle Zusammensetzungen ausgehend vom reinen Metall bis zur Grenzstöchiometrie möglich und zumeist stabil. Alle Verbindungen mit geringeren Fremdelementgehalten, also qualitativ repräsentiert durch $\text{Li}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{E}_{z-\delta}$ (δ kann jeden Wert zwischen 0 und z einnehmen) sind ebenfalls elektronisch oder gemischt-leitende Materialien und deshalb für die Herstellung der stickstoffhaltigen Kompositanodenmaterialien geeignet.

Bevorzugt werden die elektronisch leitfähigen Übergangsmetalle oder deren korrespondierenden ebenfalls elektronisch leitfähigen Nitrid-, Carbid- oder Hydrid-Verbindungen in feinverteilter Form (nanopartikulär) eingesetzt. Sie können durch einen physikalischen Mischprozeß mit dem ebenfalls nanopartikulären lithiumstickstoffhaltigen Anodenmaterial möglichst homogen vermischt werden, wobei durch anschließendes Verpressen (bei technischen Herstellverfahren im allgemeinen durch Kalandrieren) bei der Anodenbandfertigung eine gute Kontaktierung der Einzelpartikel gewährleistet wird und das voll funktionsfähige stickstoff- und übergangsmetall-haltige Kompositanodenmaterial erhalten wird. Geeignete Kompositanodenmaterialien können auch durch chemische Prozesse, beispielsweise Umsetzungen mit Stickstoffquellen, hergestellt werden. Als bevorzugte Stickstoffquellen dienen elementarer Stickstoff (N_2); Ammoniak (NH_3); Hydrazin (N_2H_4); Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Bei der Ammonolyse mit NH_3 werden die Metalle, also Lithium und die ausgewählten Übergangsmetalle, mit Ammoniak bevorzugt bei erhöhten Temperaturen und unter Druckbedingungen umgesetzt. Die erhaltenen Amidverbindungen können dann durch eine anschließende Thermolyse weiter umgewandelt werden, z.B. in Imidverbindungen und/oder Nitride. Falls nicht-nitridische Leitfähigkeitsverbesserer gewünscht sind, können entsprechende Übergangsmetallhydride und/oder Übergangsmetallcarbide vor oder nach der Ammonolyse zugegeben werden. Nach Entfernung von überschüssigem Ammoniak können die zurückbleibenden Feststoffe miteinander vermahlen werden. Diese Maßnahme bewirkt eine Partikelgrößenminderung und eine Verbesserung der Kontaktierung. Bei der Umsetzung mit Stickstoff bei zumeist erhöhten Temperaturen und Drücken bilden sich gleich nitridische Phasen.

Auch in diesem Fall können gewünschte nicht-nitridische Leitfähigkeitsverbesserer zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden die lithiumstickstoffhaltigen Anodenmaterialien mit den leitfähigkeitsverbessernden Übergangsmetallen oder deren Nitriden, Carbiden oder Hydriden, covermahlen. Für die Vermahlung wird eine Hochenergiemühle, beispielsweise vom Typ einer Planetenkugelmühle, verwendet.

Den stickstoffhaltigen Kompositanodenmaterialien können noch weitere, die Funktionalität der Anode verbessernde Materialien, zugesetzt werden. Dazu gehören vor allem nichtmetallbasierte Leitfähigkeitsverbesserer, lithiumspendende Additive und Binder. Als nichtmetallbasierte Leitfähigkeits-Verbesserer kommen vor allem alle leitfähigen Formen von elementarem Kohlenstoff (Graphit, Ruße, Graphen, Kohlenstoffnanoröhrchen) in Frage. Als lithiumspendende Additive können Lithiummetall (bevorzugt gecooatet, also oberflächenpassiviert und in Pulverform oder als dünne Folie) oder lithiumreiche Verbindungen wie Lithiumgraphit ($\text{LiC}_{6-\delta}$, $\delta = 0-5$) oder gecooatete Lithiumsilicide ($\text{Li}_n\text{SiO}_x@\text{Li}_2\text{O}$) zum Einsatz kommen. Als Binder können die üblicherweise für die Elektrodenherstellung verwendeten organischen Polymere verwendet werden. Dazu gehören PTFE, PVdF, Polyisobutylene (z.B: Oppanole® von Firma BASF) und ähnliche Materialien. Im stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanodenmaterial liegt das Gewichtsverhältnis zwischen dem fein verteilten Übergangsmetall bzw. der elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetallverbindung $\text{Li}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{E}_z$ ($\text{E} = \text{N}, \text{C}, \text{H}$; $w, y = 0 \text{ bis } 8$; $x = 0,5 \text{ bis } 1$; $z = 0 \text{ bis } 3$) auf der einen Seite und dem stickstoffhaltigen elektrochemisch aktiven stickstoffhaltigen Anodenmaterial auf der anderen Seite in der Regel zwischen 1 : 100 bis 1 : 2. Bevorzugt liegt es zwischen 1 : 50 bis 1 : 5. In der gebrauchsfertigen (vollständigen) stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanode können zusätzlich weitere Leitfähigkeitsverbesserer (bis zu 30 Gew%), Binder (bis zu 20 Gew%) und/oder Prälithierungsmittel (bis zu 20 Gew%) enthalten sein.

Bevorzugt werden weiterhin Anoden enthaltend metallisches Lithium verwendet, wobei das Lithium entweder als Blech- oder als Pulver-Elektrode oder als Legierung mit einem Metall ausgewählt aus Silicium, Zinn, Bor und Aluminium, vorliegt.

Als Elektrolyte für die erfindungsgemäße wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie mit einer anion-redoxaktiven Kompositkathode, wobei die Kompositkathode, die im

Zustand vor der ersten Entladung in ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettetes Lithiumhydroxid sowie gegebenenfalls zusätzlich eine oder mehrere Lithiumsauerstoffverbindungen, ausgewählt aus Li_2O , Li_2O_2 und LiO_2 enthält, kommen die dem Fachmann geläufigen Arten (Flüssig-, Gel-, Polymer- und Festelektrolyte) in Frage. Als Leitsalz für Flüssig-, Polymer- und Gel-Polymer-Systeme werden in der verwendeten Matrix lösliche Lithiumsalze mit schwach koordinierenden, oxidationsstabilen Anionen verwendet. Dazu gehören beispielsweise LiPF_6 , Lithiumfluoroalkylphosphate, LiBF_4 , Imidsalze (z.B. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, Methidsalze (z.B. $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$), LiClO_4 , Lithiumchelatorborate (z.B. $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, auch „LiBOB“ genannt), Lithiumfluorochelatoborate (z.B. $\text{LiC}_2\text{O}_4\text{BF}_2$, „LiDFOB“ genannt), Lithiumchelatorphosphate (z.B. $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, „LiTOP“ genannt) und Lithiumfluorochelatophosphate (z.B. $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{PF}_2$). Besonders bevorzugt sind Salze mit Anionen, die gegen Anionendissoziation stabil sind und die fluorfrei sind.

Besonders bevorzugt sind auch Festkörperelektrolyte, d.h. Li-ionenleitende Gläser, Keramiken oder kristalline anorganische Feststoffe. Beispiele für derartige Materialien sind: Lithiumthiophosphate (z.B. Li_3PS_4), Argyrodite ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Phosphidosilikate (z.B. Li_2SiP_2), Nitridophosphate (z. B. $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,36}$), Nitridoborophosphate (z.B. $\text{Li}_{47}\text{B}_3\text{P}_{14}\text{N}_{42}$), Metallsulfidophosphate (z.B. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{11}$), Granate (z.B. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), Titanphosphate ($\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$) und Borhydridverbindungen (z.B. LiBH_4 , und $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$).

Der Anodenraum wird mittels eines lithiumionendurchlässigen aber elektronisch isolierenden Separators (z.B. bestehend aus mikroporösen Polyolefinen) oder einem Festkörperelektrolyten (vom Typ eines anorganischen Feststoffes oder eines Festpolymermaterials) vom Kathodenraum getrennt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1: Herstellung einer lithiumhydroxidhaltigen Kompositkathode durch Vermahlen (Übergangsmetalloxid und Ruß als Leitfähigkeitsverbesserer)

In einer Ar-gefüllten Handschuhbox wurden 0,9 g Co_3O_4 (< 50 nm, Lieferant Aldrich), 3,6 g wasserfreies Lithiumhydroxidpulver (Lieferant Albemarle Germany) und 0,2 g Ruß (AB 400) in einem Becherglas vorgemischt. Die homogenisierte Mischung wurde zusammen mit ca. 27 g 3 mm-Zirkonkeramikugeln in einen 50 mL Zirkonkeramik-

Mahlbecher gefüllt und verschlossen. Die Mischung wurde dann in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette P7 von Firma Fritsch) 240 Minuten bei 900 Rotationen pro Minute (rpm) gemahlen.

Der Mahlbecher wurde wieder in die Ar-gefüllte Handschuhbox eingeschleust und dort geöffnet. Das gemahlene Produkt wurde mittels Siebung von den Mahlkörpern getrennt.

Ausbeute: 4,1 g feines Pulver

Beispiel 2: Herstellung einer lithiumhydroxidhaltigen Kompositkathode durch einen lösemittelbasierten Prozeß (Übergangsmetalloxid als Leitfähigkeitsverbesserer)

In 50 ml wasserfreiem Ethanol wurden 1,2 g Cobaltchlorid (97% von Aldrich), 0,69 g Lithiumperoxid (>93 % von Albemarle Germany) und 3,6 g wasserfreies Lithiumhydroxidpulver (Albemarle Germany) gelöst bzw. suspendiert und mittels Hochenergieprüfer (Ultraturrax IKA T 65) 15 Minuten homogenisiert. Die entstandene Suspension wurde noch 4 h bei RT magnetisch gerührt und dann filtriert.

Der Filtrückstand wurde zunächst im Vakuum vorgetrocknet und dann 5 h bei 300°C in Sauerstoffatmosphäre gesintert.

Ausbeute: 3,6 g feines Pulver

Das Pulver enthält 15 % Co_3O_4 und ca. 73 % LiOH; der Rest auf 100% besteht im wesentlichen aus Lithiumoxid.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren Hochenergie-Batterie mit einer anion-redoxaktiven Kompositkathode, dadurch gekennzeichnet, dass sie als elektrochemisch aktiven Bestandteil Lithiumhydroxid enthält, welches mit elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetalloxiden gemischt und kontaktiert vorliegt, so dass ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk gebildet wird, diese Mischung auf einen Stromableiter aufgebracht wird, und die solchermaßen gebildete Kompositkathode zusammen mit einem Separator, einem Li-leitfähigen Elektrolyten und einer Lithium-haltigen Anode in ein Zellgehäuse eingebracht wird, so dass eine elektrochemische Zelle vorliegt und diese mindestens einem erstmaligen Formierzyklus unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithiumhydroxid mit weiteren Lithiumsauerstoffverbindungen ausgewählt aus Lithiumoxid, Lithiumperoxid und Lithiumsuperoxid gemischt wird, wobei der Anteil von LiOH im elektrochemisch noch nicht veränderten Kompositkathodenmaterial, bezogen auf den Gesamtgehalt an Lithiumsauerstoffverbindungen, mindestens 10 mol%, bevorzugt mindestens 30 mol% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fein verteilten, elektronisch oder gemischt-leitfähigen Netzwerk-Komponenten auf der einen Seite und die Kathodenaktivmaterialien basierend auf Lithiumsauerstoffverbindungen ausgewählt aus LiOH, Li₂O, Li₂O₂ und LiO₂ auf der anderen Seite im Molverhältnis von 1 : 100 bis 1 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden, wobei die elektronische Leitfähigkeit der das Netzwerk bildenden Materialien bei Raumtemperatur mindestens 10⁻⁷ S/cm, bevorzugt mindestens 10⁻⁶ S/cm und besonders bevorzugt mindestens 10⁻⁵ S/cm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallpartikeln bevorzugt aus Elementen der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt M = Sc, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn sowie aus den Seltenerdmetallen La, Ce,

Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu oder einer beliebigen Mischung der genannten Übergangsmetalle ausgewählt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähigen Übergangsmetalloxide ausgewählt sind aus: binären Metalloxiden, schichtstrukturierten Lithiummetalloxiden, spinellstrukturierten Lithiummetalloxiden, inversspinellstrukturierten Lithiummetalloxiden und/oder olivinstrukturierten Lithiummetalloxiden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die binären Metalloxide ausgewählt sind aus Titanoxiden (TiO , Ti_2O_3), Vanadiumoxiden (V_2O_3 , VO , VO_2), Eisenoxiden (Fe_3O_4 , FeO), Cobaltoxiden (CoO_2 , Co_3O_4), Ni_2O_3 , Manganoxiden (MnO_2 , Mn_3O_4), Chromoxiden (CrO_2 , Cr_3O_3), NbO ; die schichtstrukturierten Lithiummetalloxide aus LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$, LiV_3O_8 ; die spinellstrukturierten Lithiummetalloxide aus LiMn_2O_4 , LiMnNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiV_3O_5 ; die inversspinellstrukturierten Lithiummetalloxid aus LiNiVO_4 , LiCoVO_4 und die olivinstrukturierten Lithiummetalloxide aus LiFePO_4 , LiVPO_4 .
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallpartikeln und/oder die leitfähigen Übergangsmetalloxidverbindungen sowie die elektrochemisch aktiven Lithiumsauerstoffverbindungen in fein verteilter, amorpher oder nanopartikulärer Form mit Partikelabmessungen im Bereich von 0,1 – 100 nm, bevorzugt 1 - 30 nm homogen gemischt vorliegen.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode metallisches Lithium eingesetzt wird, wobei das Lithium entweder als Blech- oder als Pulver-Elektrode oder als Legierung mit einem Metall ausgewählt aus Silicium, Zinn, Bor und Aluminium, vorliegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der Anode vor dem ersten Entladezyklus eine molare Menge an elektrochemisch aktivierbarem, aus der Anode elektrochemisch extrahierbarem Lithium eingesetzt wird, die mindestens der halben, bevorzugt mindestens der gleichen und

besonders bevorzugt mindestens der doppelten molaren Menge, des in der Kompositkathode befindlichen Gehaltes an LiOH entspricht.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der anion-redoxaktiven Kompositkathode und gegebenenfalls auch in der Anode nichtmetallbasierte Leitfähigkeitsverbesserer und Binder eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtmetallbasierte Leitfähigkeitsverbesserer graphitische Materialien wie Graphit, Hartkohlenstoff, Ruß und Graphen verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die anion-redoxaktive Kompositkathode als auch die Anode durch einen Preßprozeß oder Kalandrieren verdichtet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Komponenten der anion-redoxaktiven Kompositkathode durch einen Mahlprozeß, bevorzugt unter Verwendung einer Hochenergiemühle, zerkleinert und miteinander in engen Kontakt gebracht werden.
14. Hochenergie-Batterie mit anion-redoxaktiver Kompositkathode, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode vor der ersten elektrochemischen Entladung aus einem Kompositmaterial besteht, das als elektrochemisch aktiven Bestandteil mindestens Lithiumhydroxid, sowie gegebenenfalls weitere Lithiumsauerstoffverbindungen ausgewählt aus Lithiumoxid, Lithiumperoxid und/oder Lithiumsuperoxid eingebettet in ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk enthält, welches aus elektronisch leitfähigen Übergangsmetallen und/oder Übergangsmetalloxiden besteht, wobei die elektronisch oder gemischt-leitfähigen Netzwerk-Komponenten auf der einen Seite und die Kathodenaktivmaterialien basierend auf Lithiumsauerstoffverbindungen ausgewählt aus LiOH, Li₂O, Li₂O₂ und LiO₂ auf der anderen Seite im Molverhältnis von 1 : 100 bis 1 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1,5 vorliegen.

15. Hochenergie-Batterie nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode mindestens eine lithiumspendende Komponente oder Verbindung mit einem elektrochemischen Potential von < 2 V gegen die Li/Li⁺-Referenzelektrode enthält, ausgewählt aus metallischem Lithium, einer Lithium enthaltenden Metalllegierung, einem Lithiumnitridoübergangsmetallat oder Kompositmaterialien, deren elektrochemisch aktiver Bestandteil eine Metallstickstoffverbindung darstellt, wobei diese in ein übergangsmetallhaltiges, elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/073708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/1391**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/40**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/485**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011210609 A (DENSO CORP) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraph [0025]; claim 1	1,4-6,8-12
X	KR 20160041004 A (HITACHI METALS LTD [JP]) 15 April 2016 (2016-04-15) claim 1	1,4-6,8-12
A	DE 102010044109 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 26 May 2011 (2011-05-26) paragraph [0035]	1-15
X	ZHI ZHU ET AL. "Anion-redox nanolithia cathodes for Li-ion batteries" <i>NATURE ENERGY</i> , Vol. 1, No. 8, 25 July 2016 (2016-07-25), DOI: 10.1038/nenergy.2016.111 XP055635513 cited in the application figure 1	1-15
A	US 2018047519 A1 (TOUR JAMES M [US] ET AL) 15 February 2018 (2018-02-15) example 1.3	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2019

Date of mailing of the international search report

06 November 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Steinreiber, J

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/073708

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2011210609	A	20 October 2011	JP	5541502	B2	09 July 2014
				JP	2011210609	A	20 October 2011
KR	20160041004	A	15 April 2016	JP	6589339	B2	16 October 2019
				JP	2016076470	A	12 May 2016
				KR	20160041004	A	15 April 2016
DE	102010044109	A1	26 May 2011	CA	2781633	A1	26 May 2011
				CN	102782924	A	14 November 2012
				DE	102010044109	A1	26 May 2011
				EP	2502303	A1	26 September 2012
				JP	5980118	B2	31 August 2016
				JP	2013511802	A	04 April 2013
				US	2012225356	A1	06 September 2012
				WO	2011061256	A1	26 May 2011
US	2018047519	A1	15 February 2018	US	2018047519	A1	15 February 2018
				WO	2016145083	A1	15 September 2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M4/04	H01M4/131
	H01M4/48	H01M4/485
ADD.	H01M4/02	
		H01M4/1391
		H01M4/38
		H01M4/40
		H01M10/052
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2011 210609 A (DENSO CORP) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) Absatz [0025]; Anspruch 1	1,4-6, 8-12
X	----- KR 2016 0041004 A (HITACHI METALS LTD [JP]) 15. April 2016 (2016-04-15) Anspruch 1	1,4-6, 8-12
A	----- DE 10 2010 044109 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Absatz [0035]	1-15
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Oktober 2019		06/11/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Steinreiber, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZHI ZHU ET AL: "Anion-redox nanolithia cathodes for Li-ion batteries", NATURE ENERGY, Bd. 1, Nr. 8, 25. Juli 2016 (2016-07-25), XP055635513, DOI: 10.1038/nenergy.2016.111 in der Anmeldung erwähnt Abbildung 1	1-15
A	----- US 2018/047519 A1 (TOUR JAMES M [US] ET AL) 15. Februar 2018 (2018-02-15) Beispiel 1.3 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/073708

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2011210609 A	20-10-2011	JP 5541502 B2	09-07-2014
		JP 2011210609 A	20-10-2011

KR 20160041004 A	15-04-2016	JP 6589339 B2	16-10-2019
		JP 2016076470 A	12-05-2016
		KR 20160041004 A	15-04-2016

DE 102010044109 A1	26-05-2011	CA 2781633 A1	26-05-2011
		CN 102782924 A	14-11-2012
		DE 102010044109 A1	26-05-2011
		EP 2502303 A1	26-09-2012
		JP 5980118 B2	31-08-2016
		JP 2013511802 A	04-04-2013
		US 2012225356 A1	06-09-2012
		WO 2011061256 A1	26-05-2011

US 2018047519 A1	15-02-2018	US 2018047519 A1	15-02-2018
		WO 2016145083 A1	15-09-2016
