



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 371 T2 2004.12.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 181 733 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 371.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/07261**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 916 524.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/60691**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.02.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.12.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 10/40**
H01M 4/38, H01M 4/40

(30) Unionspriorität:
283647 01.04.1999 US

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
**CHRISTENSEN, Leif, Saint Paul, US; TURNER, L.,
Robert, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **Lithium-Ionen Batterie mit verbesserter Selbsterhitzungs-Beständigkeit**

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

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Lithium-Ionen-Batterien.

[0002] Wiederaufladbare Batterien, die auf Lithium-Ionen-Zellen basieren, sind wegen ihrer, ihnen eigenen hohen Kapazitäten, hohen Energien und weil sie über einen brauchbaren Temperaturbereich bedienbar sind, attraktiv. Solche Batterien weisen eine Kathode, eine Anode und einen flüssigen oder festen organischen Elektrolyt auf. Ein Problem mit solchen Batterien jedoch ist eine Neigung der Batterie, sich bei erhöhten Temperaturen selbst zu erhitzen. Die Selbsterhitzung ergibt sich, wenn exotherme Reaktionen in den Batteriebestandteilen ausgelöst werden. Anhaltende Selbsterhitzung tritt auf, wenn die Geschwindigkeit der Wärmeerzeugung in der Batterie die Geschwindigkeit der Wärmeableitung der Batterieoberfläche an den Umgebungsbereich überschreitet. Anhaltende Selbsterhitzung kann zu einer thermischen Instabilität führen, was Entgasen, Aufblähen, und in einigen Fällen eine Explosion zur Folge hat.

[0003] Die Geschwindigkeit der Wärmeerzeugung steigt so wie die Kapazität und die Energie der Batterie ansteigen. Demzufolge gewinnt das Problem der anhaltenden Selbsterhitzung zunehmend an Bedeutung, da die Batterieindustrie versucht, Kapazität und Energie von Lithium-Ionen-Batterien zu maximieren.

[0004] Das Problem mit der anhaltenden Selbsterhitzung beschränkt außerdem die endgültige Größe der Batterie. Das liegt daran, dass der Oberflächenbereich im Quadrat der Batterieabmessungen wächst, wogegen das Volumen im Kubik der Batterieabmessungen wächst. Demzufolge übersteigt bei einer bestimmten Größe die Geschwindigkeit der Wärmeerzeugung in der Batterie die Geschwindigkeit der Ableitung von der Batterieoberfläche, was zu einer anhaltenden Selbsterhitzung bei erhöhten Temperaturen führt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Im Allgemeinen kennzeichnet die Erfindung eine Lithium-Ionen-Batterie, die aufweist: (a) eine Kathode; (b) eine Anode in der Form einer dünnen Schicht, die frei von Bindemitteln ist und (c) einen Elektrolyt, der die Anode und die Kathode trennt. Es können sowohl feste als auch flüssige Elektrolyten verwendet werden. Die Batterie weist eine Kapazität von mindestens 600 Milliamperestunden, eine spezifische Energie von mindestens 100 Wattstunden/kg und eine volumetrische Energie von mindestens 250 Wattstunden/Liter auf. Wenn die Anode lithiumisiert ist, weist sie keine anhaltende Selbsterhitzung bei Temperaturen von bis zu etwa 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen von bis zu etwa 150°C und besonders bevorzugt bei Temperaturen von bis zu 170°C auf, wie mittels einer unten beschriebenen, beschleunigten Wärmegradmessung (Accelerated Rate Calorimetry) ermittelt wurde. Noch bevorzugter sind Anoden, die keine anhaltende Selbsterhitzung bei Temperaturen von bis zu 200°C aufweisen. Vorzugsweise weist die Anode ein elektrochemisch aktives Elementarmetall auf.

[0006] Eine "Dünnschichtanode" bezieht sich auf eine Anode in der Form einer fortlaufenden Schicht, die frei von Bindemitteln, wie polymeren Bindemitteln ist. Demzufolge sind solche Anoden von Verbundanoden unterscheidbar, die durch Beimengen eines elektrochemischen aktiven Pulvers mit einem leitfähigen Verdünnungsmittel wie Graphit oder Kohlenstoffruß und einem Bindemittel aufbereitet werden.

[0007] Ein "elektrochemisch aktives Elementarmetall" ist ein Elementarmetall, das mit Lithium unter Bedingungen reagiert, auf die man während des Ladens oder Entladens in einer Lithium-Batterie trifft. Ein "elektrochemisch inaktives Elementarmetall" ist ein Elementarmetall, das mit Lithium unter diesen Bedingungen nicht reagiert.

[0008] "Elementarmetall" schließt sowohl Metalle als auch Metalloide wie Silizium und Germanium ein.

[0009] Ein "flüssiger Elektrolyt" schließt sowohl Flüssigkeiten als auch flüssig-angedickte Gele ein.

[0010] Beispiele von bevorzugten elektrochemisch aktiven Elementarmetallen beinhalten Aluminium, Silizium, Zinn, Antimon, Blei, Germanium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut und Indium. Die Anode kann ferner einen oder mehrere elektrochemisch inaktive Elementarmetalle enthalten. Beispiele beinhalten Molybdän, Niob, Wolfram, Tantal, Eisen und Kupfer. Eine Anode weist eine Verbindung aus Zinn und Molybdän auf. Andere Anoden enthalten Silizium, allein oder als Verbindung mit Aluminium oder Zinn.

[0011] Eine Anode weist eine spezifische Kapazität von mindestens 100 Milliamperestunden/g (vorzugsweise mindestens 300 Milliamperestunden/g) und eine volumetrische Kapazität von mindestens 600 Milliamperestunden/cm³ auf. Es können mehrere verschiedene Anodenzusammensetzungen verwendet werden.

[0012] Entsprechend einem Ausführungsbeispiel besteht die Anode im Wesentlichen aus einer Vielzahl von elektrochemisch aktiven Elementarmetallen und weist eine Mikrostruktur auf, die diese Elementarmetalle in der Form eines Gemisches enthält, das im Wesentlichen frei von Domänen ist, die größer sind als etwa 1000 Angström. Eine "Domäne" ist ein Bereich, der im Wesentlichen aus einem einzelnen elektrochemisch aktiven Elementarmetall besteht. Die Domäne kann kristallin (d. h., sie verursacht eine Beugungsbildcharakteristik von erkennbaren Elektronen oder Röntgenstrahlen eines kristallinen Materials) oder nicht kristallin sein. Die Größe der Domäne bezieht sich auf die längste Abmessung der Domäne. Beispiele solcher Anoden werden in der Druckschrift von Turner, U.S. Seriennummer 09/ 113 385, mit dem Titel "Electrode Material and Compositions Including Same", eingereicht am 10. Juli 1998 und an denselben Bevollmächtigten, wie die vorliegende Erfindung, übertragen, beschrieben.

[0013] Eine zweite Nutzenanodenzusammensetzung ist eine, in der die Anode (a) ein elektrochemisch aktives Elementarmetall und (b) ein elektrochemisch inaktives Elementarmetall enthält. Die Mikrostruktur der Anode ist durch das Vorhandensein von kristallinen Bereichen gekennzeichnet, nachdem die Batterie, die die Anode aufnimmt, einen vollständigen Lade – Entladezyklus durchlaufen hat.

[0014] Diese kristallinen Bereiche, die durch eine erkennbare Röntgenstrahl-Beugungsbildcharakteristik eines kristallinen Materials gekennzeichnet werden, weisen vorzugsweise mindestens eine Abmessung auf, die nicht größer ist als etwa 500 Angström, nachdem die Batterie einen vollständigen Lade – Entladezyklus durchlaufen hat und die nach insgesamt 10 Zyklen nicht wesentlich ansteigt. Darüber hinaus werden diese kristallinen Bereiche vorzugsweise durch Bereiche getrennt, die das elektrochemisch aktive Elementarmetall und das elektrochemisch inaktive Elementarmetall enthalten, in denen die relativen Proportionen des elektrochemisch aktiven Elementarmetalls und des elektrochemisch inaktiven Elementarmetalls sich durch die Dickerichtung der Zusammensetzung hindurch ändern (d. h., die Richtung, senkrecht zum Substrat, auf dem die dünne Schicht abgelagert wird). Diese letzten Bereiche weisen keine Elektronen-Beugungsbildcharakteristik eines kristallinen Materials auf. Sie können vor dem Durchlaufen, nach dem Durchlaufen oder sowohl vor und nach dem Durchlaufen vorhanden sein. Beispiele solcher Anoden werden in der Druckschrift von Turner et al, U.S. Seriennummer 09/048 407, mit dem Titel "Electrode Compositions", eingereicht 26. März 1998 und an denselben Bevollmächtigten, wie die vorliegende Erfindung, übertragen, beschrieben.

[0015] Die Batterie weist vorzugsweise gute Hochtemperatureigenschaften auf. Nachdem sie speziell einen vollen Lade-Entladezyklus bei 80°C unterzogen wurde, ist der Kapazitätsschwund nicht größer als 2% pro Zyklus, vorzugsweise nicht größer als 1% pro Zyklus und noch besser sogar nicht mehr als 0,5% pro Zyklus.

[0016] Die Erfindung stellt Lithium-Ionen-Batterien bereit, die eine hohe Kapazität und Energie aufweisen, dennoch eine verbesserte Beständigkeit gegen anhaltende Selbsterhitzung relativ zu Batterien mit Graphit- oder Kohle enthaltende Verbundelektroden aufweisen. Es können herkömmliche Batterieausführungen verwendet werden, wodurch die Notwendigkeit für umständliche mechanische Maßnahmen ausscheidet. Darüber hinaus können selbst Batterien mit verhältnismäßig großen Abmessungen verarbeitet werden. Die Batterien behalten außerdem ihr überlegenes Verhalten (wie durch das Ausmaß des Kapazitätsschwunds gemessen wurde) bei hohen Temperaturen.

[0017] Diese Batterien könnten als Stromversorgung für eine Reihe von Vorrichtungen verwendet werden, die mittels Energie einer Stromversorgung arbeiten. Beispiele beinhalten Fahrzeuge wie Autos, Lastwagen und Fahrräder. Die Batterien könnten außerdem zahlreiche Anwendungen in der Luftfahrt finden. Sie könnten zum Beispiel als ein Maschinenanlasser für das Flugzeug verwendet werden. Sie könnten auch verwendet werden, um Bordcomputer und Telefone mit Energie zu beliefern. Andere potentielle Möglichkeiten beinhalten Stromversorgungen für Satelliten, Telekommunikationsanlagen wie Mobiltelefone und tragbare Computer.

[0018] Andere Merkmale und Eigenschaften der Erfindung werden von der folgenden Beschreibung von deren bevorzugten Ausführungsbeispielen und von den Ansprüchen deutlich.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] Fig. 1 veranschaulicht die Anfangstemperatur für eine anhaltende Selbsterhitzung und die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit als eine Funktion der Temperatur für die Verbundgraphitanode, die in dem mittels der be-

schleunigten Wärmegradmessung gemessenen Vergleichsbeispiel A beschrieben wird.

[0020] Fig. 2 veranschaulicht die Anfangstemperatur für eine anhaltende Selbsterhitzung und die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit als eine Funktion der Temperatur, für die Verbundgrafitanode, die in dem mittels der beschleunigten Wärmegradmessung gemessenen Vergleichsbeispiel B beschrieben wird.

[0021] Fig. 3 veranschaulicht die Anfangstemperatur für eine anhaltende Selbsterhitzung und die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit als eine Funktion der Temperatur, für die Zinn/Molybdän-Dünnschichtanode, die in dem mittels der beschleunigten Wärmegradmessung gemessenen Beispiel 1 beschrieben wird.

[0022] Fig. 4 veranschaulicht die Ofentemperatur und die Außentemperatur der Batterie, die während der Hot-Box-Prüfung der im Vergleichsbeispiel C beschriebenen Batterie erreicht wird, die eine Verbundkohleanode enthält.

[0023] Fig. 5 veranschaulicht die Ofentemperatur und die Außentemperatur der Batterie, die während der Hot-Box-Prüfung der im Vergleichsbeispiel D beschriebenen Batterie erreicht wird, die eine Verbundkohleanode enthält.

[0024] Fig. 6 veranschaulicht die Ofentemperatur und die Außentemperatur der Batterie, die während der Hot-Box-Prüfung der im Beispiel 6 beschriebenen Batterie erreicht wird, die eine Zinn/Molybdän-Dünnschichtanode enthält.

[0025] Fig. 7 veranschaulicht die Ofentemperatur und die Außentemperatur der Batterie, die während der Hot-Box-Prüfung der im Beispiel 7 beschriebenen Batterie erreicht wird, die eine Zinn/Molybdän-Dünnschichtanode enthält.

Ausführliche Beschreibung

[0026] Die Erfindung kennzeichnet eine Lithium-Ionen-Batterie mit hoher Kapazität und hoher Energie, die eine Kathode, eine Dünnschichtanode und einen Elektrolyt aufweist, anode und die Anode trennt, in der die Anode eine Selbsterhitzung bei Temperaturen bis zu etwa 100°C, vorzugsweise bis zu etwa 150°C, besser bis zu etwa 170°C und noch besser sogar bis zu 200°C, ermittelt durch die unten beschriebene beschleunigte Wärmegradmessung, standhält.

[0027] Beispiele von Nutzdünnschichtanoden sind in der obigen Zusammenfassung der Erfindung beschrieben. Diese Schichten weisen spezifische und/oder volumetrische Kapazitäten auf, die die mit typischen Verbundgrafitanoden verbundenen Werte überschreiten und weisen vorzugsweise mindestens ein elektrochemisch aktives Elementarmetall auf. Sie können entsprechend einer Vielzahl von Verfahren vorbereitet werden, einschließlich Sputtern, chemischer Aufdampfung, Vakuumaufdampfen, Schmelzspinnen, schnellem Abschrecken, Rollen, galvanischem Auftragen und Sprühzerstäubung.

[0028] Der Elektrolyt wird mit einem Lithium Elektrolytsalz versehen. Beispiele von geeigneten Salzen beinhalten LiPF_6 , LiBF_4 , Li-CIO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ und $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$. Beispiele von geeigneten Flüssigelektrolyten beinhalten Ethylenkarbonat, Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat, Propylenkarbonat, Gamma-Butyrolacton, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxolan und Verbindungen davon. Diese Materialien können außerdem in Verbindung mit einem Polymer wie Polyethylen-Oxid, Polypropylen-Oxid, Polyacrylnitril oder Polyvinyliden-flourid verwendet werden, um ein angedicktes Gel zu erzeugen. Alternativ kann ein trockenes, festes Polymer als Elektrolyt verwendet werden.

[0029] Beispiele geeigneter Kathodenzusammensetzungen beinhalten LiCoO_2 , $\text{LiCo}_0,2\text{Ni}_0,8\text{O}_2$, $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$, LiNiO_2 und LiFePO_4 .

[0030] Die Erfindung wird jetzt mittels der folgenden Beispiele weiter beschrieben.

BEISPIELE

Vorbereitung der Dünnschichtanode

[0031] Anoden in Form von dünnen Schichten wurden durch aufeinanderfolgendes Sputtern mittels entweder eines modifizierten Sputteringsystems Model 2400-8SA von Perkin-Elmer Randex (Beispiele 2 und 4) oder ei-

nes Hochvakuumsystems (P4) von Mill Lane mit einem 457,2 mm (18 Zoll) breiten Gewebebehandlungssystem (Beispiele 1, 3 und 5) vorbereitet.

[0032] Im Fall des Randex Systems wurden die originalen; im Durchmesser 203,6 mm (8 Zoll) großen Hochfrequenzsputterquellen durch 152,4 mm (6 Zoll) große Gleichstrommagnetron-Sputterquellen ersetzt, gewerblich erhältlich bei Materials Science of San Diego, CA. Die Sputterquellen wurden mittels Gleichstrom-Sputterstromversorgungen Advanced Energy Model MDX-10 zum Sputtern angetrieben, die in einem konstanten Gleichstrommodus arbeiten. Das Antriebslaufwerk wurde durch einen Schrittmotor ersetzt, um die Drehzahl zu verbessern und zu steuern. Das System wurde mit einer eingeschlossenen Öldiffusionspumpe gepumpt, unterstützt durch eine herkömmliche Rotationsflügelpumpe.

[0033] Das Sputtern wurde mit Argon-Drücken im Bereich von 400 bis 4000 mPa (3–30 mTorr) durchgeführt.

[0034] Eine Kupferfolie (Dicke = 0,0254 mm (0,001 Zoll)) wurde mit der wassergekühlten Substratdreh Scheibe des Randex Systems mittels doppelseitigen Klebebandes (3 M Brand Y9415 von 3 M Co. St. Paul, MN) verbunden. Das System wurde geschlossen und typischerweise auf Basisdrücke unter 133×10^{-5} Pa (1×10^{-5} Torr) abgepumpt (der Basisdruck vor der Beschichtung ist nicht entscheidend). Vor der Beschichtung wurden die Proben geätzt, um die Substratoberfläche mittels des "Sputter-Ätz"-Modus des Randex Systems mit einer Energie von 13,56 MHz, die der Substratdreh Scheibe zugeführt wird und einem Argondruck von 1066 mPa (8 mTorr) in der Sputterkammer, zu reinigen. Ein typischer Reinigungszyklus war 150 W für 30 Minuten, wobei sich die Substratdreh Scheibe während des Zyklus dreht.

[0035] Nach dem Ätzen wurden die Sputterquellen mittels einer mechanischen Klappe zwischen den Quellen und dem Kupfersubstrat hochgefahren. Diese entfernte Verunreinigungen von der Quellenoberfläche, ohne sie auf der Substratoberfläche abzulagern. Als Nächstes wurde eine "Vorschicht", die aus einem einzigen Material einer bekannten Identität besteht, auf dem Substrat abgelagert. Der Zweck der Vorschicht war, ein gutes Haftvermögen zwischen dem Substrat und der sputterbeschichteten Schicht zu sichern. Als Nächstes wurden beide Quellen mit vorbestimmten Strompegeln angelassen, wobei die Beschichtung eingeleitet wurde. Nach einer geeigneten Beschichtungszeit wurden eine oder beide Quellen abgeschaltet. Dann wurde eine "Nachschicht" eines einzigen Materials von bekannter Identität aufgetragen, wonach das System gelüftet und die Probe entfernt wurde.

[0036] Im Fall des Mill Lane Systems wurde die Kupferfolie unabhängig bei einer Geschwindigkeit von 10 mm/sec (2 Fuß/min) einem mit Sauerstoff dotierten Hochfrequenzargonplasma in einem herkömmlichen Plasma-Therm-System ausgesetzt, das mit 1 KW und 27 Pa (200 mTorr) arbeitet. Nach dem Ätzen wurde ein Segment der Schicht mittels eines doppelseitigen Klebebandes (wie oben beschrieben) auf einer Drehtrommel im Mill Lane System positioniert, so dass sie drei entgegengesetzten Sputterkathoden zugewandt war. Die Trommel wurde auf 38 U/min eingestellt. Die Beschichtung begann bei einem Druck von 1600 mPa (12 mTorr).

[0037] Zuerst wurde eine Vorschicht aus Tantal (etwa 500 Angström dick) abgelagert, um die Haftung zwischen der Schicht und dem Substrat zu verbessern. Dem folgte die Ablagerung der Schichtkomponenten mittels ein oder zwei Zielelektroden, die bei einem Energiepegel zwischen 0,2 KW bis 5 KW für eine entsprechende Zeitdauer arbeiten. Schließlich wurde eine Nachschicht aus einem einzigen Material von bekannter Identität abgelagert.

[0038] Fünf Schichten (entsprechend den Beispielen 1–5) wurden nach den oben beschriebenen Verfahrensweisen vorbereitet. Die Sputterbedingungen wurden in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst. In Tabelle 1 bezieht sich "Energie" auf den Energiepegel, in Kilowatt, der einzelnen im Mill Lane System verwendeten Sputterquelle. "Strom" bezieht sich auf den Strom, in Ampere, der einzelnen im Randex System verwendeten Sputterquelle. "Druck" bezieht sich auf den Argondruck, in mTorr, in der Sputterkammer. "Laufzeit" bezieht sich auf die gesamte, für die Beschichtung verbrauchte Zeit, abgesehen von den Vor- und Nachschichten.

[0039] Im Fall der Vorschichtablagerung wurde in den Beispielen 1, 3 und 5 ein Energiepegel von 2 KW verwendet, während im Beispiel 2 ein Strompegel von 1,5 A verwendet wurde. Beispiel 4 enthielt keine Vorschicht.

Tabelle 1

Bei- spiel	Mate- rial	Ener- gie o. Strom	U/min	Druck in mTorr	Lauf- zeit min	Vor- schicht	Zeit min	Nach- schicht	Zeit min	Ätz- zeit
1	Sn	1,7	38	12	240			Sn	5	30
	Mo	3,4				Ta	4			
2	Al	1,5	38	12	250			-	-	-
	Si	1,5				Si	2,5			
3	Sn	0,6	38	13	290			-	-	-
	Si	4,9				Ta	4			
4	Si	2,0	38	15	210	-	-	-	-	-
5	Sn	3,0	9,5	12	105	Ta	4	-	-	-

Vorbereitung der Verbundgrafitanode

[0040] Proben von Verbundgrafitanoden wurden für Vergleichszwecke durch Schlammbeschichten einer Graphit enthaltenden Zusammensetzung auf ein Kupferschichtsubstrat vorbereitet, gefolgt vom Ofentrocknen und Kalandern. Es wurden zwei verschiedene Zusammensetzungen verwendet. Die erste Zusammensetzung ("Zusammensetzung A") enthielt 87 Gew-% MCB 10-28 Graphit (aus Aluminiumoxid), 3 Gew-% Shawinigan Black (von Chevron) und 10 Gew-% Bindemittel ("301 F" von Elf Atochem). Die zweite Zusammensetzung ("Zusammensetzung B") enthielt 91 Gew-% SFG-44 Graphit (von TIMCAL America, Inc.), 3 Gew-% Super P Kohle (von MMM Carbon) und 6 Gew-% Bindemittel ("Kynar 461" von Elf Atochem).

Lithiumisierungsverfahren

[0041] Anodenkomponenten wurden entsprechend dem folgenden Verfahren lithiumisiert.

[0042] Streifen, die 123 mm mal 26 mm messen, wurden in einer Flachzelle durch elektrochemische Reduktion auf 0,008 V gegen Li lithiumisiert. Die Flachzelle bestand aus zwei Hälften, die mittels einer O-Ringdichtung verschlossen wurden, um einen flachen Hohlraum zu bilden. In diesem Hohlraum wurden in der Reihenfolge, (a) eine metallische Lithiumfolie mit einer Dicke von 150 Mikrometern (von Cyprus Foote Mineral), die sowohl als Gegen- als auch als Referenzelektrode diente, (b) zwei mikroporöse Polyethylenschichten, jeweils mit einer Dicke von 25 Mikrometern, die als Trennelemente dienten, (c) 1,5-2 ml einer 1-molaren LiPF₆ Lösung in einem 1 : 1 v/v Gemisch aus Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat, die als ein Flüssigelektrolyt dienten und (d) die Anodenkomponente in der Form von entweder einer gesputterten dünnen Schicht oder einer Graphitverbund-Zusammensetzung, die als die Arbeitselektrode diente, angeordnet. Der Kontakt zu den Arbeits- und Gegenelektroden wurde durch die zwei Zellhälften bereitgestellt.

[0043] Die Zelle wurde in einem trockenen Raum zusammengefügt, wonach sie in einer argongefüllte Trockenbox überführt und einen Maccor Cell Cycler durchlaufen hat, um die Arbeitselektrode zu lithiumisieren. Nach dem Durchlaufen wurden die Zellen regelmäßig bei einer offenen Schaltungsspannung für ein Minimum von 2 Stunden belassen, bevor die Zelle in einer Handschuhbox geöffnet wurde, und die lithiumisierte Arbeitselektrode entfernt und zum Trocknen zurückgelassen wurde.

Beschleunigte Wärmegradmessung

[0044] Die beschleunigte Wärmegradmessung (Accelerated Rate Calorimetry "ARC") wurde verwendet, um das Selbsterhitzungsverhalten der Dünnschichtanoden oder der Graphitverbundanoden in ihrem lithiumisierten Zustand zu bewerten. Die für die Prüfung verwendete Geräteausstattung bestand aus einem ARC-2000 Schnellwärmemesser von Columbia Scientific Environmental Instrumentation aus Austin, TX. Das ARC-Messgerät ist ein adiabatischer Wärmemesser, der die Wärmemessertemperatur mit der Proben temperatur in Übereinstimmung bringt. Wenn sich die Probe selbst erhitzt, steigt die Temperatur des Wärmemessers so an, dass es keinen Wärmefluss zwischen der Probe und dem Wärmemesser gibt. Die sich daraus ergebende Messung befindet sich in der Form eines Diagramms, das Einsetzen und Geschwindigkeit der anhaltenden Selbsterhitzung als eine Funktion der Temperatur darstellt.

[0045] Um die ARC-Tests durchzuführen, wurden Streifen von lithiumisierten Proben in einer mit Argon gefüllte Handschuhbox geschnitten und in ein 304SS-Rohr gegeben, das 38 mm lang ist mit einem Durchmesser von 6,35 mm (0,25 Zoll). In einigen Fällen, in denen die Haftung gering ist, wurden die lithiumisierten Schichten von der Kupferrückseite abgelöst, bevor sie dem Rohr hinzugefügt wurden.

[0046] Vor dem Füllen wurde eine Seite des Rohres gequetscht und WIG-geschweißt, um mittels einem Miller Model Maxstar 91 Schweißgerät, das mit einem Hochfrequenz-Lichtbogenzündler Model Snap Star II ausgestattet ist, eine hermetische Abdichtung bereitzustellen. Das Probengewicht wurde aufgezeichnet, wonach eine gemessene Menge Elektrolyt dem Rohr hinzugefügt wurde. Als Nächstes wurde das andere Ende des Rohres gequetscht und durch WIG-Schweißen abgedichtet. Während des letzteren Vorganges wurde das Rohr zwischen Klemmbanken angeordnet, die in der Lage sind, jede vom Schweißen erzeugte Wärme vom Inhalt des Rohres wegzuführen.

[0047] Nach dem Abdichten wurde das Probenrohr im ARC-Wärmemesser angeordnet. Der Wärmemesser wurde im Erhitzen-Warten-Such-Modus betrieben. Er wurde anfänglich programmiert, um den Wärmemesser auf 40°C bei einer Geschwindigkeit von 10°C/min zu erwärmen. Dem Erwärmen folgte eine 15-minütige Wartezeit, um eine Temperaturstabilität herzustellen. Nach dem Ende der Wartezeit begann eine 20-minütige Suchperiode.

[0048] Während der Suchperiode wurde jedes Selbsterhitzen der Probe überwacht. Wenn die Selbsterhitzung über einen Schwellenwertpegel von 0,03°C/min gemessen wurde, wurde es durch den Wärmemesser angepasst, um adiabatische Bedingungen herzustellen. Wenn keine Selbsterhitzung beobachtet wurde, wurde die Temperatur des Wärmemessers um 10°C erhöht und der Vorgang wiederholt. Die Prüfung wurde beendet, wenn entweder die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit 15°C/min überschritt oder die Temperatur des Wärmemessers 230°C erreichte.

Batterievorbereitung

[0049] Es wurden Batterien vorbereitet, um das Selbsterhitzungsverhalten von verschiedenen Ausführungen zu prüfen.

[0050] Anodenproben wurden in 58 mm mal 680 mm große Streifen mit einem 10 mm unbeschichteten Bereich an einem Ende geschlitzt. An das unbeschichtete Ende wurde eine Stromsammelfahne aus Nickel ultraschallgeschweißt.

[0051] Eine Kathode wurde durch Schlammbeschichten einer Zusammensetzung vorbereitet, die 91 Gew-% LiCoO₂ ("Cell Seed 10" von Nippon Chemical Co.), 2,5 Gew-% KS-6 Grafit (von TIMCAL America), 2,5 Gew-% Super P Kohle (von MMM Carbon) und 4 Gew-% Bindemittel ("Kynar 461" von Elf Atochem) an beiden Seiten einer 20 Mikrometer dicken Aluminiumfolie enthält, gefolgt vom Trocknen und Kalandern, um eine Schicht mit einer Dicke von 90 Mikrometer zu gewinnen. Das sich daraus ergebende Erzeugnis wurde dann in 56 mm breite mal 650 mm lange Streifen mit einem 30 mm unbeschichteten Bereich an einem Ende geschlitzt. An das unbeschichtete Ende wurde eine Stromsammelfahne aus Aluminium ultraschallgeschweißt.

[0052] Die resultierende Anode und Kathode wurden in eine zylindrische gallertartige Rolle gewickelt, wobei ein 60 mm breites, 25 Mikrometer dickes mikroporöses Trennelement aus Polyethylen ("SETELA E25" von Mobil Chemical Corp.) zwischen die Anode und die Kathode gelegt wurde. Das Aufwickeln wurde auf einer Laboraufwickelvorrichtung von Toyo Systems durchgeführt. Nach dem Aufwickeln wurde die daraus resultierende Rolle in ein 18650 Batteriezellengehäuse gelegt, wobei das Gehäuse mit 4–5 Gramm einer 1-molalen Lösung eines LiPF₆ in einem 1 : 1 v/v Gemisch aus Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat mittels eines Vakuum-Elektrolyt-Füllsystems (ebenfalls von Toyo Systems) gefüllt wurde. Das Gehäuse wurde dann in üblicher Weise durch Quetschen mittels eines Isolieringes, Abstandhalters, Bruchscheibe, und rostfreien Stahloberteils geschlossen.

Hot Box Prüfung

[0053] Die Hot Box Prüfung wurde verwendet, um das Selbsterhitzungsverhalten von Batterien zu bewerten, die Dünnschichtanoden und Kohle- (oder Grafit-) Verbundanoden in ihrem lithiumisierten Zustand enthalten. Die Prüfung wurde an geladenen, zylindrisch aufgewickelten 18650 Batterien (wie oben beschrieben vorbereitet) mittels einer auf die Prüftemperatur vorgewärmten Umgebungsprüfkammer Tenney Model T10S (von Lu-naire Limited aus Williamsport, PA) durchgeführt.

[0054] Vor der Prüfung durchliefen die Batterien 6 bis 8 Zyklen bei 23°C mittels eines Maccor Zellencyclers. Die Batterien in einem geladenen Zustand wurden dann horizontal im Ofen der Prüfkammer in einer Teflonhalterung mit federbelasteten Metallkontakten an der Oberseite und Unterseite der Batterie angeordnet. Der Kontaktbereich wurde klein gehalten, um die Wärmeübertragung zu minimieren. Eine selbsthaftende Mikrosonde Typ K Thermoelement mit dünnen Leitungen (von Omega Co.) wurde um das Batteriegehäuse herum angeordnet, um die Temperatur der Batterieoberfläche zu überwachen. Ein weiteres Thermoelement wurde weniger als 2 cm von der Oberseite der Batterie entfernt angeordnet, um die Ofentemperatur zu überwachen.

[0055] Die Ofen- und Batterietemperaturen wurden mittels eines Maccor Zellencyclers aufgezeichnet. Außerdem wurde das allgemeine Batterieverhalten visuell durch ein Fenster in der Ofentür oder über eine Videokamera überwacht.

Vergleichsbeispiel A

[0056] Dieses Vergleichsbeispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer mittels Zusammensetzung A vorbereiteten Verbundgrafitanode. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 362 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit einem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 1,2 V lithiumisiert. Die Proben konnten sich dann bei offener Schaltungsspannung abgleichen.

[0057] Proben für die ARC-Prüfung wurden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Hinzufügen von 172 mg eines lithiumisierten Streifens (entsprechend 74 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 27 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0058] Die von 40°C bis 230°C von dieser Probe aufgezeichnete ARC-Kurve wird in **Fig. 1** gezeigt. Gemäß **Fig. 1** war die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 90°C.

Vergleichsbeispiel B

[0059] Dieses Vergleichsbeispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer mittels Zusammensetzung B vorbereiteten Verbundgrafitanode. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 430 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit dem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 1,2 V lithiumisiert. Die Proben konnten sich dann bei offener Schaltungsspannung abgleichen.

[0060] Es wurden dann Proben für die ARC-Prüfung in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Ablösen der Beschichtung von der Kupferfolienrückschicht und Hinzufügen von 106 mg der Plättchen (entsprechend 63 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 27 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0061] Die von 40°C bis 230°C von dieser Probe aufgezeichnete ARC-Kurve wird in **Fig. 2** gezeigt. Gemäß **Fig. 2** war die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 80°C.

Beispiel 1

[0062] Dieses Beispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer Dünnschichtanode, die 54 Gew-% Zinn und 46 Gew-% Molybdän auf einer 25 Mikrometer dicken Kupferfolie aufweist. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 353 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit dem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 1,2 V lithiumisiert, gefolgt von einer Angleichung bei offener Zellenspannung für mindestens zwei Stunden. Es wurden dann Proben für die ARC-Prüfung in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Hinzufügen von 265 mg der Probe (entsprechend 73 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 26 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0063] Die von 40°C bis 230°C von dieser Probe aufgezeichnete ARC-Kurve wird in **Fig. 3** gezeigt. Gemäß **Fig. 3** war die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 200°C.

Beispiel 2

[0064] Dieses Beispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer Dünnschichtanode, die 64 Gew-% Aluminium und 36 Gew-% Silizium auf einer 25 Mikrometer dicken Kupferfolie aufweist. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 1443 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit dem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 0,9 V lithiumisiert, gefolgt von einer Angleichung bei offener Zellenspannung für mindestens zwei Stunden. Es wurden dann Proben für die ARC-Prüfung in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Hinzufügen von 84 mg der Probenplättchen (entsprechend 19 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 27 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0065] Die ARC-Kurve für dieses Beispiel, aufgezeichnet von 40°C bis 230°C, zeigte, dass die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 190°C war.

Beispiel 3

[0066] Dieses Beispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer Dünnschichtanode, die 74 Gew-% Zinn und 26 Gew-% Silizium auf einer 25 Mikrometer dicken Kupferfolie aufweist. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 1864 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit dem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 0,9 V lithiumisiert, gefolgt von einer Angleichung bei offener Zellenspannung für mindestens zwei Stunden. Es wurden dann Proben für die ARC-Prüfung in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Hinzufügen von 51 mg der Probe (entsprechend 14,5 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 27 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0067] Die ARC-Kurve für dieses Beispiel, aufgezeichnet von 40°C bis 230°C, zeigte, dass die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 180°C war.

Beispiel 4

[0068] Dieses Beispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer Dünnschichtanode, die 100 Gew-% amorphes Silizium auf einer 25 Mikrometer dicken Kupferfolie aufweist. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 3360 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit dem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 0,9 V lithiumisiert, gefolgt von einer Angleichung bei offener Zellenspannung für mindestens zwei Stunden. Es wurden dann Proben für die ARC-Prüfung in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Hinzufügen von 65 mg der Probenplättchen (entsprechend 8,0 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 27 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0069] Die ARC-Kurve für dieses Beispiel, aufgezeichnet von 40°C bis 230°C, zeigte, dass die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 190°C war.

Beispiel 5

[0070] Dieses Beispiel veranschaulicht das Selbsterhitzungsverhalten einer Dünnschichtanode, die 100 Gew-% Zinn auf einer 25 Mikrometer dicken Kupferfolie aufweist. Ein Streifen wurde auf einen Pegel von 725 Milliamperestunden/g durch Durchlaufen von insgesamt anderthalb Zyklen (die mit dem Schritt der Lithiumisierung enden) zwischen 0,008 V und 0,9 V lithiumisiert, gefolgt von einer Angleichung bei offener Zellenspannung für mindestens zwei Stunden. Es wurden dann Proben für die ARC-Prüfung in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durch Hinzufügen von 134 mg der Probe (entsprechend 26,9 mg aktiven Materials und einem lithiumisierten Pegel von 27 Milliamperestunden) in ein ARC-Probenrohr vorbereitet. Dann wurden 100 mg einer 1-molalen Lösung von LiPF_6 in einem 1 : 1 v/v Gemisch von Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat hinzugefügt und das Probenrohr abgedichtet.

[0071] Die ARC-Kurve für dieses Beispiel, aufgezeichnet von 40°C bis 230°C, zeigte, dass die Anfangstemperatur der anhaltenden Selbsterhitzung 200°C war.

Vergleichsbeispiel C

[0072] Man erhielt eine handelsübliche 18650 Lithium-Ionen Batterie von einem Sony NPF950 Camcorder-Batteriepack. Die Batterie hatte ein Volumen von 16,54 cm³ und eine Masse von 40,5 g. Die fabrikneue Batterie durchlief acht Zyklen, um ein Verhalten entsprechend einem üblichen Ablaufprotokoll für diese Art von Batterie zu erstellen. Die Batterie wurde auf 4,2 V mittels einem konstanten Strom von 0,28 Ampere mit Pufferladung auf eine Strombegrenzung von 0,03 Ampere geladen, gefolgt von einem Entladen auf 2,75 V mittels einem konstanten Strom von 0,28 Ampere. Auf der Grundlage der Ablauf-Ergebnisse wurde die Kapazität der Batterie auf 1372 Milliamperestunden und 5074 Milliwattstunden, entsprechend einer Batterie-Energiedichte von 125 Wattstunden/kg und 306 Wattstunden/Liter, bestimmt.

[0073] Im geladenen Zustand wurde die Batterie einer Hot-Box-Prüfung bei 130°C unterzogen. Die aufgezeichnete Batterietemperatur wird in **Fig. 4** gezeigt. Gemäß **Fig. 4** wurde eine maximale Oberflächentemperatur von 133,6°C auf Grund der Selbsterhitzung der Batteriekomponenten erreicht.

Beispiel 6

[0074] Dieses Beispiel demonstriert die Vorbereitung einer Batterie mit einer höheren Kapazität als die im Vergleichsbeispiel C beschriebene Batterie, die noch keine anhaltende Selbsterhitzung oder thermisches Weglaufen der Temperaturen bis mindestens etwa 130°C aufweist.

[0075] Eine 18650 Batterie wurde wie oben beschrieben mittels einer Dünnschichtanode, die 54 Gew-% Zinn und 46 Gew-% Molybdän aufweist, und einer LiCoO₂ Verbundkathode vorbereitet. Das Gewicht der aktiven Anode betrug 6,35 g, das Gewicht der aktiven Kathode betrug 15,71 g, wobei die Fläche der aktiven Batterie 694 cm² betrug. Das Gesamtgewicht der Batterie betrug 50,78 g, wobei das Gesamtvolumen der Batterie 16,54 cm³.

[0076] Nach einem einzelnen Formierungszyklus durchlief die Batterie vier Zyklen zwischen 4,2 V und 2,0 V durch Laden der Batterie auf 4,2 V mittels einem konstanten Strom von 0,3 A mit Pufferladung bis zu einer Strombegrenzung von 0,03 A, gefolgt vom Entladen auf 2 V bei einem konstanten Strom von 0,3 A mit einer Pufferladung von 0,03 A. Bei Zyklus Nummer 6 wurde die Ladekapazität auf 1700 Milliamperestunden entsprechend 5746 Milliamperestunden/Liter begrenzt. Dieses entspricht einer Batterie-Energiedichte von 113 Wattstunden/kg und 347 Wattstunden/Liter.

[0077] Im geladenen Zustand wurde die Batterie einer Hot-Box-Prüfung bei 130°C unterzogen. Die aufgezeichnete Batterietemperatur wird in **Fig. 6** gezeigt. Gemäß **Fig. 6** wurde eine maximale Oberflächentemperatur von 130°C erreicht. Es wurde keine Selbsterhitzung oder thermisches Weglaufen beobachtet.

Vergleichsbeispiel D

[0078] Die Verfahrensweise von Vergleichsbeispiel C wurde wiederholt, außer dass die Batterie einer Hot-Box-Prüfung bei 150°C unterzogen wurde. Die aufgezeichnete Batterietemperatur wird in **Fig. 5** gezeigt. Nach annähernd 30 Minuten wies die Batterie ein thermische Instabilität auf, was zu Entgasen und Aufflammen führte.

Beispiel 7

[0079] Dieses Beispiel demonstriert die Vorbereitung einer Batterie mit einer höheren Kapazität als die im Vergleichsbeispiel D beschriebene Batterie, die noch keine anhaltende thermische Instabilität bei Temperaturen bis mindestens 152,7°C aufweist.

[0080] Es wurde der Verfahrensweise von Beispiel 6 gefolgt, außer dass das Gewicht der aktiven Anode 6,18 g und das Gewicht der aktiven Kathode 15,78 g betrug. Das Gesamtgewicht der Batterie betrug 50,69 g.

[0081] Nach einem einzelnen Formierungszyklus durchlief die Batterie vier Zyklen zwischen 4,2 V und 2,0 V durch Laden der Batterie auf 4,2 V mittels einem konstanten Strom von 0,3 A mit Pufferladung bis zu einer Strombegrenzung von 0,03 A, gefolgt vom Entladen auf 2 V bei einem konstanten Strom von 0,3 A mit einer Pufferladung von 0,03 A. Bei Zyklus Nummer sechs wurde die Ladekapazität auf 1740 Milliamperestunden entsprechend 5846 Milliwattstunden/Liter begrenzt. Dieses entspricht einer Batterie-Energiedichte von 115 Wattstunden/kg und 353 Wattstunden/Liter.

[0082] Im geladenen Zustand wurde die Batterie einer Hot-Box-Prüfung bei 150°C unterzogen. Die aufgezeichnete Batterietemperatur wird in **Fig. 7** gezeigt. Gemäß **Fig. 7** wurde eine maximale Oberflächentemperatur von 152,7°C erreicht. Es wurde kein thermisches Weglaufen beobachtet.

[0083] Andere Ausführungsbeispiele befinden sich in den folgenden Ansprüchen.

Patentansprüche

1. Lithium-Ionen-Batterie mit
 - (a) einer Kathode;
 - (b) einer Anode in der Form einer dünnen Schicht, die frei von Bindemitteln ist und die, wenn sie lithiumisiert ist, keine anhaltende Selbsterhitzung bei Temperaturen bis zu etwa 100°C aufweist; und
 - (c) einem Elektrolyt, der die Anode und die Kathode trennt, wobei die Batterie eine Kapazität von mindestens 600 Milliamperestunden, eine spezifische Energie von mindestens 100 Wattstunden/kg und eine volumetrische Energie von mindestens 250 Wattstunden/Liter aufweist.
2. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Anode keine anhaltende Selbsterhitzung bei Temperaturen bis zu etwa 170°C aufweist.
3. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Anode eine spezifische Kapazität von mindestens 100 Milliamperestunden/g und eine volumetrische Kapazität von mindestens 600 Milliamperestunden/cm³ aufweist.
4. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Anode ein elektrochemisch aktives Elementarmetall umfasst.
5. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 4, wobei das elektrochemisch aktive Elementarmetall aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Aluminium, Silizium, Zinn, Antimon, Blei, Germanium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut und Indium besteht.
6. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Anode ferner ein elektrochemisch inaktives Elementarmetall umfasst.
7. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Anode im Wesentlichen aus mehreren elektrochemisch aktiven Elementarmetallen besteht, wobei die Anode eine Mikrostruktur aufweist, die die Elementarmetalle in der Form eines Gemisches umfasst, das im Wesentlichen frei ist von Domänen, die größer als etwa 1000 Angström sind.
8. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Anode (a) ein elektrochemisch aktives Elementarmetall und (b) ein elektrochemisch inaktives Elementarmetall umfasst, wobei die Anode kristalline Bereiche umfasst, nachdem die Batterie einen vollständigen Lade-Entlade-Zyklus durchlaufen hat.
9. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 8, wobei die kristallinen Bereiche mindestens eine Abmessung aufweisen, die nicht größer ist als etwa 500 Angström, nachdem die Batterie einen vollständigen Lade-Entlade-Zyklus durchlaufen hat und die nach insgesamt mindestens 10 Zyklen nicht wesentlich ansteigt.
10. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 8, wobei die kristallinen Bereiche durch Bereiche getrennt sind, die das elektrochemisch aktive Elementarmetall und das elektrochemisch inaktive Elementarmetall umfassen, in denen sich die relativen Anteile der elektrochemisch aktiven Elementarmetalle und der elektrochemisch inaktiven Elementarmetalle durch die Dickerichtung der Zusammensetzung hindurch ändern.
11. Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, wobei die Kapazität der Batterie nach einem vollständigen Lade-Entlade-Zyklus bei 80°C nicht mehr als 2% pro Zyklus schwindet.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

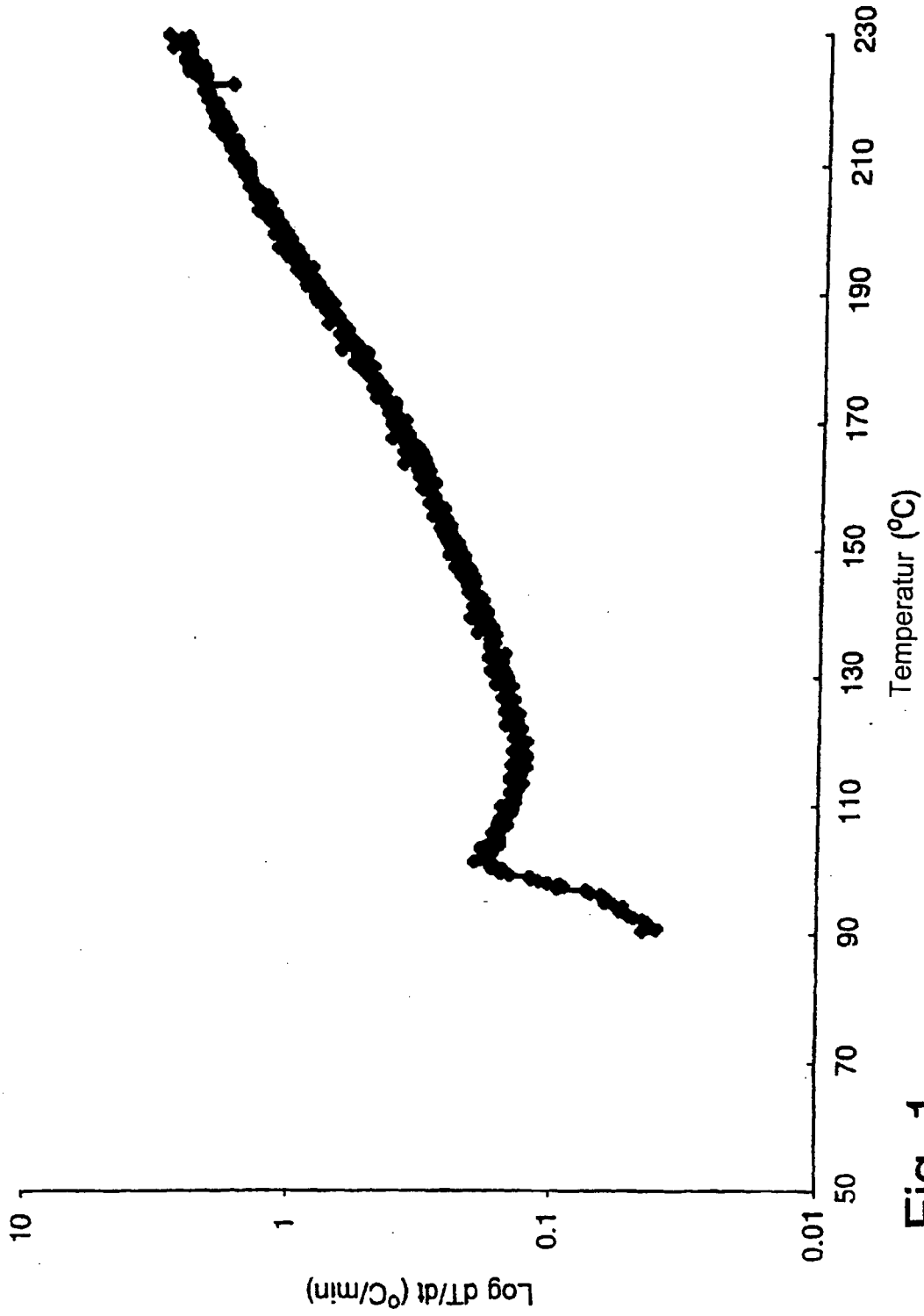


Fig. 1

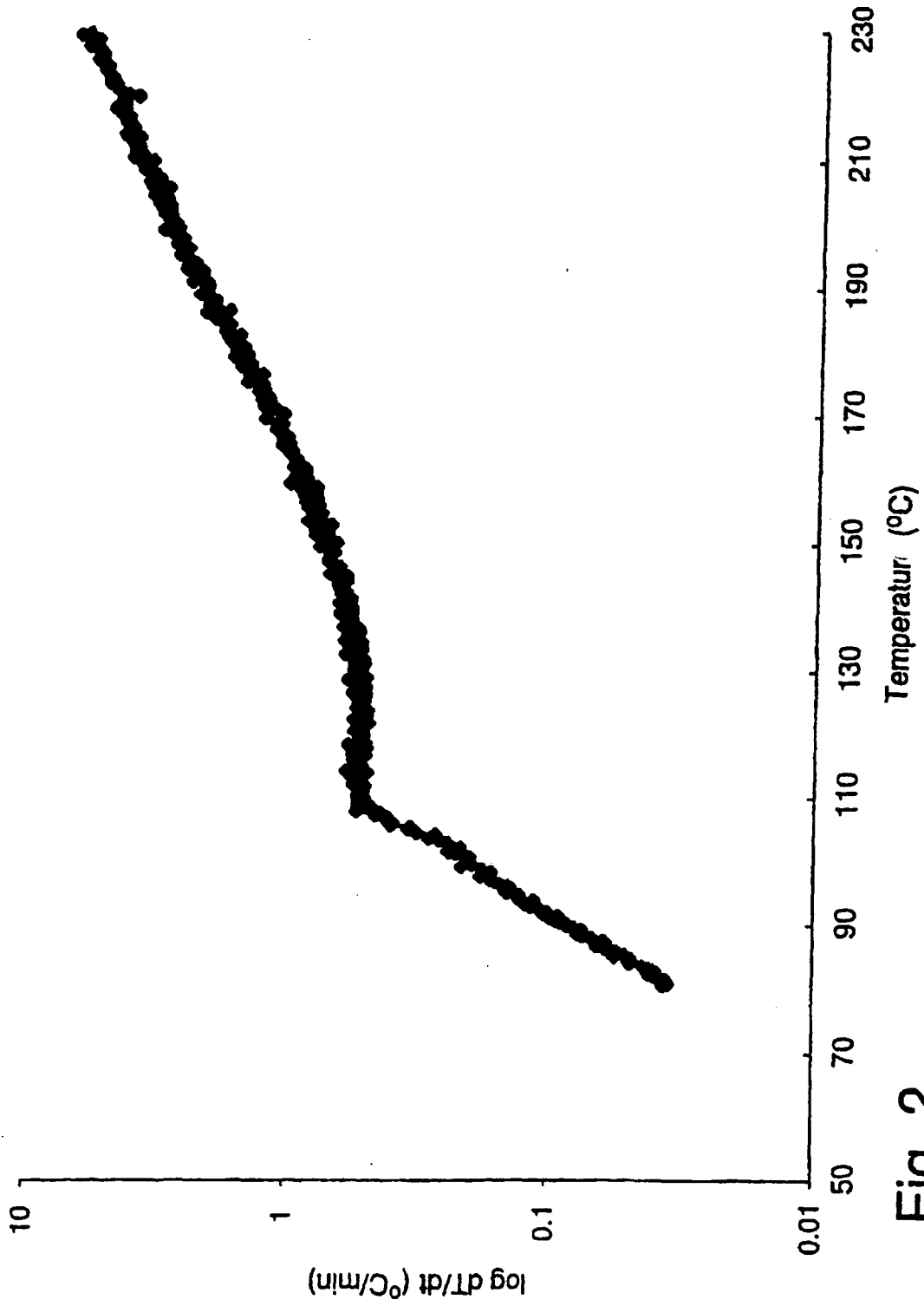


Fig. 2

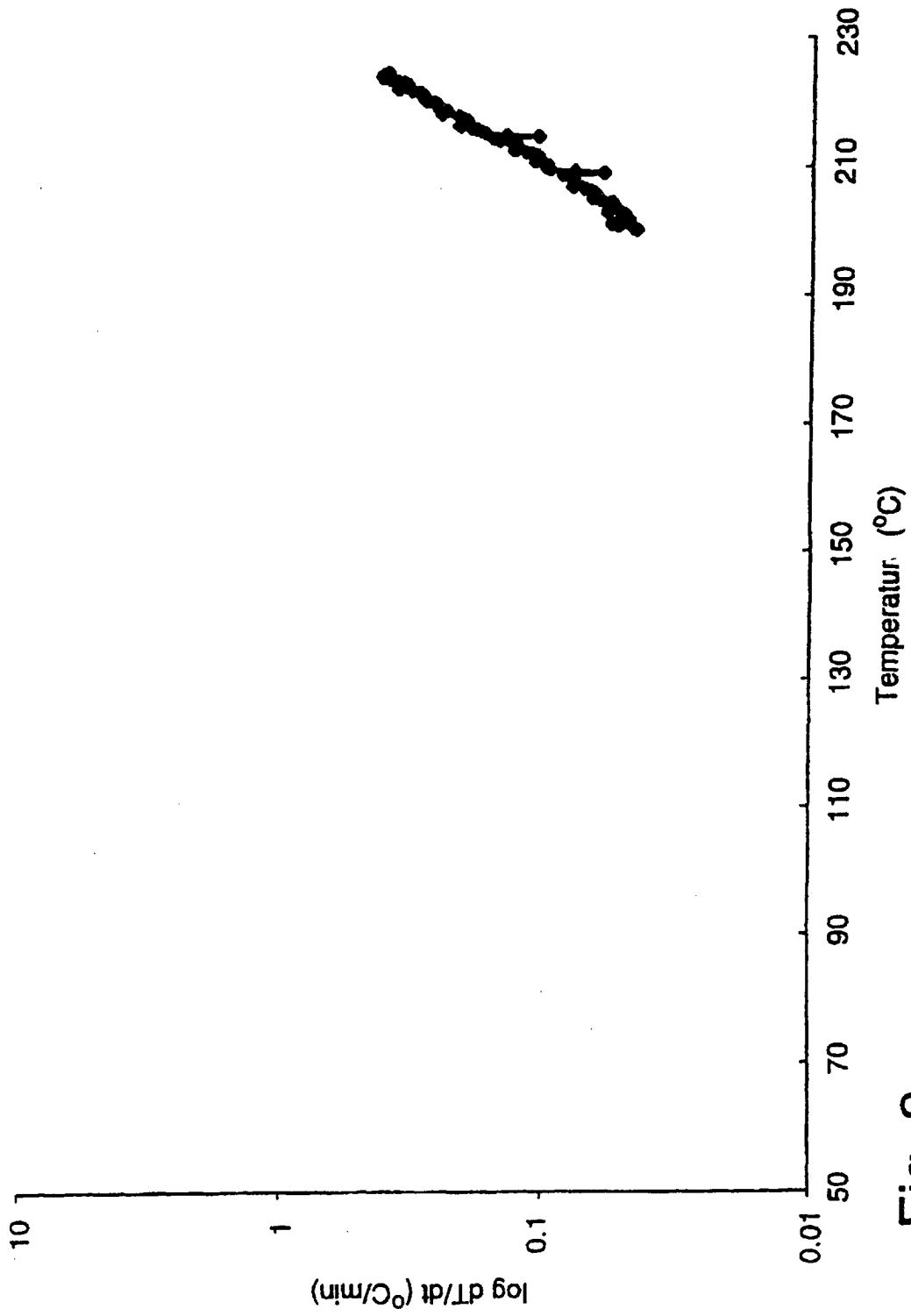


Fig. 3

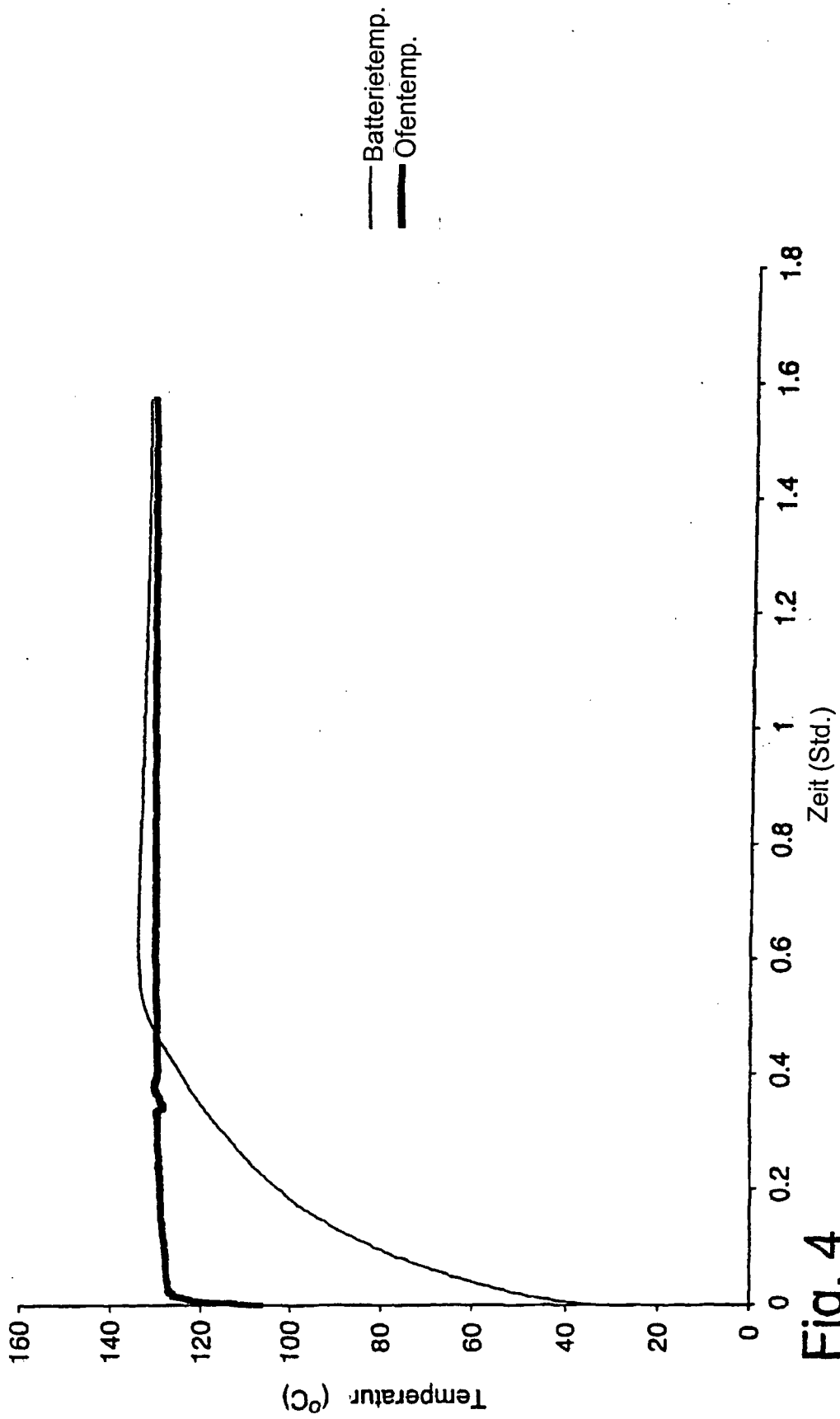


Fig. 4

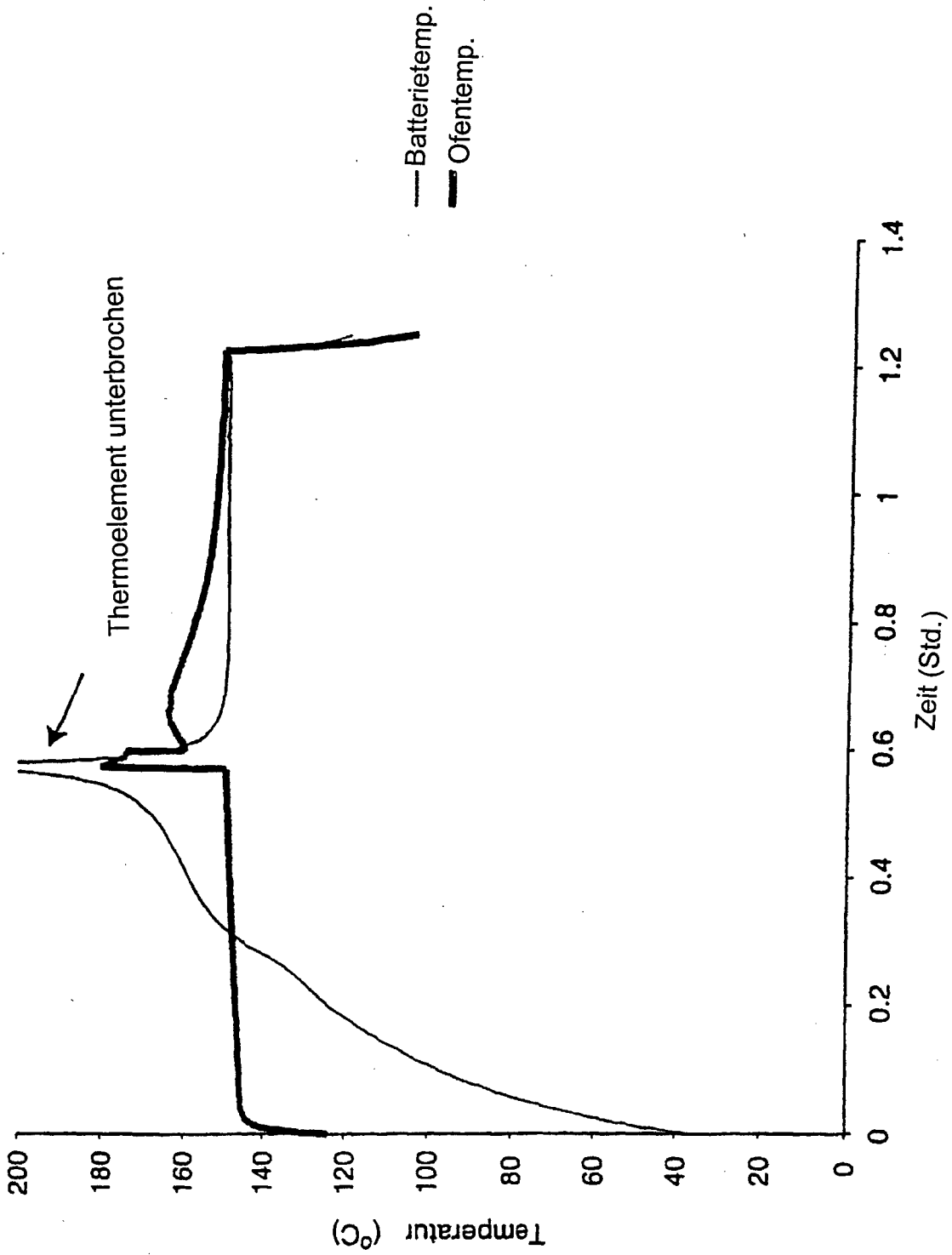


Fig. 5

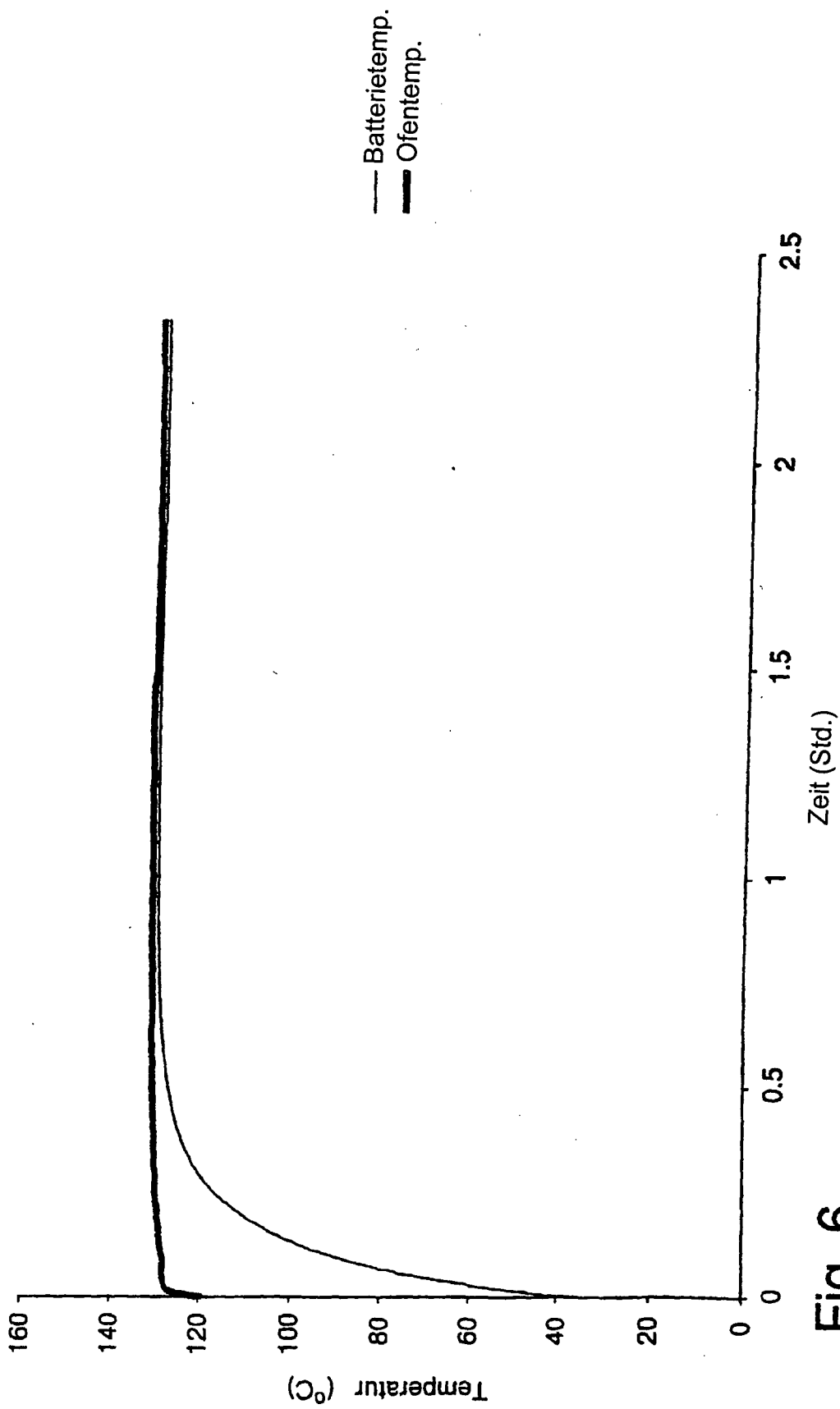


Fig. 6

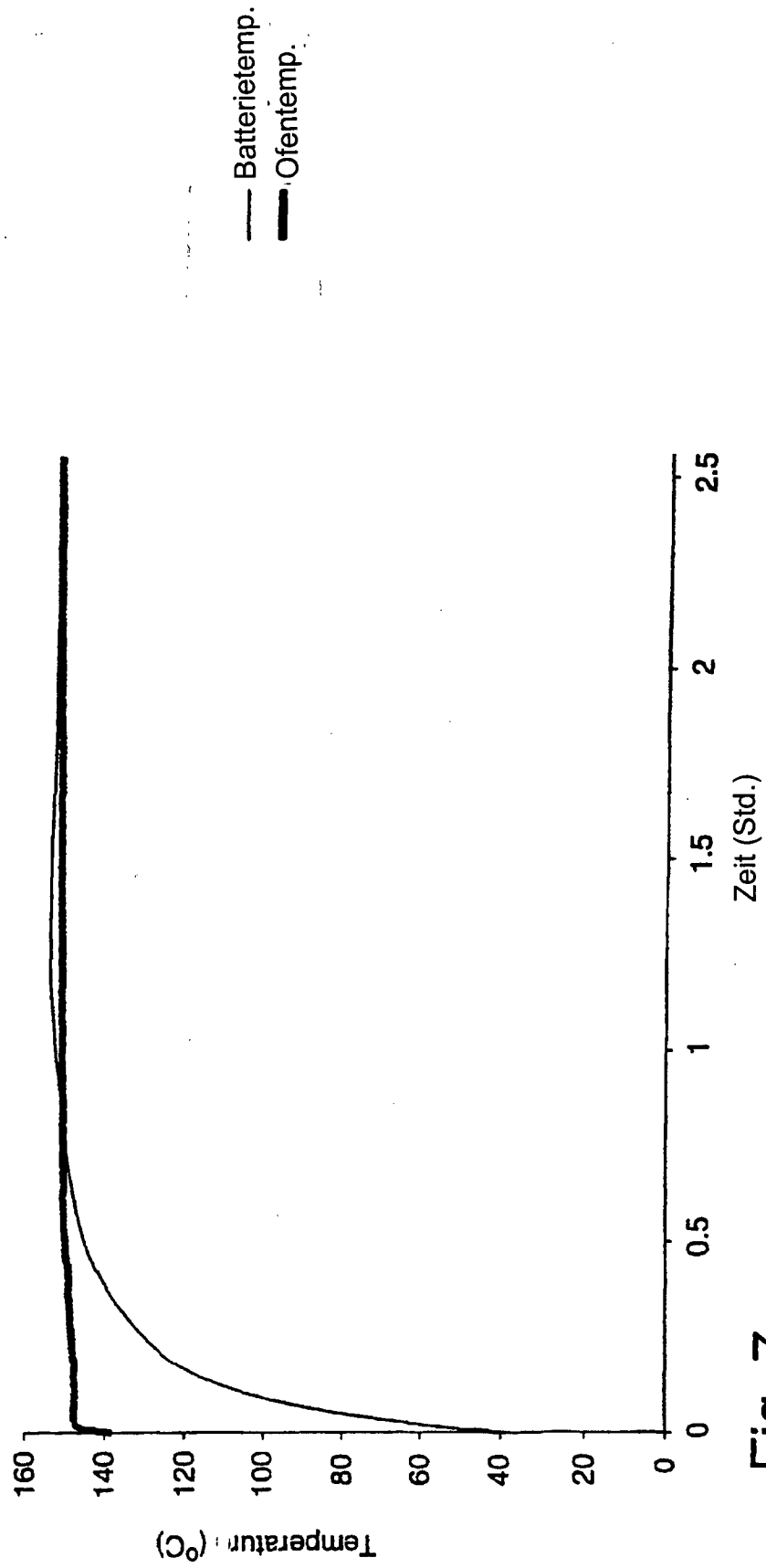


Fig. 7