(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)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/049093 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/073687

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 215 071.0
05. September 2018 (05.09.2018) DE

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

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

(74) Anwalt: **ROTTMAYER, Hans**; Industriepark Hoechst Gebaeude G 879, 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,

WO 2020/049093 A1

(54) **Title:** RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY WITH A COMPOSITE ANODE

(54) **Bezeichnung:** WIEDERAUFLADBARE LITHIUM-BATTERIE MIT EINER KOMPOSITANODE

$Li_xM^2_z(NH)_{0,5x+z}$ (I)

$Li_mM^2_n(NH_2)_{1+n}$ (II)

(57) **Abstract:** The invention relates to a rechargeable lithium battery comprising: a composite anode (negative electrode) containing, as an electrochemically active component in the composite anode, a metal nitrogen compound of general formulae (I) and/or (II), wherein (I) and (II) are present in any mixing ratio and M^2 = an alkaline earth element selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba or any mixture thereof, where x = 0 – 4; z = 0 – 2; m = 1 or 0; n = 1 or 0, where (m + n) = 1, and wherein these correspond to the fully discharged, lithium-poorest charge state of the nitrogen-containing compounds; and a cathode (positive electrode) separated therefrom by a separator, said cathode containing compounds capable of lithium insertion selected from metal oxides, lithium metal oxides, lithium oxides and lithium hydroxide, and containing an aprotic lithium electrolyte, wherein the electrochemically active metal nitrogen compounds of the composite anode are embedded in a transition metal-containing, electronically conductive or mixed conductive network consisting of finely distributed transition metals and/or electronically conductive or mixed conductive interstitial transition-metal compounds, and the weight ratio between the components forming the network and the nitrogen-containing compounds I and/or II is in the range of 1:100 to 1:2.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Kompositanode (negativen Elektrode) enthaltend als elektrochemisch aktive Komponente in der Kompositanode eine Metallstickstoffverbindung, gemäß den allgemeinen Formeln (I) und/oder (II), wobei (I) und (II) in einem beliebigen Mischungsverhältnis vorliegen und M^2 = ein Erdalkalielement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba oder einer beliebigen Mischung daraus ist mit x = 0 – 4; z = 0 – 2; m = 1 oder 0; n = 1 oder 0, wobei (m + n) = 1 ist, und wobei diese dem voll entladenen, lithiumärmsten Ladezustand der stickstoffhaltige Verbindungen entsprechen, einer durch einen Separator davon getrennten Kathode (positiven Elektrode) enthaltend Lithium-insertionsfähige Verbindungen ausgewählt aus Metalloxiden, Lithiummetalloxiden, Lithiumoxiden und Lithiumhydroxid und einen aprotischen Lithiumelektrolyten, wobei die elektrochemisch aktiven Metallstickstoffverbindungen der Kompositanode in ein übergangsmetallhaltiges elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk bestehend aus fein verteilten Übergangsmetallen und/oder elektronisch oder gemischt-leitfähigen interstitiellen Übergangsmetallverbindungen eingebettet sind, und das Gewichtsverhältnis zwischen den das Netzwerk bildenden Komponenten und den stickstoffhaltigen Verbindungen I und/oder II im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 2 liegt.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

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)*

Wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Kompositanode

Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Kompositanode enthaltend als elektrochemisch aktive Komponente in der Kompositanode eine Metallstickstoffverbindung, eine durch einen Separator davon getrennte Kathode enthaltend Lithium-insertionsfähige Verbindungen und einen aprotischen Lithiumelektrolyten.

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:

$$LiM^{+III}O_2 \underset{\text{entladen}}{\overset{\text{laden}}{\rightleftharpoons}} Li^+ + e^- + M^{+IV}O_2 \qquad M = \text{Metall, z.B. Ni, Co, Mn}$$

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, sie liegt bei etwa 380 Wh/g. Ein weiterer Nachteil von

Lithiumionenbatterien liegt darin begründet, dass als Kathodenmaterialien überwiegend wenig verfügbare Metalle wie Kobalt und Nickel, zum Einsatz kommen. 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.

Die als Alternative zu Graphit wesentlich höhere Speicherkapazität von Lithiummetall (3860 mAh/g) kann in praxistauglichen Batterien nicht für die Anodenherstellung genutzt werden, da solche Batterien weder sicher noch zyklenstabil sind. Beim Zyklen scheidet sich das Lithiummetall nämlich teilweise nicht planar, sondern in Form von nadelförmigen Auswachsungen (Dendriten) ab. Diese Auswachsungen können den physischen Kontakt zur Metallanode verlieren, wodurch die elektrochemische Zelle entsprechend an Kapazität abnimmt. Noch gravierender sind die Folgen, wenn solche spitzen Dendriten den Separator durchdringen. Dadurch kann die Batteriezelle kurzgeschlossen werden mit häufig katastrophalen Folgen: thermischer *run-away*, Öffnen des Batteriegehäuses und möglicher Entzündung der entweichenden Gase.

Es gibt deshalb Bemühungen, statt reinem Lithiummetall Lithiumlegierungen als Anodenmaterial zu verwenden. Lithiumlegierungen zeigen jedoch extrem starke Volumenschwankungen bei der Lithium-Ein- und Auslagerung (teilweise mehrere 100 %, z.B. Li_9Al_4: 238 %). Deshalb konnten sich Legierungsanoden mit der Ausnahme von Zinn-Graphit-Kompositen am Markt bisher nicht durchsetzen. Zinn ist giftig und ein seltenes und teures Element, was den breiten Einsatz zinnhaltiger Materialen verhindert.

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):

$$Li^+ + e^- + O_2 \rightarrow LiO_2$$

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 verwandelt werden:

$$Li_2O_2 \rightarrow 2\,Li^+ + 2\,e^- + O_2$$

Nachteilig ist, dass die oben beschriebene Luftelektrode nur eine sehr geringe Leistungsdichte und vor allem auch eine nur sehr begrenzte Reversibilität aufweist, so dass diese Kathodenform noch weit von einer Verwendung in kommerziellen 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 unüberwindlichen 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.

Aufgabenstellung

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, eine Lithium-Batterie anzugeben, die eine hohe Energiedichte von 500 Wh/kg oder mehr und eine gute Sicherheitscharakteristik aufweist, wobei auf eine Li-Metallanode verzichtet wird. Weiterhin sollen Aktivmaterialien mit möglichst geringem Gehalt an seltenen oder schlecht verfügbaren Metallen zum Einsatz kommen.

Lösung der Aufgabe

Die Aufgabe wird gelöst durch eine wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Kompositanode (negativen Elektrode) enthaltend als elektrochemisch aktive Komponente eine Metallstickstoffverbindung, gemäß den allgemeinen Formeln (I) und/oder (II)

$$Li_xM^2_z(NH)_{0,5x+z} \quad (I)$$

$$Li_mM^2_n(NH_2)_{1+n} \quad (II) \quad \text{, wobei}$$

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

M^2 = ein Erdalkalielement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba oder einer beliebigen Mischung daraus ist mit

$x = 0 – 4;\ z = 0 – 2;$

m = 1 oder 0; n = 1 oder 0, wobei (m + n) = 1 ist, und wobei diese dem voll entladenen, lithiumärmsten Ladezustand der Metallstickstoffverbindungen entsprechen,

einer durch einen Separator davon getrennten Kathode (positiven Elektrode) enthaltend Lithium-insertionsfähige Verbindungen ausgewählt aus Metalloxiden, Lithiummetalloxiden, Lithiumoxiden und Lithiumhydroxid sowie einen aprotischen Lithiumelektrolyten, wobei die elektrochemisch aktiven Metallstickstoffverbindungen der Kompositanode in ein übergangsmetallhaltiges elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk bestehend aus fein verteilten Übergangsmetallen und/oder elektronisch oder gemischt-leitfähigen interstitiellen Übergangsmetallverbindungen eingebettet sind, und das Gewichtsverhältnis zwischen den das Netzwerk bildenden Komponenten und den stickstoffhaltigen Verbindungen I und/oder II im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 2 liegt.

Unter einem elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein rein elektronisch leitfähiges oder ein sowohl ionisch als auch elektronisch leitfähiges Material verstanden. Im vollgeladenen, lithiumreichsten Zustand der Metallstickstoffverbindungen entsprechen diese den allgemeinen Formeln (III) und/oder (IV)

$$Li_{2z+x}M^2_z(NH)_{0,5x+z} \quad (III)$$

$$Li_3N \cdot n\,(LiM^2N) \cdot (4\text{-}2m)\,LiH \quad (IV), \text{ wobei}$$

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

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

x = 0 – 4; z = 0 – 2

m = 1 oder 0; n = 1 oder 0, wobei (m + n) = 1 ist.

Für die Kathode können Kathodenmaterialien verwendet werden, deren elektrochemisches Potential einen Wert von etwa 2 V *vs* Li/Li^+ übersteigt. Bevorzugte Verwendung finden nanopartikuläre Lithiumsauerstoffverbindungen, ausgewählt aus Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumperoxid (Li_2O_2) und Lithiumsuperoxid (LiO_2), die in ein elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk eingebettet sind.

Im Falle des Einsatzes von LiOH enthält die Kathode mindestens nach erstmaliger Ladung zusätzlich Lithiumhydrid (LiH).

Die erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithiumbatterien weisen eine hohe reversible Speicherkapazität auf, ohne dass metallisches Lithium oder ein mit Lithium legierungsfähiges Material (beispielsweise Zinn, Silicium oder Aluminium) als Anode verwendet werden muß. Das Funktionsprinzip der erfindungsgemäßen elektrochemisch aktiven Anodenmaterialien wird im Folgenden erläutert.

Die allgemeinen Anodenhalbreaktionen beim Laden/Entladen einer galvanischen Zelle enthaltend erfindungsgemäße stickstoffhaltige Aktivmaterialien entsprechen mindestens einer der beiden folgenden Gleichungen:

$$LiM^2_z(NH)_{0,5x+z} + 2z\ Li^+ + 2z\ e^- \rightleftharpoons Li_{2z+x}M^2_z(NH)_{0,5x+z} \quad (1)$$

$$Li_mM^2_n(NH_2)_{1+n} + (4m+2n)\ Li^+ + 4/y\ e^- \rightleftharpoons Li_3N \cdot n\ (LiM^2N) \cdot (2m+4n)\ LiH \quad (2)$$

Um eine besonders hohe spezifische Kapazität zu erreichen, ist es bevorzugt, daß M^2 eine möglichst geringe Atommasse aufweist, d.h. M^2 ist bevorzugt Magnesium (Mg) oder Calcium (Ca) oder eine Mischung daraus.

Vorzugsweise enthält das galvanische Element im entladenen (lithiumarmen) Zustand als aktives Anodenmaterial entsprechend der generischen Formel (I) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Li_2NH, MgNH, CaNH, $Li_2Mg(NH)_2$, $Li_2Ca(NH)_2$, $MgCa(NH)_2$, $Li_4Mg(NH)_3$, $Li_2Mg_2(NH)_3$ und/oder entsprechend der generischen Formel (II) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: $LiNH_2$, $Ca(NH_2)_2$ oder $Mg(NH_2)_2$.

Wird die erfindungsgemäße galvanische Zelle 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: Li_4NH, Li_2CaNH, Li_2MgNH, $Li_6Mg(NH)_2$, $Li_6Ca(NH)_2$, $Li_4MgCa(NH)_2$, $Li_{10}Mg(NH)_3$, $Li_8Mg_2(NH)_3$ und/oder entsprechend der generischen Formel (IV), bevorzugt: Li_3N, CaLiN, MgLiN und LiH.

Bei den mehr als ein Metall enthaltenden Imidverbindungen kann es sich um phasenreine Verbindungen wie z. B. solche vom Typ $Li_4M^2(NH)_3$ oder $Li_2M^2_2(NH)_3$ (M^2 = Mg, Ca, Sr oder Ba) oder physikalische Gemische der korrespondierenden monometallischen Verbindungen handeln. Beispielsweise sind $Li_4Mg(NH)_3$, wobei es sich formal um eine Mischung aus $Li_2Mg(NH)_2$ und Li_2NH handelt (s. K.J. Michel, A.R. Akbarzadeh, V. Ozolins, J.Phys.Chem.C. 2009, 113, 14551-8) und $Li_2Mg_2(NH)_3$, eine Mischverbindung aus $Li_2Mg(NH)_2$ und MgNH (s. E. Weidner et al., J.Phys.Chem. C 2009, 113, 15772-7), literaturbekannt.

Die elektrochemischen Redoxhalbreaktionen für vier beispielhafte Verbindungen der generischen Formel (I) können wie folgt beschrieben werden:

$$Li_2NH + 2\,Li^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Li_4NH \quad (3a)$$

und

$$MgNH + 2\,Li^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Li_2MgNH \quad (3b)$$

sowie

$$Li_2M^2(NH)_2 + 4\,Li^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons Li_6M^2(NH)_2 \quad (M^2 = Mg, Ca) \quad (3c)$$

und

$$MgCa(NH)_2 + 4\,Li^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons Li_4MgCa(NH)_2 \quad (3d)$$

Die theoretischen Kapazitäten für die sieben oben aufgeführten besonders bevorzugten Anodensysteme berechnen sich bezogen auf die entladene (lithiumarme) Form wie folgt:

Tabelle 1: Theoretische elektrochemische Kapazitäten ausgewählter stickstoffhaltigen Anodenaktivmaterialien

Anodenmaterial (lithiumarme Form, generische Formeln (I) und (II))	Formelmasse (g/mol)	maximale Lithiumaufnahmefähigkeit (eq pro Formeleinheit)	theoretische Kapazität (Ah/kg)
Li_2NH	28,88	2	1854
MgNH	39,31	2	1364
$Li_2Mg(NH)_2$	68,13	4	1574

$Li_2Ca(NH)_2$	77,02	4	1392
$MgCa(NH)_2$	94,38	4	1136
$Li_4Mg(NH)_3$	97,07	6	1657
$Li_2Mg_2(NH)_3$	107,49	6	1496
$LiNH_2$	28,88	4	4673

Alle besonders bevorzugt verwendeten Anodenmaterialien gemäß den generischen Formeln (I) bzw. (II) weisen mithin mindestens die dreifache theoretische Kapazität, verglichen mit dem Stand der Technik (Graphit) auf.

Neben den oben beschriebenen Verbindungen mit den allgemeinen Formeln (I) bis (IV) sind Nitridhydride der allgemeinen Zusammensetzung $M^2_2LiNH_2$ mit M^2 = Mg, Ca, Sr, Ba oder eine beliebige Mischung daraus, verwendbar. Als typisches Beispiel wird Sr_2LiNH_2 (s. D.M. Liu, Q.Q.Liu, T.Z.Si, Q.A.Zhang, Journal of Alloys and Compounds, 495, 9 April 2010, 272-274) aufgeführt, das im erfindungsgemäßen Sinne als hochkapazitives, lithiumstickstoffbasiertes Anodenmaterial eingesetzt werden kann.

Lithiumamid hat die höchste Lithiumaufnahmekapazität der erfindungsgemäßen lithiumarmen Anodenaktivmaterialien (s. Tab. 1). Durch Verwendung einer Mischung von Lithiumamid mit Anodenmaterialien gemäß der generischen Formel (I) lässt sich die spezifische elektrochemische Kapazität deshalb steigern. Beispielsweise wird bei Verwendung einer 1:1-Mischung von Lithiumamid und Lithiumimid, Li_2NH, eine theoretische spezifische Kapazität des gemischten Anodenmaterials von 3103 Ah/kg erhalten. Die elektrochemische Halbreaktion der Mischung wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$Li_2NH + LiNH_2 + 6\,Li^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Li_4NH + LiH \qquad (4)$$

Die Beimengung von $LiNH_2$ kann durch Vermischen der reinen Komponenten erfolgen; es ist aber auch möglich, eine strukturell einheitliche Mischphase $Li_{2-x}NH_{1+x}$ beispielsweise durch Hydrieren von Li_3N bis zum gewünschten H-Gehalt zu synthetisieren (s. D. Chandra et al., DOE Hydrogen Program, FY 2009 Ann. Prog. Rep. 477-482).

Die lithiumstickstoffbasierten Anodenaktivmaterialien können nach den in den Patentschriften WO 2011/051290 A1 bzw. WO 2011/121084 A1 aufgeführten Synthesewegen hergestellt werden.

Die Verwendung von Lithiumstickstoffverbindungen gemäß den generischen Formeln (I), (II), (III) sowie (IV) als hochkapazitive Anodenmaterialien ist aus den Patenten WO 2011/051290 A1 bzw. WO 2011/121084 A1 bekannt. In beiden Schriften wird aber speziell bestimmt, dass damit hergestellte Batterieanoden keine Übergangsmetalle enthalten sollen. In WO 2011/051290 A1 werden zusätzlich „übergangsmetallfreie Lithium-Stickstoffverbindungen der Formel Li_oNH_{3-o}, wobei o = 1, 2 oder 3“ ist, beschrieben.

In der WO 2011/121084 A1 wird zwar nicht ausdrücklich auf die Abwesenheit von Übergangsmetallen in der Anode hingewiesen, jedoch findet sich kein Hinweis auf eine mögliche Anwesenheit von Übergangsmetallen oder Übergangsmetall-verbindungen in der negativen Masse (Anode).

Die Erfinder haben festgestellt, dass die Lithiumstickstoffverbindungen gemäß der allgemeinen generischen Formeln (I) – (IV) bei der Verwendung nach den technischen Lehren aus WO 2011/051290 A1 und WO 2011/121084 A1 als Anodenmaterialien eine nur sehr geringe elektrochemische Kapazität und eine fast nicht vorhandene Reversibilität beim Zyklisierungsversuch einer damit hergestellten galvanischen Zelle aufweisen.

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, dass durch Zusatz feinverteilter Übergangsmetallpulver und/oder feinverteilter leitfähiger Übergangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von < 2,5 V gegen Li/Li^+ die elektrochemische Aktivität und Zyklisierbarkeit ganz wesentlich gesteigert werden kann. Es ist wichtig, dass ein möglichst enger Kontakt zwischen dem lithiumstickstoffbasierten Anodenmaterial und dem feinverteilten Übergangsmetallpulver bzw. der leitfähigen Übergangsmetallverbindung gewährleistet ist. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn die Lithiumstickstoffverbindungen, charakterisiert durch die generischen Formeln (I) – (IV) und die Übergangsmetallpulver sowie die elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von < 2,5 V gegen Li/Li^+ in möglichst fein verteilter, 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 elektronische Leitfähigkeit der feinverteilten Übergangsmetallpulver und/oder feinverteilter leitfähiger

Übergangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von < 2,5 V gegen Li/Li^+ beträgt mindestens 10^{-7} S/cm bei Raumtemperatur, bevorzugt mindestens 10^{-6} S/cm und besonders bevorzugt mindestens 10^{-5} S/cm.

Als Übergangsmetallpulver M werden bevorzugt die Elemente 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 die Seltenerdmetalle La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu oder eine beliebige Mischung der genannten Übergangsmetalle eingesetzt.

Als Übergangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von < 2,5 V gegen Li/Li^+ werden elektronisch leitfähige interstitielle Verbindungen eingesetzt. Dies sind bevorzugt Übergangsmetallnitride (Nitridometallate) und/oder Übergangsmetallcarbide mit 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 (MN_x, MC_x, MH_x) als auch ternäre (MM'_yN_x; MM'_yC_x; MM'_yH_x) und höhere gemischte Phasen verwendet werden, wobei das weitere Metall M' mindestens ein weiteres Übergangsmetall aus der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems ($M_xM'_yN_z$) und/oder das Element Lithium ist (Li_yMN_x; Li_yMC_x; $Li_wM_xM'_yN_z$; $Li_wM_xM'_yH_z$; etc). Dabei sind: w, y = 0 bis 8; x = 0,5 bis 1; z = 0 bis 3.

Nanopartikuläre Nitridometallate können beispielsweise durch Vermahlen kristalliner Vorstoffe mittels Hochenergiemühlen (Planetenkugelmühlen) hergestellt werden (D. H. Gregory, The Chemical Record, Vol. 8, 229-239, 2008). Sie können aber auch durch andere physikalische Prozesse wie physikalische Dampfabscheidung, Plasma- und Lasermethoden oder durch chemische Prozesse hergestellt werden. Die chemischen Prozesse gehen in der Regel von den elementaren Metallen oder korrespondierenden Verbindungen (Oxiden, Hydriden etc) aus und sehen Umsetzungen mit Stickstoffquellen wie Ammoniak, Cyanamid, Harnstoff oder gasförmigem Stickstoff, meist bei hohen Temperaturen, vor (S. Dong et al., Coordination Chem. Reviews 257 (2013) 1946-56). Hochleitfähige nanoporöse Übergangsmetallnitride können beispielsweise durch Ammonolyse von Zn- und Cd-haltigen Oxidvorstoffen hergestellt werden (M. Yang, J. DiSalvo, Chem. Materials 2012, 24, 4406-9). Besonders bevorzugt werden folgende Übergangsmetallnitridverbindungen verwendet: TiN_n, ZrN_n, HfN_n, VN_n, NbN_n, TaN_n, CrN_n, MoN_n, WN_n, MnN_n, FeN_n, CoN_n, NiN_n, ZnN_n; Cr_{1-}

$_nFe_nN$, wobei n = 0,3 bis 1, sowie Li_7MnN_4; $LiMoN_2$; $Li_{2,6}Co_{0,2}Cu_{0,15}Fe_{0,05}N$; $Li_{2,7}Fe_{0,3}N$; Li_3FeN_2; $Li_{2,5}Co_{0,2}Cu_{0,1}Ni_{0,1}N$; $Li_{2,6}Co_{0,2}Cu_{0,2}N$; $Li_{2,6}Co_{0,4}N$.

Übergangsmetallcarbide können durch carbothermische Reduktion, Koreduktionsverfahren, Hydrothermalverfahren, Sol-Gel-Prozesse sowie CVD-Verfahren hergestellt werden. Nanopartikuläre Carbide mit 1D- bzw. 2D-Morphologien werden im allgemeinen durch Templatverfahren synthetisiert (Y. Zong, Adv. Sci. 2016, 3, 1500286). Besonders bevorzugt werden folgende Übergangsmetallcarbidverbindungen verwendet: TiC, WC; ZrC_{1-m}, HfC_{1-m}, VC_{1-m}, NbC_{1-m}, TaC_{1-m}, Cr_3C_2, Mo_2C, Fe_3C, wobei m = 0 bis 0,5.

Übergangsmetallhydride werden im allgemeinen durch Hydrierung der zugrundeliegenden Metalle, meist bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Wasserstoffdrücken hergestellt (U. Wietelmann, M. Felderhoff, P. Rittmeyer, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, „Hydrides", A13, 2016, Wiley-VCH, Weinheim). Besonders bevorzugt werden folgende Übergangsmetallhydridverbindungen verwendet: ScH_2, YH_o, LaH_o, CeH_2, PrH_o, NdH_o, SmH_o, EuH_o, GdH_o, TbH_o, DyH_o, HoH_o, ErH_o, TmH_o, YbH_o, LuH_o, TiH_2, ZrH_2, HfH_2, VH, VH_2, $TaH_{0,5}$, MnH, wobei o = 2 oder 3.

Die oben aufgeführten Übergangsmetallverbindungen mit der qualitativen Zusammensetzung $Li_wM_xM'_yE_z$ (E = 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, d.h. der Kohlenstoff, der Stickstoff sowie der 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 angegebenen Grenzstöchiometrie möglich und zumeist stabil. Alle Verbindungen mit geringeren Fremdelementgehalten, also qualitativ repräsentiert durch $Li_wM_xM'_yE_{z-\delta}$ (δ kann jeden Wert zwischen 0 und z einnehmen) sind ebenfalls elektronisch oder gemischt leitende Materialien und deshalb für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositanoden mit stickstoffhaltigen Aktivmaterialien geeignet.

Erfindungsgemäß werden nanopartikuläre, elektronisch leitfähige Übergangsmetalle und/oder deren ebenfalls nanopartikuläre Nitrid-, Carbid- oder Hydrid-Verbindungen durch einen physikalischen Mischprozeß mit dem ebenfalls nanopartikulären lithiumstickstoffhaltigen Anodenmaterial möglichst homogen vermischt, wobei durch anschließendes Verpressen (im Falle technisch-kommerzieller Fertigung Kalandrieren) bei der Anodenbandfertigung eine gute Kontaktierung der Einzelpartikel gewährleistet wird und die voll funktionsfähige stickstoff- und übergangsmetallhaltige Kompositanode erhalten wird. Erfindungsgemäße 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 (CH_4N_2O). Bei der Ammonolyse mit NH_3 werden die Metalle, also Lithium und die entsprechenden Übergangsmetalle, mit Ammoniak bei bevorzugt erhöhten Temperaturen und unter Druck, 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 (Auswahl: s.o.) 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 erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäßen 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 Leitfähigkeitsverbesserer kommen

vor allem alle leitfähigen Formen von elementarem Kohlenstoff (Graphit, Ruße, Graphen, Kohlenstoffnanoröhrchen) in Frage. Als lithiumspendende Additive können Lithiummetall (bevorzugt gecoatet, also oberflächenpassiviert und in Pulverform oder als dünne Folie) oder lithiumreiche Verbindungen wie Lithiumgraphit ($LiC_{6-\delta}$, δ = 0-5) oder gecoatete Lithiumsilicide ($Li_nSiO_x@Li_2O$, n = 0,5 – 4,4; x = 0 - 1) 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 erfindungsgemäßen stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanodenmaterial liegt das Gewichtsverhältnis zwischen dem fein verteilten Übergangsmetall bzw. der elektronisch oder gemischt leitfähigen Übergangsmetallverbindung $Li_wM_xM'_yE_z$ (E = N, C, H; w, y = 0 bis 8; x = 0,5 bis 1; z = 0 bis 3) auf der einen Seite und dem stickstoffhaltigen elektrochemisch aktiven stickstoffhaltigen Anodenmaterial auf der anderen Seite im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 2. Bevorzugt liegt es im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 5.

In der fertigen erfindungsgemäßen stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanode können zusätzlich weitere Leitfähigkeitsverbesserer (0 bis 30 Gew%), Binder (0 bis 20 Gew%) und/oder Prälithiierungsmittel (0 bis 20 Gew%) enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanodenmaterialien können prinzipiell für die Herstellung von wiederaufladbaren Lithium-Zellen mit beliebigen Gegenelektroden verwendet werden. Das elektrochemische Potential der verwendeten Kathodenaktivmaterialien sollte jedoch mindestens 2,0 V, bevorzugt mindestens 2,5 V *vs.* die Li/Li^+ -Referenzelektrode betragen. Zu den verwendungsfähigen Kathodenmaterialien gehören insbesondere lithiierte Metalloxidinsertionsmaterialien, bevorzugt schichtstrukturierte Verbindungen wie $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $Li(Ni,Mn,Co)O_2$, $LiNi_{0,80}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ sowie spinellstrukturierte Materialien wie $LiMn_2O_4$ und $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ und auch solche mit Olivinstruktur wie beispielsweise $LiFePO_4$ und $LiMnPO_4$. Es können auch nichtlithiierte Metallinsertionsverbindungen wie elektrolytischer Braunstein (MnO_2) oder Vanadiumoxide (V_2O_3) verwendet werden. 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 Li-nickelcobaltoxid, „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. Im Sinne der Erfindung ist es auch möglich, Mischungen aus verschiedenen Kathodenmaterialien zu verwenden.

Bevorzugt ist die Verwendung einer positiven Elektrode (Kathode), deren elektrochemisch aktiver Bestandteil durch mindestens ein anionenredoxaktives Material in Form einer Lithiumsauerstoffverbindung, ausgewählt aus: Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumperoxid (Li_2O_2) und Lithiumsuperoxid (LiO_2), gegeben ist.
Die allgemeinen Kathodenhalbreaktionen beim Laden/Entladen der erfindungsgemäßen galvanischen Zellen unter Verwendung der bevorzugten anionenredoxaktiven Materialien entsprechen mindestens einer der folgenden Gleichungen:

$$LiOH + 2\,Li^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Li_2O + LiH \quad (5)$$

$$LiO_2 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_2O_2 \quad (6)$$

$$Li_2O_2 + 2\,Li^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Li_2O \quad (7)$$

$$LiO_2 + 3\,Li^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons 2\,Li_2O \quad (8)$$

Die bevorzugt verwendeten Kathodenmaterialien weisen – verglichen mit der theoretischen Kapazität von beispielsweise $LiCoO_2$ – eine mindestens 4-fach erhöhte Kapazität auf.

Tabelle 2: Theoretische elektrochemische Kapazitäten der bevorzugt eingesetzten anionenredoxaktiven Kathodenmaterialien

Kathodenmaterial (lithiumarme Form)	Formelmasse (g/mol)	max. Lithiumaufnahmefähigkeit (eq pro Formeleinheit)	theoretische Kapazität (Ah/kg)
Li_2O	29,88	1,5	1345
LiO_2	38,94	1	688

Li_2O_2	45,88	2	1168
LiOH	23,94	2	2239

Da alle genannten Lithiumsauerstoffverbindungen elektronische Isolatoren sind, müssen diese in fein verteilter (amorpher oder nanopartikulärer) Form vorliegen und die Einzelpartikel mit Hilfe eines elektronisch oder gemischt 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. Lithiumperoxid, Li_2O_2, kann durch Covermahlen mit gemischt leitfähigem $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$ kontaktiert und kathodisch vollständig zersetzt werden (Y. Bie et al., Chem. Commun. 2017, 53, 8324-7). Komposite 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). Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollte die Ladespannung ein bestimmtes Niveau, an dem die Sauerstoffentwicklung einsetzt, nicht überschreiten. Diese Spannung liegt für Lithiumoxide bei etwa 3 - 3,5 V *vs* Li/Li^+. 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. Zhi, Nature Energy, 25 July 2016, 16111).

Als Elektrolyte für die erfindungsgemäße Anion-Redox Batterie mit stickstoff- und übergangsmetall-haltiger Kompositanode 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. $LiN(SO_2CF_3)_2$), $LiOSO_2CF_3$, Methidsalze (z.B. $LiC(SO_2CF_3)_3$), $LiClO_4$, Lithiumchelatoborate (z.B. $LiB(C_2O_4)_2$, „LiBOB“ genannt), Lithiumfluorochelatoborate (z.B. $LiC_2O_4BF_2$, „LiDFOB“ genannt), Lithiumchelatophosphate (z.B. $LiP(C_2O_4)_3$, „LiTOP“ genannt) und Lithiumfluorochelatophosphate (z.B. $Li(C_2O_4)_2PF_2$). 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 (Li_6PS_5X mit X = Cl, Br, I), Phosphidosilikate (z.B. Li_2SiP_2), Nitridophosphate (z. B. $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,36}$), Nitridoborophosphate (z.B. $Li_{47}B_3P_{14}N_{42}$), Metallsulfidophosphate (z.B. $Li_{10}GeP_2S_{11}$), Granate (z.B. $Li_7La_3Zr_2O_{12}$), Titanphosphate ($Li_{1,5}Al_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$) und Borhydridverbindungen (z.B. $LiBH_4$, $Li_2B_{12}H_{12}$).

Die erfindungsgemäßen stickstoff- und übergangsmetall-haltigen Kompositanodenmaterialien können zum Aufbau einer erfindungsgemäßen galvanischen Zelle verwendet werden. Dazu können sie -in Abhängigkeit von der Art der Gegenelektrode (Kathode)- entweder in (teil)lithiumbeladener oder in (teil)entladener (delithiierter) Form eingesetzt werden. Während die delithiierte Anodenform beim Einsatz eines lithiumbeladenen Kathodenmaterials verwendet wird, gilt für die lithiierte Anodenform das Gegenteil. Dies wird im Folgenden anhand einiger Beispiele erläutert:

So kann die delithiierte Anodenform, beispielsweise Lithiumimid (Li_2NH), gegen ein lithiumreiches Kathodenmaterial, das ist bevorzugt mindestens eine der folgenden Verbindungen ausgewählt aus Li_2O und Li_2O_2, in eine elektrochemische Zelle verbaut werden. Die elektrochemischen Redoxreaktionen sehen dann wie folgt aus:

$$Li_2NH + 2\,Li_2O \rightleftharpoons Li_4NH + Li_2O_2 \quad (9a)$$

$$1.5\,Li_2NH + 2\,Li_2O \rightleftharpoons 1.5\,Li_4NH + LiO_2 \quad (9b)$$

$$Li_2NH + 2\,Li_2O_2 \rightleftharpoons Li_4NH + 2\,LiO_2 \quad (9c)$$

Als Gegenelektrode für eine lithiumarme Form des erfindungsgemäßen Kathodenmaterials (beispielweise LiOH, LiO_2) eignet sich dagegen eine lithiumreiche Form des bevorzugten Anodenmaterials, beispielsweise Li_2MgNH oder Li_4NH. Es kann aber auch Lithiumperoxid verwendet werden, das in Kombination mit lithiumreichen Anodenmaterialien weiteres Lithium aufnehmen kann. Lithiumperoxid ist mit einem mittleren Lithiumgehalt also sowohl in Kombination mit lithiumreichen als auch lithiumarmen Anodenaktivmaterialien einsetzbar. Die elektrochemischen Reaktionen können wie folgt formuliert werden:

$$Li_2MgNH + Li_2O_2 \rightleftharpoons MgNH + 2\,Li_2O \quad (10a)$$

$$Li_4NH + Li_2O_2 \rightleftharpoons Li_2NH + 2\,Li_2O \quad (10b)$$

$$Li_4NH + LiOH \rightleftharpoons Li_2NH + Li_2O + LiH \quad (10c)$$

Bei der Verwendung von Lithiumamid sehen die Lade- Entladereaktionen beispielsweise wie folgt aus:

$$LiNH_2 + 2\,Li_2O \rightleftharpoons Li_2NH + LiH + Li_2O_2 \quad (11a)$$

$$LiNH_2 + 4\,Li_2O \rightleftharpoons Li_4NH + LiH + 2\,Li_2O_2 \quad (11b)$$

$$LiNH_2 + 4\,Li_2O_2 \rightleftharpoons Li_4NH + LiH + 4\,LiO_2 \quad (11c)$$

Beim Einsatz einer teillithiierten Form des Anodenmaterials wird eine für die Lithiumaufnahme ausreichende Menge des Kathodenmaterials entweder in ebenfalls teillithiierter Form oder als Mischung getrennt vorliegender Partikel in lithiumbe- und entladener Form eingesetzt. Dieses Vorgehen des Ausbalancierens der Elektroden ist dem in der Materie bewanderten Fachmann geläufig. Es ist auch möglich, das zur vollständigen Lithiierung notwendige Lithium in Form eines gesondert zugegebenen lithiumreichen Materials, beispielsweise Lithiummetallpulver oder einem lithiumreichen Metalllegierungspulver (beispielsweise einer Li-Si- oder Li-Sn-Legierung) zu bewerkstelligen. (F. Holtstiege, P. Bärmann, R. Nölle, M. Winter, T. Placke, Batteries 2018, 4, 4-39).

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert:

Vergleichsbeispiel:

Die lithiumstickstoffhaltigen mikrokristallinen, pulverförmigen Anodenmaterialien $LiNH_2$ bzw Li_2NH wurden in einer Ar-gefüllten Handschuhbox mit einem übergangsmetallfreiem Leitfähigkeitsverbesserer (Ruß AB 100) sowie PTFE-Pulver (Lieferant: Aldrich) gemischt und mittels Achatmörser kurz homogenisiert. Die Gewichtverhältnisse betrugen 60 Gew% Aktivmaterial; 25 Gew% Ruß; 15 Gew% PTFE. Dann wurde das Elektrodenmaterial auf einen Nickelnetzstromsammler mit 1 cm^2 Fläche aufgebracht und isostatisch für eine Minute mit einem Druck von 10 t verpresst.

Die auf diese Weise angefertigte Anode wurde in einer Glaszelle mit Dreielektrodenanordnung getestet. Neben der lithiumstickstoffhaltigen Elektrode kamen zwei aus Lithiumblechen bestehende Elektroden als Gegen- und Referenzelektrode zum Einsatz. Als Elektrolyt wurde eine 11 %ige $LiPF_6$-Lösung in EC/DMC (1:1) verwendet.

Die Zelle mit $LiNH_2$ wies eine Ruhepotential von 1300 mV, diejenige mit Li_2NH ein solches von 700 mV auf. In beiden Fällen wurde mit sehr geringen Vorschubspannungen bis zu einem Potential von 5 mV polarisiert. Die dabei verbrauchte Ladungsmenge entsprach jeweils knapp 0,1 eq Lithium. Anschließend wurde die Polarität umgedreht und Lithium entnommen. Im Falle $LiNH_2$ konnten lediglich ca. 0,3 Li, im Falle von Li_2NH ca. 0,55 Li extrahiert werden.

Beispiel 1: Herstellung eines stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanodenmaterials durch Vermahlen (hydridbasierter Leitfähigkeitsverbesserer)

In einer Ar-gefüllten Handschuhbox wurden 4,2 g Lithiumimid (Li_2NH) mit einer röntgenographischen Reinheit von 100 %, 2,1 g Zirkonhydrid (grade S von Albemarle Germany, H-Gehalt mindestens 1,9 %) und 0,7 g Ruß (AB 100) in einem Becherglas vorgemischt. Die homogenisierte Mischung wurde zusammen mit ca. 27 g 3 mm-Zirkonkeramikkugeln in einen 50 mL Zirkonkeramik-Mahlbecher gefüllt und verschlossen. Die Mischung wurde dann in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette P7 von Firma Fritsch) 90 Minuten bei 800 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: 6,3 g grauschwarzes, feines Pulver

Beispiel 2: Herstellung eines stickstoff- und übergangsmetallhaltigen Kompositanodenmaterials durch Vermahlen (nitridbasierter Leitfähigkeitsverbesserer)

In einer Ar-gefüllten Handschuhbox wurden 4,0 g Lithiumimid (Li_2NH) (röntgenographische Reinheit 100 %), 0,75 g Titannitrid (< 3 μm von Firma Sigma-Aldrich) und 0,25 g Ruß (AB 100) in einem Becherglas gemischt. Die vorhomogenisierte Mischung wurde zusammen mit ca. 27 g 3 mm-Zirkonkeramikkugeln in einen 50 mL Zirkonkeramik-Mahlbecher gefüllt und verschlossen. Die Mischung wurde dann in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette P7 von Firma Fritsch) 240 Minuten bei 800 rpm im Reversierbetriebsmodus 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 grauschwarzes, feines Pulver

Patentansprüche

1. Wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Kompositanode enthaltend als elektrochemisch aktive Komponente in der Kompositanode eine Metallstickstoffverbindung, gemäß den allgemeinen Formeln (I) und/oder (II)

$$Li_xM^2_z(NH)_{0,5x+z} \quad (I)$$

$$Li_mM^2_n(NH_2)_{1+n} \quad (II) \quad , \text{wobei}$$

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

M^2 = ein Erdalkalielement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba oder einer beliebigen Mischung daraus ist mit

$$x = 0 – 4; \; z = 0 – 2;$$

m = 1 oder 0; n = 1 oder 0, wobei (m + n) = 1 ist,

wobei diese dem voll entladenen, lithiumärmsten Ladezustand der Metallstickstoffverbindungen entsprechen,

einer durch einen Separator davon getrennten Kathode enthaltend Lithium-insertionsfähige Verbindungen ausgewählt aus Metalloxiden, Lithiummetall-oxiden, Lithiumoxiden und Lithiumhydroxid und einen aprotischen Lithiumelektrolyten, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemisch aktiven Metallstickstoffverbindungen der Kompositanode in ein übergangsmetallhaltiges elektronisch oder gemischt-leitfähiges Netzwerk bestehend aus fein verteilten Übergangsmetallen und/oder elektronisch oder gemischt-leitfähigen interstitiellen Übergangsmetallverbindungen eingebettet sind, und das Gewichtsverhältnis zwischen den das Netzwerk bildenden Komponenten und den stickstoffhaltigen Verbindungen I und/oder II im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 2 liegt.

2. Lithium-Batterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das übergangsmetallhaltige elektronisch oder gemischt-leitfähige Netzwerk feinverteilte, nanopartikuläre Übergangsmetallpulver M oder interstitielle Über-gangsmetallverbindungen mit einem elektrochemischen Potential von < 2,5 V gegen Li/Li^+ enthält.

3. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode als Übergangsmetallpulver M die Elemente der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

4. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode elektronisch oder gemischt-leitfähige interstitielle Verbindungen ausgewählt aus Übergangsmetallnitriden und/oder Übergangsmetallcarbiden mindestens eines Elements der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente und/oder Übergangsmetallhydride mindestens eines Elements der 3. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

5. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallpulver und/oder die gemischt-leitfähigen interstitiellen Übergangsmetallverbindungen sowie die elektrochemisch aktiven Metallstickstoffverbindungen in fein verteilter, amorpher oder nanopartikulärer Form mit Partikelgrößen im Bereich von 0,1 – 100 nm, bevorzugt 1 - 30 nm. nm homogen gemischt vorliegen.

6. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den fein verteilten Übergangsmetallen und/oder den elektronisch oder gemischt-leitfähigen interstitiellen Übergangsmetallverbindungen und den stickstoffhaltigen Aktivmaterialien in der Kompositanode im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 5 liegt.

7. Lithium-Batterie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode als elektronisch oder gemischt-leitfähiges übergangsmetallhaltiges Netzwerk fein verteilte Übergangsmetallpulver M mit M = Sc, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn sowie die Seltenerdmetalle La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu oder eine beliebige Mischung der genannten Übergangsmetalle enthält.

8. Lithium-Batterie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode mindestens eine feinverteilte interstitielle Verbindung enthält, ausgewählt aus TiN_n, ZrN_n, HfN_n, VN_n, NbN_n, TaN_n, CrN_n, MoN_n, WN_n, MnN_n,

FeN_n, CoN_n, NiN_n, ZnN_n; $Cr_{1-n}Fe_nN$ mit n = 0,3 bis 1; oder Li_7MnN_4; $LiMoN_2$; $Li_{2,6}Co_{0,2}Cu_{0,15}Fe_{0,05}N$; $Li_{2,7}Fe_{0,3}N$; Li_3FeN_2; $Li_{2,5}Co_{0,2}Cu_{0,1}Ni_{0,1}N$; $Li_{2,6}Co_{0,2}Cu_{0,2}N$; $Li_{2,6}Co_{0,4}N$; TiC, WC; ZrC_{1-m}, HfC_{1-m}, VC_{1-m}, NbC_{1-m}, TaC_{1-m}, Cr_3C_2, Mo_2C, Fe_3C mit m = 0 bis 0,5; oder ScH_2, YH_o, LaH_o, CeH_2, PrH_o, NdH_o, SmH_o, EuH_o, GdH_o, TbH_o, DyH_o, HoH_o, ErH_o, TmH_o, YbH_o, LuH_o, TiH_2, ZrH_2, HfH_2, VH, VH_2, $TaH_{0,5}$, MnH mit o = 2 oder 3.

9. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode mindestens ein elektrochemisch aktives Material ausgewählt aus: Li_2NH, MgNH, CaNH, $Li_2Mg(NH)_2$, $Li_2Ca(NH)_2$, $MgCa(NH)_2$, $Li_4Mg(NH)_3$, $Li_2Mg_2(NH)_3$, $LiNH_2$, eingebettet in eine Matrix bestehend aus einem elektronisch oder gemischt leitfähigen übergangsmetallhaltigen Material, enthält.

10. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode nichtmetallbasierte Leitfähigkeitsverbesserer, lithiumspendende Additive und Binder enthält.

11. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositanode verpresst oder kalandriert ist.

12. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode mindestens ein anionenredoxaktives Material in Form einer Lithiumsauerstoffverbindung, ausgewählt aus: Lithiumhydroxid, Lithiumoxid, Lithiumperoxid und Lithiumsuperoxid sowie gegebenenfalls Lithiumhydrid enthält.

13. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode ein schichtstrukturiertes Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $Li(Ni,Mn,Co)O_2$, $LiNi_{0,80}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$, ein spinellstrukturiertes Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiMn_2O_4$ und $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, eines mit Olivinstruktur ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $LiFePO_4$ und $LiMnPO_4$, eine nichtlithiierte Metallinsertionsverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

elektrolytischem Braunstein oder Vanadiumoxiden, Metallfluoriden oder Metalloxyfluoriden enthält.

14. Lithium-Batterie nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des fein verteilten Übergangsmetalls und/oder der mindestens einen fein verteilten interstitiellen Übergangsverbindung in der Anode 1 Gew.-% bis 33 Gew.-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/073687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i; ***H01M 4/136***(2010.01)i; ***H01M 4/1397***(2010.01)i; ***H01M 4/48***(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0525***(2010.01)i; ***H01M 4/02***(2006.01)i

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013062575 A1 (WIETELMANN ULRICH [DE]) 14 March 2013 (2013-03-14)	1,2,5,6,9-11,13,14
A	paragraphs [0018], [0050] - [0052], [0068]	3,4,7,8,12
	example 10	
Y	CN 105895881 A (UNIV ZHEJIANG) 24 August 2016 (2016-08-24)	1,2,5,6,9-11,13,14
A	embodiments 4 and 9	3,4,7,8,12
	paragraph [0064]	
	figure 10	
	table 2	

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 November 2019	**03 December 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Gregori, Giuliano**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/073687

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2013062575 A1	14 March 2013	NONE	
CN 105895881 A	24 August 2016	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/073687

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M4/04 H01M4/136 H01M4/1397 H01M4/48 H01M4/505
H01M4/525 H01M4/58 H01M10/052 H01M10/0525 H01M4/02
ADD.
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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2013/062575 A1 (WIETELMANN ULRICH [DE]) 14. März 2013 (2013-03-14)	1,2,5,6, 9-11,13, 14
A	Absätze [0018], [0050] - [0052], [0068] Beispiel 10	3,4,7,8, 12

Y	CN 105 895 881 A (UNIV ZHEJIANG) 24. August 2016 (2016-08-24)	1,2,5,6, 9-11,13, 14
A	Ausführungsform 4 und 9 Absatz [0064] Abbildung 10 Tabelle 2	3,4,7,8, 12

☐ 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
22. November 2019	03/12/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gregori, Giuliano

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/073687

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2013062575 A1	14-03-2013	KEINE	
CN 105895881 A	24-08-2016	KEINE	