

(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
22. Mai 2014 (22.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/076304 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 35/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/074177

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2013 (19.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 022 606.3
19. November 2012 (19.11.2012) DE
10 2012 023 279.9
19. November 2012 (19.11.2012) DE
10 2012 022 604.7
19. November 2012 (19.11.2012) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **BITTNER, Andreas**; Balthasar-Neumann-Str.
38, 97236 Randersacker (DE). **GUNTOW, Uwe**; Dr.-
Heinr.-Wunderl.-Str. 4, 97076 Würzburg (DE).
OLSOWSKI, Birke-Elisabeth; Speckertsweg 72a, 97209
Veitshöchheim (DE). **SCHULZ, Jochen**; Am
Schenkenfeld 41, 97209 Veitshöchheim (DE). **RÖMER,
Manfred**; Odenwaldstr. 20, 97076 Würzburg (DE).
MILDE, Moritz; Domerschulstr. 9, 97070 Würzburg
(DE). **ANFIMOVAITE, Vilija**; Annastr. 13, 97072
Würzburg (DE).

(74) Anwalt: **RIEPE, Hans-Gerd**; Theresienhöhe 13, 80339
München (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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) **Title:** PARTICULATE ELECTRODE MATERIAL HAVING A COATING MADE OF A CRYSTALLINE INORGANIC MATERIAL AND/OR AN INORGANIC-ORGANIC HYBRID POLYMER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung :** PARTIKULÄRES ELEKTRODENMATERIAL MIT EINER BESCHICHTUNG AUS EINEM KRISTALLINEN ANORGANISCHEN MATERIAL UND/ODER EINEM ANORGANISCH-ORGANISCHEN HYBRIDPOLYMER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a particulate electrode material which has a high energy density, security and durability (stability against degradation and material fatigue). The electrode material is also characterized by having a high electric conductivity and also a high ionic conductivity and as a result reaches very low resistance values. Furthermore, the invention also relates to a method for coating particulate electrode material, according to which the claimed electrode material can be produced. The invention further relates to uses of the claimed electrode material.

(57) **Zusammenfassung:** Erfindungsgemäß wird ein partikuläres Elektrodenmaterial bereitgestellt, welches eine hohe Energiedichte, Sicherheit und Langlebigkeit (Stabilität gegen Degradation und Materialermüdung) aufweist. Ferner zeichnet sich das Elektrodenmaterial sowohl durch eine hohe elektrische als auch eine hohe ionische Leitfähigkeit aus und erreicht dadurch sehr geringe Widerstandswerte. Darüberhinaus wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Beschichtung von partikulärem Elektrodenmaterial bereitgestellt, mit welchem das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial hergestellt werden kann. Letztlich werden Verwendungen des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials aufgezeigt.

WO 2014/076304 A2

Partikuläres Elektrodenmaterial mit einer Beschichtung aus einem kristallinen anorganischen Material und/oder einem anorganisch-organischen Hybridpolymer und Verfahren zu dessen Herstellung

5 Erfindungsgemäß wird ein partikuläres Elektrodenmaterial bereitgestellt, welches eine hohe Energiedichte, Sicherheit und Langlebigkeit (Stabilität gegen Degradation und Materialermüdung) aufweist. Ferner zeichnet sich das Elektrodenmaterial sowohl durch eine hohe elektrische als auch eine hohe ionische Leitfähigkeit aus und erreicht dadurch sehr geringe Widerstandswerte. Darüberhinaus wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Beschichtung von partikulärem Elektrodenmaterial bereitgestellt, mit welchem das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial hergestellt werden kann. Letztlich werden Verwendungen des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials aufgezeigt.

Ansatz für die im Folgenden beschriebene Innovation ist die durch Reaktion mit dem Elektrolyten verursachte und dauerhafte Oberflächenpassivierung von Elektrodenmaterialien in Lithium-Akkumulatoren. Dieser folgt in der Regel eine fortschreitende Degradation der Akkumaterialien. Sie ist letztlich verantwortlich für deren begrenzte Lebensdauer.

Diese Reaktionen äußern sich besonders stark bei hoher Spannungsbelastung. Das bedeutet, dass die Akkus nicht ihr volles Energiespeicherungspotential nutzen können. Die dadurch entstehende Solid-Elektrolyte-Interphase (SEI) bewirkt außerdem einen Widersand für die Interkalation von Ladungsträgern, also sowohl Elektronen als auch Lithium-Ionen. Damit verbunden ist eine begrenzte Strombelastbarkeit, die wiederum die Leistungsdichte dieser Akkumulatoren begrenzt.

Bisher ließen sich diese Negativ-Effekte mit einer Veredelung von Akkumaterialien durch Partikelbeschichtungen aus Metalloxiden oder -fluoriden (US 2011/0076556 A1, US 2011/0111298 A1) reduzieren.

Damit ist es zwar möglich, die Aktivmaterialpartikel vor unerwünschten Reaktionen zu schützen, allerdings ist diese Verbesserung mit einer erschwerten Ladungsträgerinterkalation - besonders von Lithium-Ionen - verbunden. Diese äußert sich in einem erhöhten Widerstand durch den erschwerten Ionentransport in das Aktivmaterial hinein. Der hohe Widerstand wirkt sich wiederum nachteilig auf die Energie- und Leistungsdichte der Batterien aus.

Um eine breite Anwendung neuer Akkugenerationen in stationären Energiespeichern und Elektrofahrzeugen realisieren zu können, gilt es die dafür eingesetzten Materialien in Bezug auf die Energiedichte, Leistungsdichte, Sicherheit und Langlebigkeit zu verbessern.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines beschichteten Elektrodenmaterials, dessen Beschichtung eine gegenüber dem Stand der Technik höhere Leitfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch das beschichtete partikuläre Elektrodenmaterial gemäß Anspruch 1, die Verfahren zur Beschichtung von partikulärem Elektrodenmaterial gemäß einem der Ansprüche 15, 21 und 25, die Verwendung von anorganischen Materialien und Hybridpolymeren gemäß Anspruch 26 und die Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials gemäß Anspruch 27 gelöst. Die abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein beschichtetes partikuläres Elektrodenmaterial bereitgestellt, enthaltend ein partikuläres Elektrodenmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden und Lithium-deinterkalierenden Substanzen, welches zumindest bereichsweise

- a) eine nanostrukturierte Beschichtung, welche mindestens ein kristallines, partikuläres, anorganisches Material enthält oder daraus besteht; und/oder
 - b) eine Hybridpolymerbeschichtung, welche mindestens ein anorganisch-organisches Hybridpolymer enthält oder daraus besteht;
- aufweist.

Unter dem Begriff „partikulär“ bzw. dem Begriff „Partikel“ werden erfindungsgemäß nicht nur runde Körper verstanden, sondern beispielsweise auch Körper in Form von Blättchen, Stäbchen, Drähten und/oder Fasern. Unter dem Begriff „Hybridpolymer“ wird verstanden, dass zwischen den anorganischen und den organischen Bestandteilen (bzw. Phasen) des Polymers chemisch kovalente Bindungen bestehen.

Der Vorteil der Verwendung eines kristallinen, partikulären, anorganischen Materials in der Beschichtung ist, dass Oberflächeneffekte an den Korngrenzen der Partikel ausgenutzt werden und durch die dort vermehrt vorhandenen Ladungsträger und freien Gitterplätze der Ladungsträgertransport in das Elektrodenmaterial erleichtert und damit verbessert wird. Damit ist es möglich, nicht nur die bisherigen Schichteigenschaften zu erzielen, sondern zudem eine Verbesserung der Leistungsdichte von Elektrodenmaterialien zu erreichen.

Der Vorteil der Verwendung eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in der Beschichtung ist, dass die Eigenschaften von Hybridpolymeren gezielt durch verschiedene funktionelle Gruppen eingestellt werden können. Damit ist es möglich, eine Beschichtung zu schaffen, die sich durch eine hohe Stabilität, eine gute Flexibilität sowie insbesondere eine hohe Ionenleitfähigkeit auszeichnet. Es können somit Leitfähigkeitswerte von $\geq 10^{-4}$ S/cm und hohe Energie- und Leistungsdichten erreicht werden. Die thermische Belastbarkeit der Hybridpolymere sowie ihre chemische und elektrochemische Stabilität bewirken zudem eine Verbesserung der Sicherheit, Langlebigkeit und Hochvoltfähigkeit der damit beschichteten Elektrodenmaterialien. Ein weiterer Vorteil ist das Gewicht einer Hybridpolymerbeschichtung, das deutlich geringer ist als bisherige Beschichtungen aus Metalloxiden oder Metallfluoriden und folglich die spezifischen Leistungsparameter des Akkus verbessert. Ferner ist die Hybridpolymerbeschichtung hoch elastisch. Sie ist somit besonders geeignet für Elektrodenmaterialien mit hoher Volumenausdehnung wie zum Beispiel Silizium (Ausdehnung: 300 % - 400 %).

Der Vorteil der Verwendung sowohl eines kristallinen, partikulären, anorganischen Materials als auch eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in der Beschichtung ist, dass die Beschichtung für Elektronen und Ionen hochtransmissiv ist. Der Grund ist die Kompositstruktur der Beschichtung, welche sich sowohl durch harte, e^- -leitende, anorganische Kristallitbereiche, als auch durch flexible, Li^+ -leitende, anorganisch-organische Hybridpolymerbereiche auszeichnet. Die Segmentierung beider Bereiche ist bei dieser neuen Beschichtung bis auf Nanoskala optimiert, wodurch eine bestmögliche Interkalation beider Ladungsträger und somit eine Verringerung des dazugehörigen Widerstandes ermöglicht wird. Durch die hohe Flexibilität der vielen kleinen Hybridpolymerbereiche sowie die große Härte der halbleitenden Kristallkörner ist dieser innovative Beschichtungstyp besonders beständig gegen Materialermüdung. Dies gilt sowohl für die Batterieherstellungsphase als auch für den Betrieb. Er ist somit besonders geeignet für Elektrodenmaterialien mit hoher Volumenausdehnung wie zum Beispiel Silizium (Ausdehnung: 300 % - 400 %). Hinzu kommt noch die hohe thermische, chemische und elektrochemische Stabilität beider Materialien, die somit dauerhaften Schutz durch diesen neuen Beschichtungstyp gewährleistet.

Das beschichtete partikuläre Elektrodenmaterial kann dadurch gekennzeichnet sein, dass das anorganischen Material eine Partikelgröße im Bereich von 0,5 bis 500 nm, bevorzugt von 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 20 nm, insbesondere von 1 bis 10 nm, aufweist.

5

Bei dem anorganischen Material kann es sich um ein halbleitendes bis leitendes Material handeln.

10

Das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial kann zur Herstellung von Energiespeicher geeignet sein, die eine Leistungsdichte bis 15.000 W/kg, bevorzugt von 1.000 W/kg bis 15.000 W/kg, und/oder eine Energiedichte von 150 Wh/kg bis 1.000 Wh/kg aufweisen.

15

Bevorzugt ist das Elektrodenmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffen, Legierungen aus Si, Li, Ge, Sn, Al, Sb, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-y}\text{A}_y\text{Ti}_5\text{M}_x\text{O}_{12}$ (A = Mg, Ca, Al; M = Ge, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{1-x}\text{O}_2$ (M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon), $(\text{Li}, \text{A})_x(\text{M}, \text{N})_z\text{O}_{v-w}\text{X}_w$ (A = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon; X = F, Si), LiFePO_4 , $(\text{Li}, \text{A})(\text{M}, \text{B})\text{PO}_4$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Cr oder eine Kombination davon), LiVPO_4F , $(\text{Li}, \text{A})_2(\text{M}, \text{B})\text{PO}_4\text{F}$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu oder eine Kombination davon), $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{2-x}\text{O}_4$ (M = Mn; N = Co, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon) und Mischungen oder Kombinationen derselbigen.

20

25

30

Das anorganische Material kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Chalkogeniden, Halogeniden, Siliziden, Boriden, Nitriden, Phosphiden, Arseniden, Antimoniden, Carbiden, Carboniten, Carbonitriden und Oxinitriden der Elemente Zn, Al, In, Sn, Ti, Si, Li, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Fe, Ca, Ta, Cd, Ce, Be, Bi, Sc, Rh, Pd, Ag, Cd, Ru, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Mg, Cu, Y,

Fe, Ga, Ge, Hg, S, Se, Sb, Te, B, C und I, sowie den reinen Elementen und Mischungen oder Kombinationen derselben.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die nanostrukturierte anorganische Beschichtung zumindest bereichsweise porös.

Das anorganisch-organische Hybridpolymer kann auf Cohydrolyse und Cokondensation von organisch substituierten Silanen mit hydrolysierbaren Funktionalitäten basieren. Das anorganische Gerüst der Hybridpolymere kann aus einem Si-O-Si-Netzwerk bestehen, in das zusätzlich Elemente, vorzugsweise Halbmatalle oder Metalle ausgewählt aus der Gruppe $M = \text{Li, B, Ge, Al, Zr}$ und Ti , als Heteroatome eingebaut werden können, so dass Si-O-M- bzw. Si-O-M⁺- und M-O-M-Bindungen entstehen. Damit lassen sich Materialeigenschaften, wie die Leitfähigkeit sowie die thermische, chemische und elektrochemische Stabilität, gezielt einstellen.

20 Einen wesentlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat allerdings ebenso die Art der verwendeten organischen Modifizierung. Über unreaktive Gruppen, die als Netzwerkwandler fungieren, wie zum Beispiel Alkyl-, Phenyl-, (Per)fluoroalkyl, (Per)fluoroaryl, Polyether, Isocyanat oder Nitrilgruppen sowie organische Carbonate, lässt sich beispielsweise die Zähigkeit und Flexibilität des Hybridpolymers beeinflussen. Mit reaktiven Gruppen, die als Netzwerkbildner dienen, wie zum Beispiel Vinyl-, Methacryl-, Allyl-, Styryl-, Cyanurat- oder Epoxygruppen, lässt sich über Polymerisationsreaktionen ein zusätzliches organisches Netzwerk aufbauen.

30 In einer bevorzugten Ausgestaltungsform enthält das anorganisch-organische Hybridpolymer ein anorganisch-oxidisches Gerüst bestehend aus ionenleitfähigen Si-O-Si-Bindungen, wobei dieses Gerüst optional zusätzlich oxidische Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{Li, B, Zr, Al, Ti, Ge, P, As, Mg, Ca, Cr, W}$ und/oder organische Substituenten (primär an Si gebunden) aus Vinyl, Alkyl, Acryl, Methacryl, Epoxy, PEG, Aryl, Styryl, (Per)fluoroalkyl, (Per)fluoroaryl, Nitril, Isocyanat oder organischen Carbonaten, und/oder Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Styrol-, Epoxy- oder Cyanurat-Funktionalitäten enthält.

In dieses Netzwerk können zum Beispiel Lithiumsalze eingebracht werden, um eine erhöhte ionische Leitfähigkeit zu erzielen.

5 Folglich enthält das Hybridpolymer in einer bevorzugten Aufgestaltungsform ein Lithiumsalz. Mit der Einbringung eines Lithiumsalzes in das Hybridpolymer-Netzwerk ist zudem eine Leitfähigkeit in den organischen Bereichen des Hybridpolymers erzielbar. Dadurch kann die Leitfähigkeit noch weiter gesteigert werden. Das Lithiumsalz ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 ,
10 LiAsF_6 , LiTf , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$.

Die Hybridpolymerbeschichtung kann eine nanostrukturierte Hybridpolymerbeschichtung sein. Bevorzugt weist die Hybridpolymerbeschichtung eine Lithium-Ionenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-7} S/cm bis 1 S/cm, bevorzugt von 10^{-6} S/cm bis $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, insbesondere von 10^{-4} S/cm bis 10^{-3} S/cm, auf.

Die Hybridpolymerbeschichtung kann erfindungsgemäß eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 500 nm, bevorzugt von 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt
20 von 1 bis 20 nm, insbesondere von 1 bis 10 nm, aufweisen.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform ist die Hybridpolymerbeschichtung elastisch und weist bevorzugt ein E-Modul von 10 kPa bis 100 MPa, besonders bevorzugt 10 kPa bis 1 MPa, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform führen erst Temperaturen oberhalb von 300 °C zu einer thermischen Zersetzung der Hybridpolymerbeschichtung.

Das mit Hybridpolymer beschichtete Elektrodenmaterial kann bei Potentialen bis ≥ 5 V vs Li/Li^+ elektrochemisch stabil sein. Zusätzlich kann sich das mit Hybridpolymer beschichtete Elektrodenmaterial durch eine Betriebsdauer von
30 100 bis 100.000 Zyklen auszeichnen.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform ist das kristalline, partikuläre anorganische Material elektronenleitend und/oder das anorganisch-organische Hybridpolymer ionenleitend ist.

- 5 Ferner wird ein erstes erfindungsgemäßes Verfahren zur Beschichtung von
partikulärem Elektrodenmaterial mit einer partikulären, nanostrukturierten
Beschichtung bereitgestellt, bei dem
- a) mindestens ein Präkursor einer Metall- oder Halbmetallverbindung oder
eine Metall- oder Halbmetallverbindung in einem Lösungsmittel gelöst
oder dispergiert wird,
 - 10 b) mindestens eine polymerisierbare, organische Substanz zugesetzt wird;
 - c) die Lösung mit mindestens zumindest einem partikulären Elektroden-
material kontaktiert wird, wobei Elektrodenmaterial mit einer nano-
strukturierten Beschichtung entsteht; und
 - d) das beschichtete Elektrodenmaterial isoliert und getempert wird.

15

Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität aus. So sind damit
Dotierungen sehr einfach möglich, wodurch eine weitere Leitfähigkeitsverbes-
serung erzielt werden kann. Vergleichbar niedrige Materialkosten, ein gerin-
ger apparativer Aufwand und einfache Hochskalierbarkeit sind weitere Vortei-
le dieses Verfahrens.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dadurch gekennzeichnet sein, dass das
polare Lösungsmittel in Schritt a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
anorganischen und organischen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser
und/oder Alkohol.

25

Ferner ist bevorzugt, dass vor oder nach Schritt a) der mindestens eine
Präkursor einer Metall- oder Halbmetallverbindung oder die Metall- oder
Halbmetallverbindung mit einer anorganischen oder organischen Säure, be-
vorzugt Salpetersäure, kontaktiert wird. Die Zugabe einer Säure hat den Vor-
teil, dass die Löslichkeit des Präkursors einer Metall- oder Halbmetallverbin-
dung in dem polaren Lösungsmittel entscheidend verbessert wird.

30

Die polymerisierbare, organische Substanz in Schritt b) kann eine Säure ent-
halten oder daraus bestehen, bevorzugt eine Säure ausgewählt aus der Grup-

35

pe bestehend aus organischen und anorganischen Säuren, bevorzugt organische Carbonsäuren mit mehr als einer Säurefunktionalität, insbesondere Zitronensäure.

5 Zusätzlich kann die polymerisierbare, organische Substanz in Schritt b) einen Alkohol enthalten oder daraus bestehen, bevorzugt einen Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen mit mehr als einer Alkoholfunktionalität, bevorzugt polymere Alkohole mit mehr als einer Alkoholfunktionalität, insbesondere (Poly-)Ethylenglykol und/oder (Poly-)Propylenglykol.

10

Das Tempern in Schritt d) umfasst bevorzugt den/die folgenden Schritt(e):

- a) Trocknen der Partikel, bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C; und/oder
- b) Pyrolysieren und/oder Kristallisieren der Partikel, bevorzugt bei einer

15

Temperatur von 500 bis 700 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung des erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials verwendet werden.

20

Darüberhinaus wird ein zweites erfindungsgemäßes Verfahren zur Beschichtung von einem partikulärem Elektrodenmaterial mit einer Hybridpolymerbeschichtung bereitgestellt, bei dem

25

i) ein Sol aus einem organisch modifizierten, polysiloxanhaltigen Material bereitgestellt wird und mit Elektrodenmaterial, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden und Lithium-deinterkalierenden Substanzen, und gegebenenfalls mit mindestens einem organischen Lösungsmittel, gemischt wird; und

ii) das organische Lösungsmittel abgetrennt wird, wobei Elektrodenmaterial mit einer nanostrukturierten Hybridpolymerbeschichtung entsteht; und

30

iii) das Elektrodenmaterial mit der nanostrukturierten Hybridpolymerbeschichtung isoliert, getrocknet und gehärtet wird.

Unter einem Sol ist eine kolloidale Dispersion in einem Lösungsmittel zu verstehen.

Hierbei kann in Schritt i) mindestens ein Lithiumsalz und/oder mindestens ein Härter zugegeben werden.

5 Das organische Lösungsmittel ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln, welche das organisch modifizierte, polysiloxanhaltige Material lösen.

10 Dieses erfindungsgemäße Verfahren kann dadurch gekennzeichnet sein, dass in Schritt iii)

- a) bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C für 20 bis 40 min getrocknet wird; und/oder
- b) bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C für 0,5 bis 5 Stunden gehärtet wird.

15

Dieses erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung von erfindungsgemäßigem Elektrodenmaterial verwendet werden.

20

Zudem wird ein drittes erfindungsgemäßes Verfahren zur Beschichtung von partikulärem Elektrodenmaterial mit einer nanostrukturierten Beschichtung enthaltend ein kristallines anorganisches Material und ein anorganisch-organisches Hydridpolymer bereitgestellt. Dieses Verfahren umfasst die Schritte:

25

- a) Durchführung des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens; und
- b) Durchführung des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens mit der Maßgabe, dass als Elektrodenmaterial in Schritt i) des zweiten Verfahrens das beschichtete Elektrodenmaterial aus Schritt d) des ersten Verfahrens verwendet wird.

Erfindungsgemäß wird ferner die Verwendung von

30

- a) anorganischen Materialien, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chalkogeniden, Halogeniden, Siliziden, Boriden, Nitriden, Phosphiden, Arseniden, Antimoniden, Carbiden, Carboniten, Carbonitriden und Oxinitriden der Elemente Zn, Al, In, Sn, Ti, Si, Li, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Fe, Ca, Ta, Cd, Ce, Be, Bi, Sc, Rh, Pd, Ag, Cd, Ru, La, Pr, Nd, Sm,

Eu, Gd, Mg, Cu, Y, Fe, Ga, Ge, Hg, S, Se, Sb, Te, B, C und I, sowie den reinen Elementen und Mischungen oder Kombinationen derselben;
und/oder

- 5 b) einem Hybridpolymer enthaltend ein Sol-Gel Material, das aus organisch substituierten Silanen mit hydrolysierbaren Funktionalitäten hergestellt wird und optional Lithiumsalz enthält;

zur Beschichtung, bevorzugt partikulären und/oder kristallinen Beschichtung, von partikulärem Elektrodenmaterial oder Katalysatormaterial vorgeschlagen.

- 10 Zudem wird vorgeschlagen, das erfindungsgemäße beschichtete Elektrodenmaterial in Energiespeichern, bevorzugt in Lithium-Akkumulatoren und/oder in Doppelschichtkondensatoren, zu verwenden.

- 15 Ferner kann das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial als Katalysatormaterial verwendet werden. Die Verwendung als Katalysatormaterial hat den Vorteil, dass sowohl die große Anzahl an aktiven Zentren aus kleinsten Kristallkörnern als auch die damit entstandene hohe spezifische Oberfläche eine besonders hohe katalytische Aktivität des Schichtmaterials garantieren.

- 20 Anhand der nachfolgenden Beispiele und Figuren soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier dargestellten spezifischen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

- 25 Figur 1 zeigt den modellhaften Aufbau eines Elektrodenmaterials 1 mit partikulärer, nanostrukturierter Beschichtung 2.

Figur 2 zeigt die TEM-Abbildung des Profils eines mit partikulärem ZnO beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ -Partikels.

- 30 Figur 3 zeigt das Elementprofil (C: schwarz; Zn: grau; Ni, Co, Mn, O nicht dargestellt) durch die Oberfläche eines mit partikulärem ZnO beschichteten $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ -Partikels, mittels EDX-Linescan einer TEM-Lamelle aus in „Kleber“ (Kohlenstoff) eingebetteten Partikeln (Figur 3A). Ferner ist das Röntgendiffraktogramm von mit partikulärem ZnO beschichteten
35 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ -Partikeln gezeigt (Figur 3B).

Figur 4 zeigt Lademessungen (schwarzes Dreieck mit Spitze nach oben) und Entlademessungen (schwarzes Dreieck mit Spitze nach unten) von $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, welches mit partikulärem ZnO beschichtet ist (graue, obere Kurven) oder unbeschichtet ist (schwarze, untere Kurven), bei unterschiedlichen C-Raten.

Figur 5 zeigt den modellhaften Aufbau eines mit Hybridpolymer 2 beschichteten Elektrodenmaterials 1.

Figur 6 zeigt die TEM Abbildung des Profils eines mit Hybridpolymer beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Partikels.

Figur 7 zeigt den Nachweis einer vollständigen Hybridpolymerbeschichtung auf $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ mittels eines ESCA-Tiefenprofils.

Figur 8 zeigt eine Leitfähigkeitsmessung eines LiClO_4 enthaltenden Hybridpolymermaterials.

Figur 9 zeigt das Kraft-Weg-Diagramm eines elastischen Hybridpolymermaterials (grau: Messung, schwarz: Fit der Messung).

Figur 10 zeigt die DSC-/TG-Messungen unter Argon-Atmosphäre von Hybridpolymermaterial mit LiClO_4 (●) bzw. ohne LiClO_4 (x).

Figur 11 zeigt das Zyklovoltammogramm eines LiClO_4 enthaltenden Hybridpolymermaterials (AE = Pt und GE = Li)

Figur 12 zeigt Lademessungen (Dreiecke mit Spitze nach oben) und Entlademessungen (Dreiecke mit Spitze nach unten) von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, welches mit Hybridpolymer beschichtet ist (graue, weniger stark abfallende Kurven) oder unbeschichtet ist (schwarze, stärker abfallende Kurven).

Figur 13 zeigt die Ladekurven (oberes Diagramm) und Entladekurven (unteres Diagramm) von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, welches mit Hybridpolymer beschichtet ist (graue Kurven mit durchgehenden Linien) oder unbeschichtet ist (schwarze

Kurven mit gestrichelten Linien), von unterschiedlichen Zyklen.

Figur 14 beschreibt ein partikuläres Elektrodenmaterial 1 mit einer nanostrukturierten Beschichtung bestehend aus einem kristallinen, partikulären anorganischen Material 2 und einem anorganisch-organischen Hybridpolymer 3. Die Beschichtung weist sowohl elektronenleitende als auch ionenleitende Bereiche auf (siehe vergrößerten Bereich).

Beispiel 1 – Verfahren zu Herstellung einer nanostrukturierten partikulären Beschichtung auf einem partikulären Elektrodenmaterial

Ein Beispiel ist die feinkörnige Zinkoxidbeschichtung auf $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, bestehend aus winzigen ($d < 20 \text{ nm}$), nahezu identisch großen und gleichmäßig angeordneten Zinkoxid-Kristalliten.

Die Herstellung ist möglich über ein modifiziertes Pechini-Sol-Gel-Verfahren, eine Weiterentwicklung eines Prozesses zur Herstellung unstrukturierter Partikelbeschichtungen:

In einer 1000 ml Flasche werden 500 ml Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:8 eingefüllt. Bei kontinuierlichem Rühren werden zunächst 1,34 g Zinkacetat hinzu gegeben und anschließend durch Zutropfen von 500 μl Salpetersäure (10 mol/l) in Lösung gebracht. Anschließend werden 2,57 g Zitronensäure und 30 g Polyethylenglycol zu gesetzt.

Parallel dazu werden 40 g des zu beschichtenden $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ in weiteren 100 ml des Lösungsmittels (Wasser und Ethanol im Verhältnis 1 :8) dispergiert.

Nach einer Stunde Rührzeit werden die 100 ml Lösungsmittel den $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ Partikeln der Beschichtungslösung zu gesetzt. Die Mischung wird daraufhin weitere 24 Stunden gerührt.

Die beschichteten Partikel werden anschließend abzentrifugiert und bei einer Temperatur von 100 °C für 2 Stunden vorgetrocknet.

Danach werden die beschichteten Partikel mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute auf eine Temperatur von 600 °C gebracht und für 30 Minuten gesintert.

Beispiel 2 – Verfahren zur Herstellung einer Hybridpolymerbeschichtung auf einem partikulären Elektrodenmaterial

Synthese von einem Li⁺-leitfähigen Hybridpolymer (= Beschichtungsmaterial)

In einem 250 ml Kolben werden 152 g (0,29 mol) 2-Methoxypolyäthylenoxydpropyltrimethoxysilan mit 2,634 g Lithiumhydroxid gerührt (Mischung 1).

Parallel werden in einen 100 ml Kolben 23,6 g (0,1 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan mit 140 g Diethylcarbonat eingewogen und 2,7 g (0,15 mol) destilliertes Wasser hinzugefügt (Mischung 2). Die Mischung wird gerührt.

Nach Erreichen des Klarpunkts von Mischung 2 wird dieser die homogene Mischung 1 zu gesetzt.

Nach einigen Tagen wird das Lösungsmittel abrotiert bei 40 °C und einem Druck von 28 mbar.

Beschichtungsverfahren

In einem 1 l Kolben werden 30 g Elektrodenmaterial unter Argon eingewogen. Anschließend werden 400 g Dimethylcarbonat und 0,9 g Beschichtungsmaterial (optional mit Lithiumsalz oder 0,01 g Bortrifluoridethylaminkomplex) hinzugewogen.

Der Kolben wird am mit Argon gespülten Rotationsverdampfer langsam bewegt. Nach ca. 30 min wird bei 40 °C mit dem Abrotieren begonnen - bis zu einem Druck von 12 mbar.

Abschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und 1 Stunde unter diesen Bedingungen abrotiert.

Beispiel 3 – Verfahren zur Herstellung einer nanostrukturierten partikulären

Beschichtung und einer Hybridpolymerbeschichtung einer auf einem partikulären Elektrodenmaterial

Schritt 1: Synthese der e⁻-leitfähigen Beschichtung aus Metalloxidkristalliten

5

In einer 1000 ml Flasche werden 500 ml Wasser und Ethanol im Verhältnis 1 :8 eingefüllt.

10

Bei kontinuierlichem Rühren werden zunächst 1,34 g Zinkacetat (optional mit kleinem Aluminiumacetatanteil) hinzugegeben und anschließend durch Zutropfen von 500 µl Salpetersäure (10 mol/l) in Lösung gebracht.

15

Anschließend werden 2,57 g Zitronensäure und 30 g Polyethylenglycol zu gesetzt. Parallel dazu werden 40 g des zu beschichtenden Li(Ni,Co,Mn)O₂ in weiteren 100 ml des Lösungsmittels (Wasser und Ethanol im Verhältnis 1 :8) dispergiert.

20

Nach einer Stunde Rührzeit werden die 100 ml Lösungsmittel mit den Li(Ni,Co,Mn)O₂-Partikeln der Beschichtungslösung zu gesetzt. Die Mischung wird weitere 24 Stunden gerührt.

25

Die beschichteten Partikel werden anschließend abzentrifugiert und bei einer Temperatur von 100 °C für 2 Stunden vorgetrocknet.

Danach werden die beschichteten Partikel mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute auf eine Temperatur von 600 °C gebracht und für 30 Minuten gesintert.

Schritt 2: Synthese der Beschichtungsbereiche aus Li⁺-leitfähigem Hybridpolymer

30

In einem 250 ml Kolben werden 152 g (0,29 mol) 2-Methoxypolyethylenoxydpropyltrimethoxysilan mit 2,634 g Lithiumhydroxid gerührt (Mischung 1).

35

Parallel werden in einen 100 ml Kolben 23,6 g (0,1 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan mit 140 g Diethylcarbonat eingewogen und 2,7 g (0,15 mol)

destilliertes Wasser werden hinzugefügt (Mischung 2). Die Mischung wird gerührt.

5 Nach Erreichen des Klarpunkts von Mischung 2 wird dieser die homogene Mischung 1 zugesetzt.

Nach einigen Tagen wird das Lösungsmittel bei 40 °C und 28 mbar vom Beschichtungsmaterial abrotiert.

10 In einem 1 l Kolben werden 30 g des weiter zu beschichtenden Elektrodenmaterials unter Argon eingewogen. Anschließend werden 400 g Dimethylcarbonat und 0,9 g Beschichtungsmaterial (optional Lithiumsalz oder 0,01 g Bortrifluoridethylaminkomplex) hinzugewogen.

15 Der Kolben wird am mit Argon gespülten Rotationsverdampfer langsam bewegt. Nach ca. 30 min wird bei 40 °C mit dem Abrotieren begonnen bis zu 12 mbar.

20 Abschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und 1 Stunde unter diesen Bedingungen abrotiert.

Patentansprüche

5

1. Beschichtetes partikuläres Elektrodenmaterial, enthaltend ein partikuläres Elektrodenmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden und Lithium-deinterkalierenden Substanzen, welches zumindest bereichsweise

10

- a) eine nanostrukturierte Beschichtung, welche mindestens ein kristallines, partikuläres, anorganisches Material enthält oder daraus besteht; und/oder
- b) eine Hybridpolymerbeschichtung, welche mindestens ein anorganisch-organisches Hybridpolymer enthält oder daraus besteht;

15

aufweist.

2. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Material eine Partikelgröße im Bereich von 0,5 bis 500 nm, bevorzugt von 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 20 nm, insbesondere von 1 bis 10 nm, aufweist.

20

3. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem anorganischen Material um ein halbleitendes bis leitendes Material handelt.

25

4. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chalkogeniden, Halogeniden, Siliziden, Boriden, Nitriden, Phosphiden, Arseniden, Antimoniden, Carbiden, Carboniten, Carbonitriden und Oxinitriden der Elemente Zn, Al, In, Sn, Ti, Si, Li, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Fe, Ca, Ta, Cd, Ce, Be, Bi, Sc, Rh, Pd, Ag, Cd, Ru, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Mg, Cu, Y, Fe, Ga, Ge, Hg, S, Se, Sb, Te, B, C und I, sowie den reinen Elementen und Mischungen oder Kombinationen derselben.

30

5. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nanostrukturierte anorganische Beschichtung zumindest bereichsweise porös ist.
- 5 6. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hybridpolymerbeschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 500 nm, bevorzugt von 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 20 nm, insbesondere von 1 bis 10 nm, aufweist.
- 10 7. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganisch-organische Hybridpolymer ein anorganisch-oxidisches Gerüst bestehend aus Si-O-Li-Bindungen und/oder Si-O^{Li+}-Bindungen enthält, wobei dieses Gerüst optional zusätzlich oxidische Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, Zr, Al, Ti, Ge, P, As, Mg, Ca, Cr, W und/oder
15 organische Substituenten (primär an Si gebunden) aus Vinyl, Alkyl, Acryl, Methacryl, Epoxy, PEG, Aryl, Styryl, (Per)fluoroalkyl, (Per)fluoroaryl, Nitril, Isocyanat oder organischen Carbonaten, und/oder Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Styrol-, Epoxy- oder Cyanurat-Funktionalitäten enthält.
- 20 8. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganisch-organische Hybridpolymer ein Lithiumsalz enthält, wobei das Lithiumsalz bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆, LiSiF₆, LiBF₄, LiBr, LiI, LiSCN, LiSbF₆, LiAsF₆, LiTf_a, LiDFOB,
25 LiBOB, LiTFSI, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, LiC(C₂F₅SO₂)₃.
- 30 9. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hybridpolymerbeschichtung eine nanostrukturierte Hybridpolymerbeschichtung ist und/oder die Hybridpolymerbeschichtung eine Lithium-Ionenleitfähigkeit im Bereich von 10⁻⁷ S/cm bis 1 S/cm, bevorzugt von

10^{-6} S/cm bis $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, insbesondere von 10^{-4} S/cm bis 10^{-3} S/cm, aufweist.

- 5 10. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hybridpolymerbeschichtung elastisch ist und bevorzugt ein E-Modul von 10 kPa bis 100 MPa, besonders bevorzugt 10 kPa bis 1 MPa, aufweist und/oder dass sich die Hybridpolymerbeschichtung erst ab Temperaturen oberhalb von 300 °C thermisch zersetzt.
- 10 11. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem Hybridpolymer beschichtete Elektrodenmaterial bei Potentialen ≥ 5 V vs. Li/Li⁺ elektrochemisch stabil ist und/oder eine Betriebsdauer von 100 bis 100.000 Zyklen aufweist.
- 15 12. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline, partikuläre anorganische Material elektronenleitend ist und/oder das anorganisch-organische Hybridpolymer ionenleitend ist.
- 20 13. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das beschichtete Elektrodenmaterial zur Herstellung von Energiespeicher geeignet ist, die eine Leistungsdichte von 1.000 W/kg bis 15.000 W/kg und/oder eine Energiedichte von 150 Wh/kg bis 1.000 Wh/kg aufweisen.
- 25 14. Beschichtetes Elektrodenmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffen, Legierungen aus Si, Li, Ge, Sn, Al, Sb, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-y}\text{A}_y\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (A = Mg, Ca, Al; M = Ge, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{1-x}\text{O}_2$ (M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon), $(\text{Li}, \text{A})_x(\text{M}, \text{N})_z\text{O}_{v-w}\text{X}_w$ (A = Alkali-, Erdalkimetal, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Mn, Co,

30

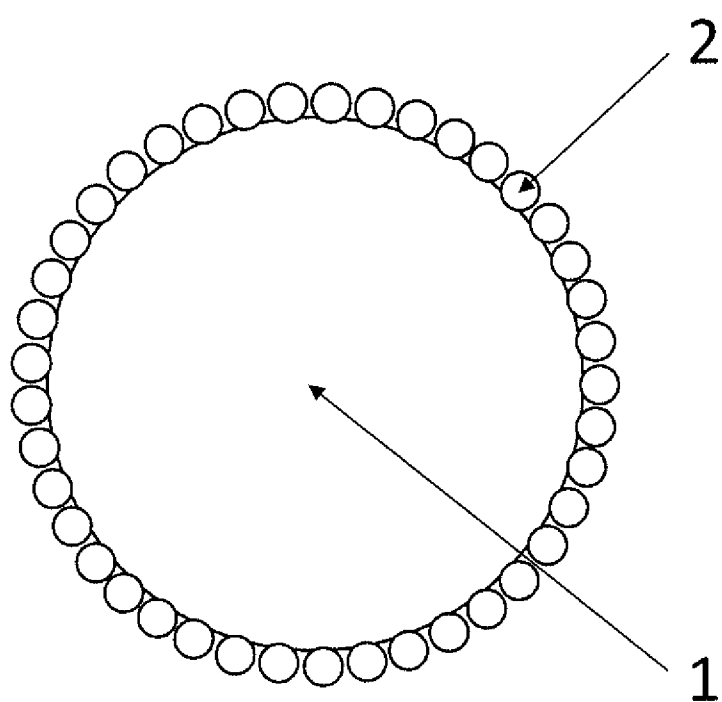
- 5 Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon; X = F, Si), LiFePO_4 , $(\text{Li,A})(\text{M,B})\text{PO}_4$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Cr oder eine Kombination davon), LiVPO_4F , $(\text{Li,A})_2(\text{M,B})\text{PO}_4\text{F}$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu oder eine Kombination davon), $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M,N})_{2-x}\text{O}_4$ (M = Mn; N = Co, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon) und Mischungen oder Kombinationen derselbigen.
- 10
15. Verfahren zur Beschichtung von partikulärem Elektrodenmaterial mit einer partikulären, nanostrukturierten Beschichtung, bei dem
- 15 a) mindestens ein Präkursor einer Metall- oder Halbmetallverbindung oder eine Metall- oder Halbmetallverbindung, in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert wird,
- b) mindestens eine polymerisierbare, organische Substanz zugesetzt wird;
- 20 c) die Lösung mit zumindest einem partikulären Elektrodenmaterial kontaktiert wird, wobei Elektrodenmaterial mit einer nanostrukturierten Beschichtung entsteht; und
- d) das beschichtete Elektrodenmaterial isoliert und getempert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel in Schritt a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus anorganischen und organischen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser und/oder Alkohol.
- 25
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass vor oder nach Schritt a) der mindestens eine Präkursor einer Metall- oder Halbmetallverbindung, oder die Metall- oder Halbmetallverbindung, mit einer anorganischen oder organischen Säure, bevorzugt Salpetersäure, kontaktiert wird.
- 30

- 5 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare, organische Substanz in Schritt b) eine Säure enthält oder daraus besteht, bevorzugt eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen und anorganischen Säuren, bevorzugt organische Carbonsäuren mit mehr als einer Säurefunktionalität, insbesondere Zitronensäure.
- 10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare, organische Substanz in Schritt b) einen Alkohol enthält oder daraus besteht, bevorzugt einen Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen mit mehr als einer Alkoholfunktionalität, bevorzugt polymere Alkohole mit mehr als einer Alkoholfunktionalität, insbesondere Ethylenglycol und/oder Propylenglycol.
- 15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Tempern umfasst:
- a) Trocknen der Partikel, bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C; und/oder
 - b) Pyrolysieren und/oder Kristallisieren der Partikel, bevorzugt bei einer Temperatur von 500 bis 700 °C.
- 20 21. Verfahren zur Beschichtung von einem partikulären Elektrodenmaterial mit einer Hybridpolymerbeschichtung, bei dem
- 25 i) Ein Sol aus einem organisch modifizierten, polysiloxanhaltigen Material bereitgestellt wird und mit Elektrodenmaterial, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden und Lithium-deinterkalierenden Substanzen, und gegebenenfalls mit mindestens einem organischen Lösungsmittel gemischt wird; und
- ii) das organische Lösungsmittel abgetrennt wird, wobei Elektrodenmaterial mit einer nanostrukturierten Hybridpolymerbeschichtung entsteht; und

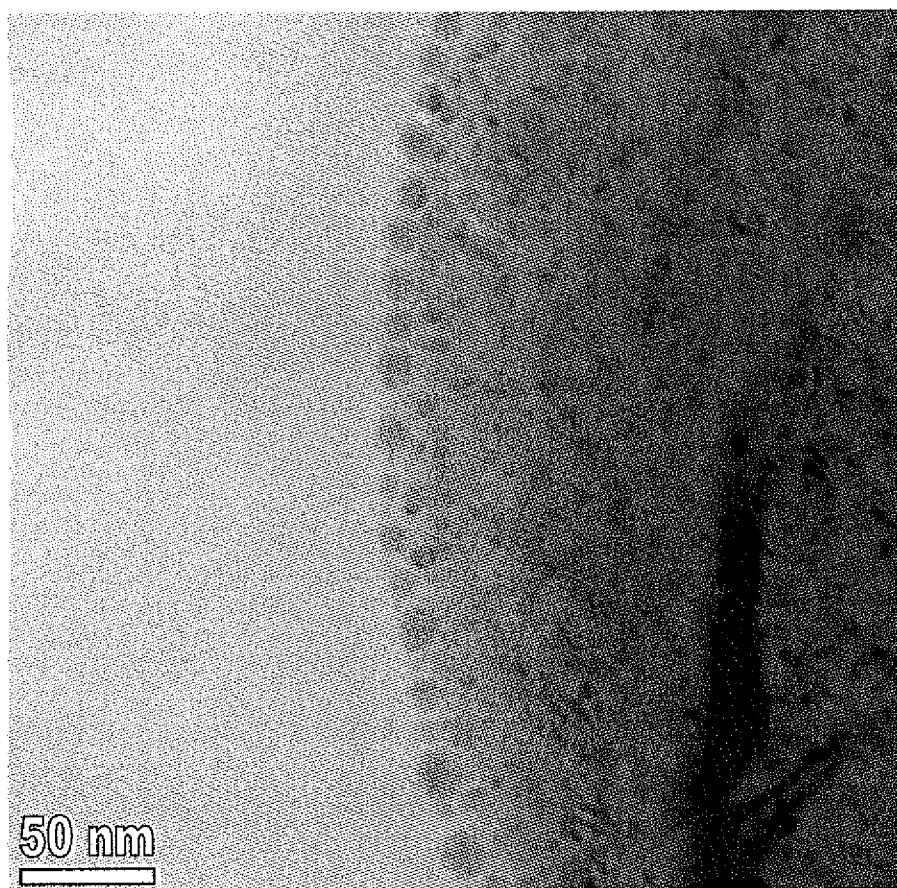
- iii) das Elektrodenmaterial mit der nanostrukturierten Hydridpolymerbeschichtung isoliert, getrocknet und gehärtet wird.
- 5 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich in Schritt i) mindestens ein Lithiumsalz und/oder mindestens ein Härter zugegeben wird.
- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln, welche das organisch modifizierte, polysiloxanhaltige Material lösen.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 a) bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C für 20 bis 40 min getrocknet wird; und/oder
- b) bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C für 0,5 bis 5 Stunden gehärtet wird.
- 20 25. Verfahren zur Beschichtung von partikulärem Elektrodenmaterial mit einer nanostrukturierten Beschichtung enthaltend ein kristallines anorganisches Material und ein anorganisch-organisches Hydridpolymer, umfassend die Schritte:
- a) Durchführung eines ersten Verfahrens, wobei das erste Verfahren ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 20 ist; und
- 25 b) Durchführung eines zweiten Verfahrens, wobei das zweite Verfahren ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24 mit der Maßgabe ist, dass als Elektrodenmaterial in Schritt i) des zweiten Verfahrens beschichtetes Elektrodenmaterial aus Schritt d) des ersten Verfahrens verwendet wird.
26. Verwendung von
- 30 a) anorganischen Materialien, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chalkogeniden, Halogeniden, Siliziden, Boriden, Nitriden,

- 5 Phosphiden, Arseniden, Antimoniden, Carbiden, Carboniten, Carbonitriden und Oxinitriden der Elemente Zn, Al, In, Sn, Ti, Si, Li, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Fe, Ca, Ta, Cd, Ce, Be, Bi, Sc, Rh, Pd, Ag, Cd, Ru, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Mg, Cu, Y, Fe, Ga, Ge, Hg, S, Se, Sb, Te, B, C und I, sowie den reinen Elementen und Mischungen oder Kombinationen derselben; und/oder
- b) einem Hybridpolymer enthaltend ein Sol-Gel Material, das aus organisch substituierten Silanen mit hydrolysierbaren Funktionalitäten hergestellt wird und optional Lithiumsalz enthält;
- 10 zur Beschichtung, bevorzugt partikulären und/oder kristallinen Beschichtung, von partikulärem Elektrodenmaterial oder Katalysatormaterial.
27. Verwendung des beschichteten Elektrodenmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in Energiespeichern, bevorzugt in Lithium-
- 15 Akkumulatoren und/oder Doppelschichtkondensatoren, oder als Katalysatormaterial.

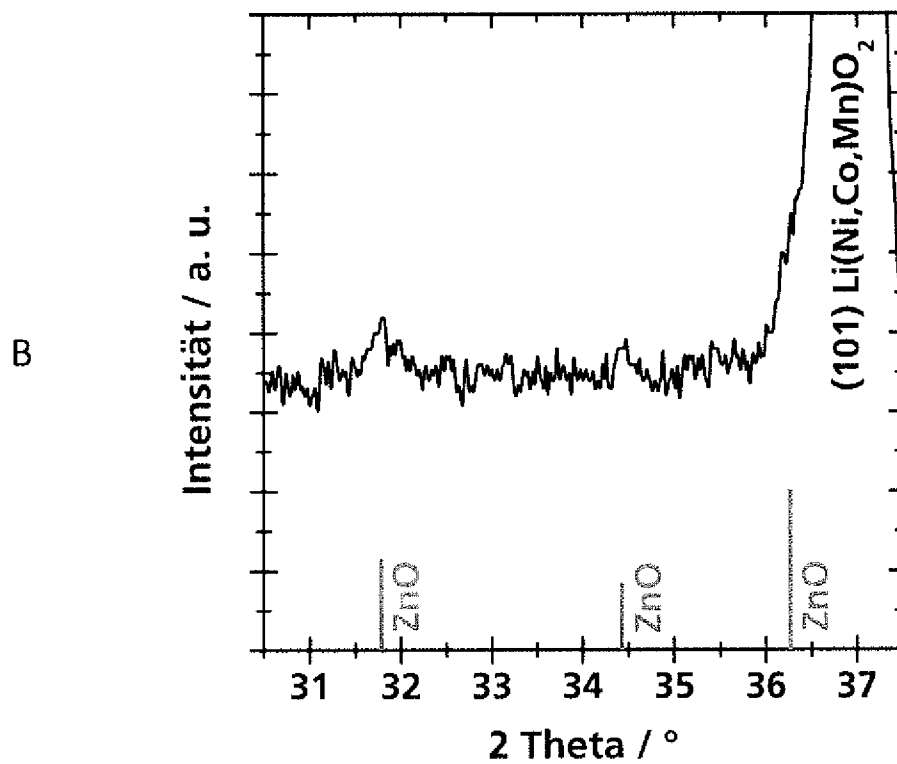
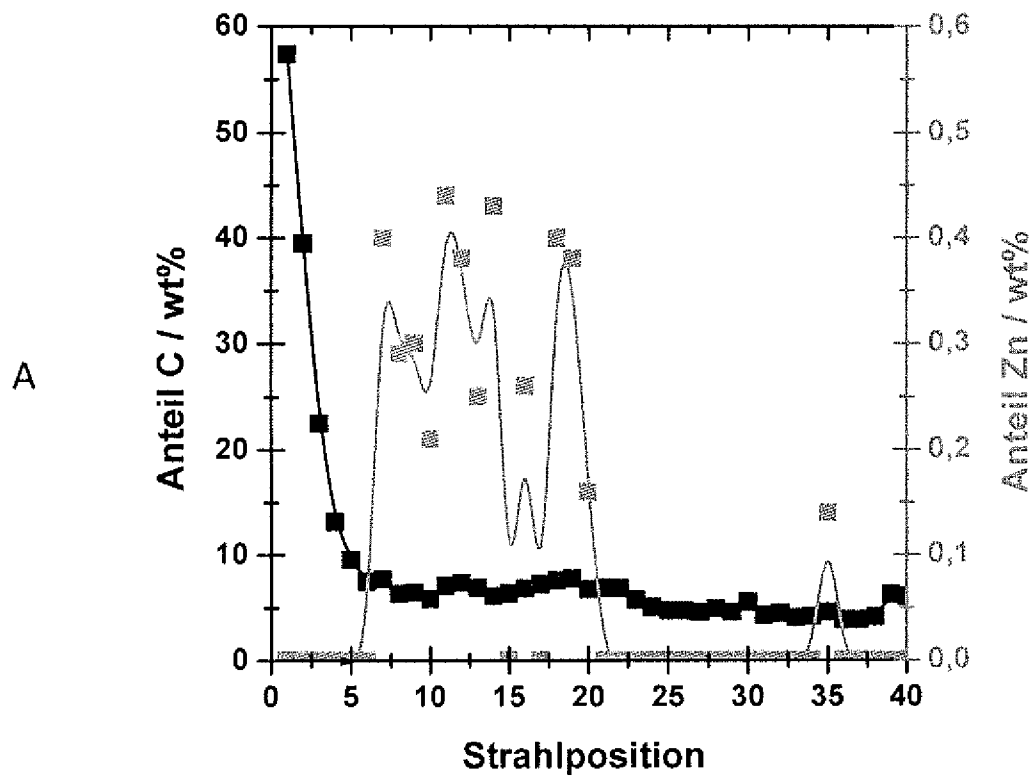
Figur 1



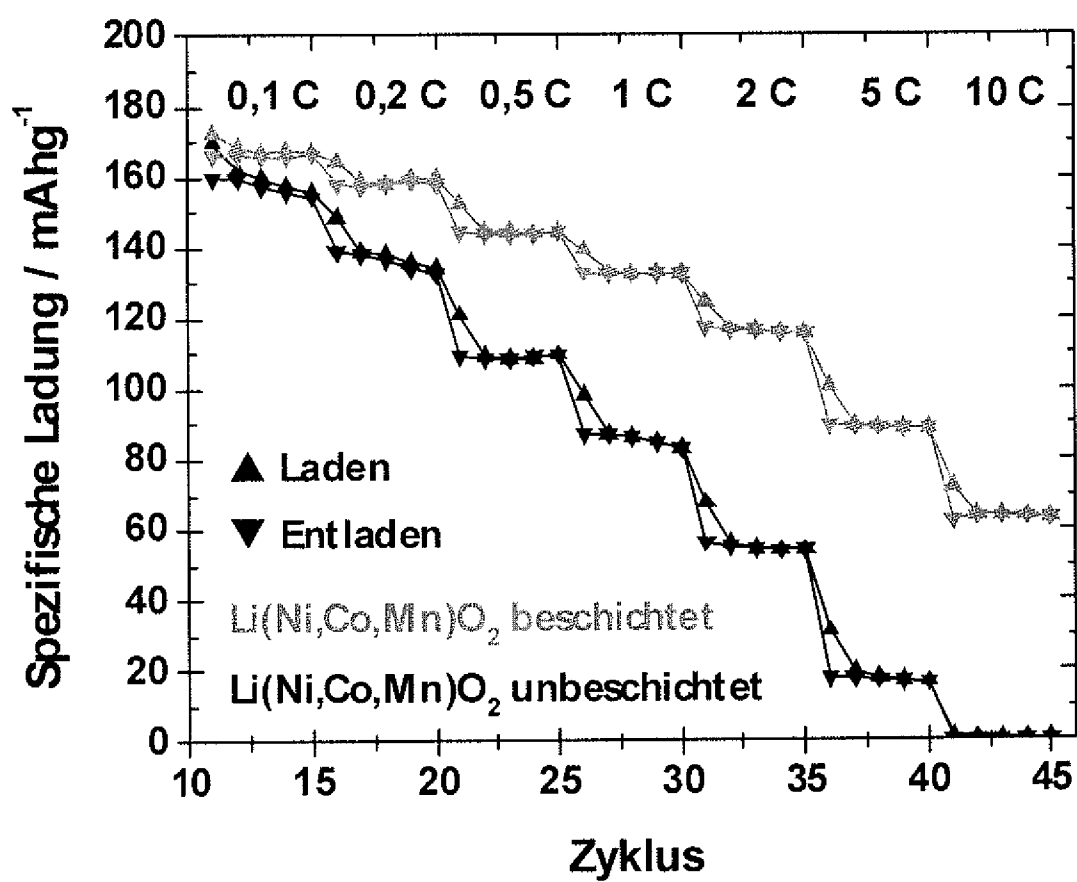
Figur 2



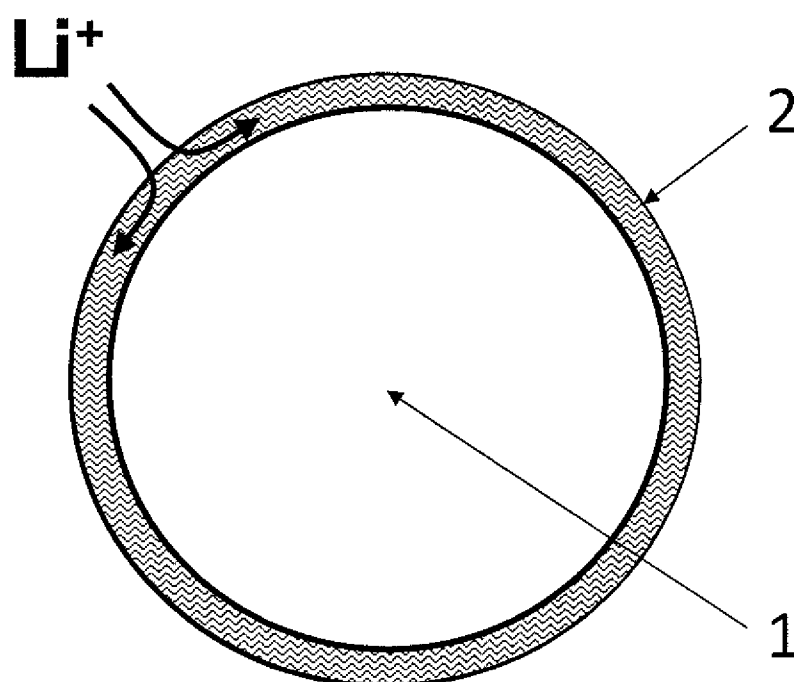
Figur 3



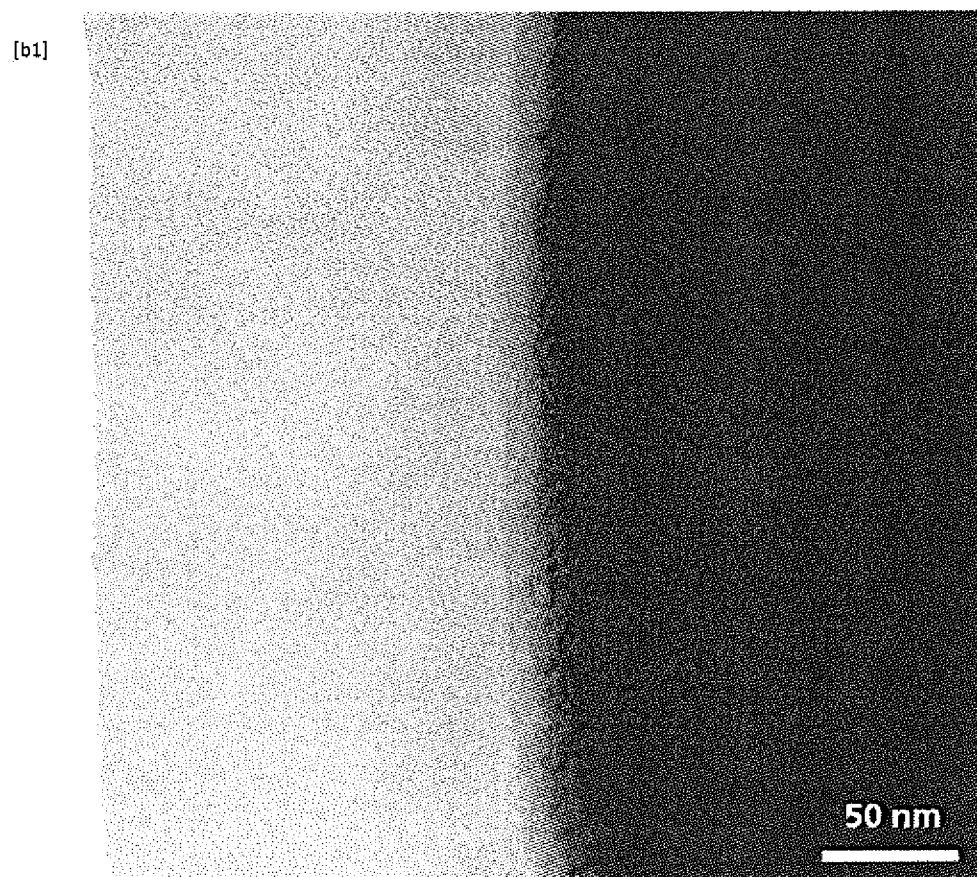
Figur 4



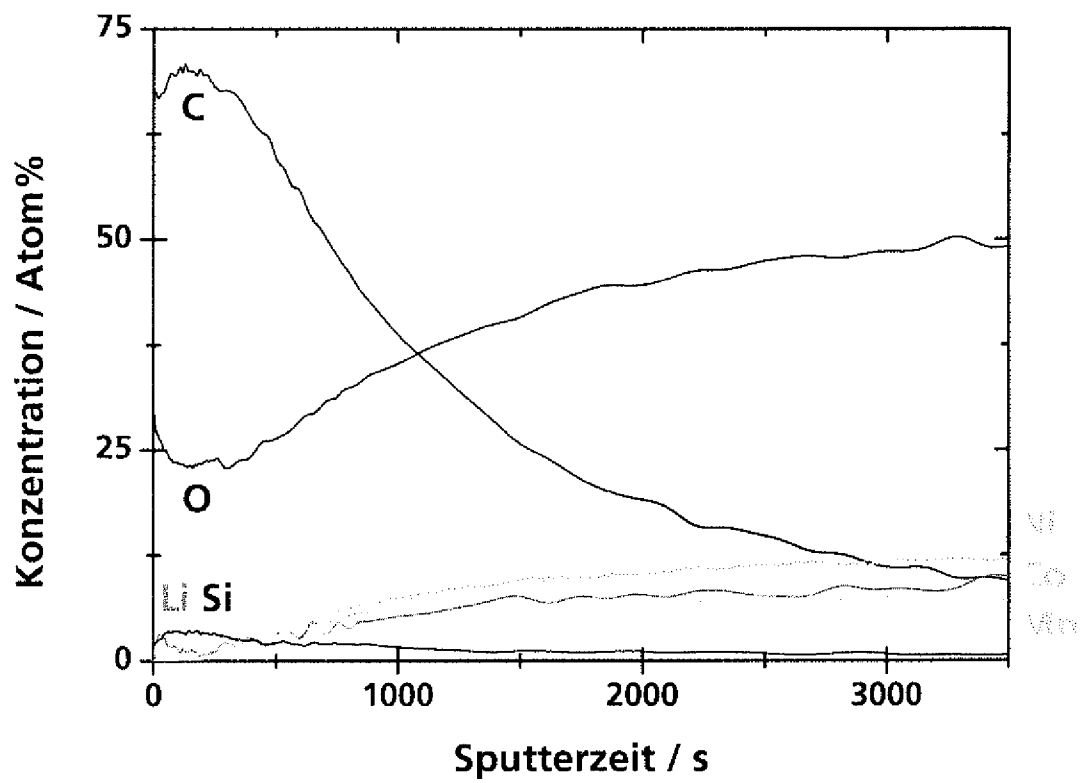
Figur 5



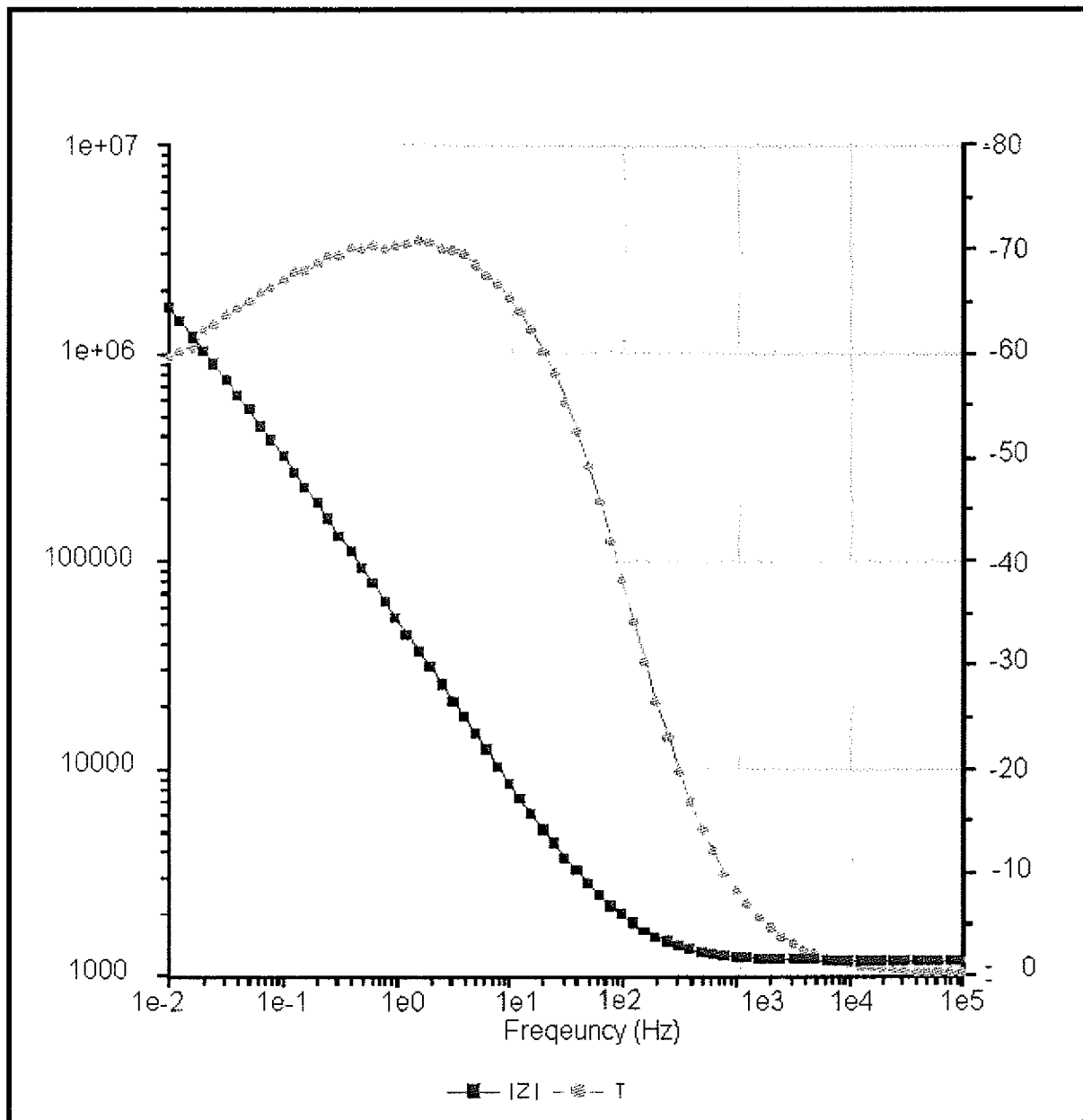
Figur 6



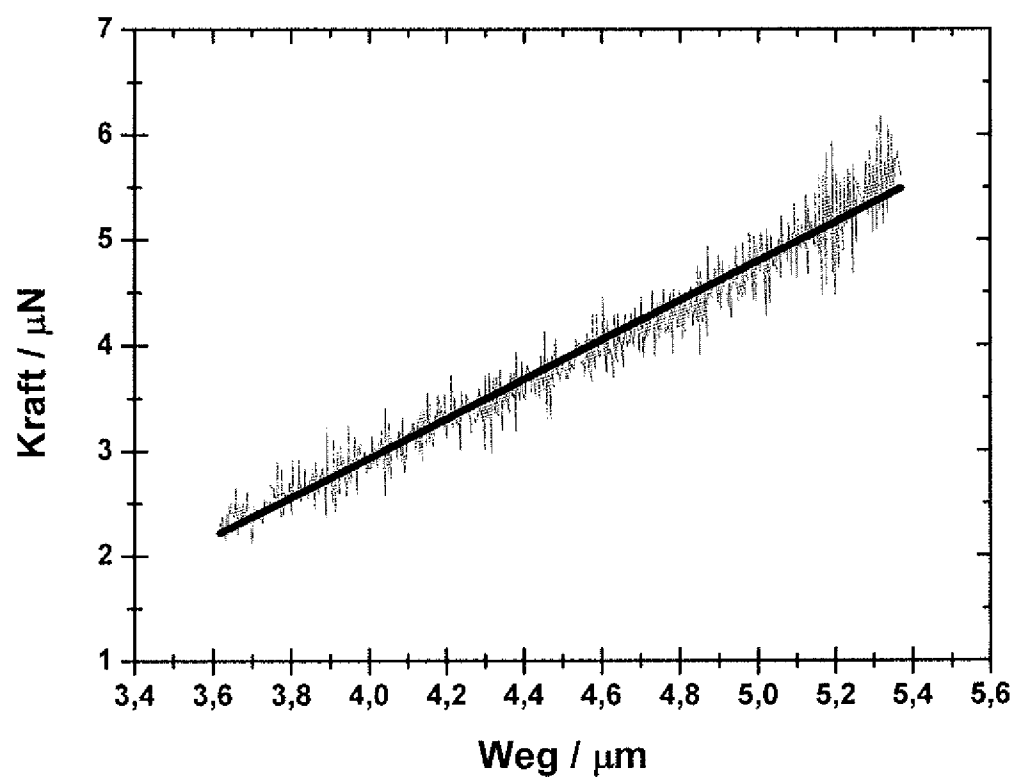
Figur 7



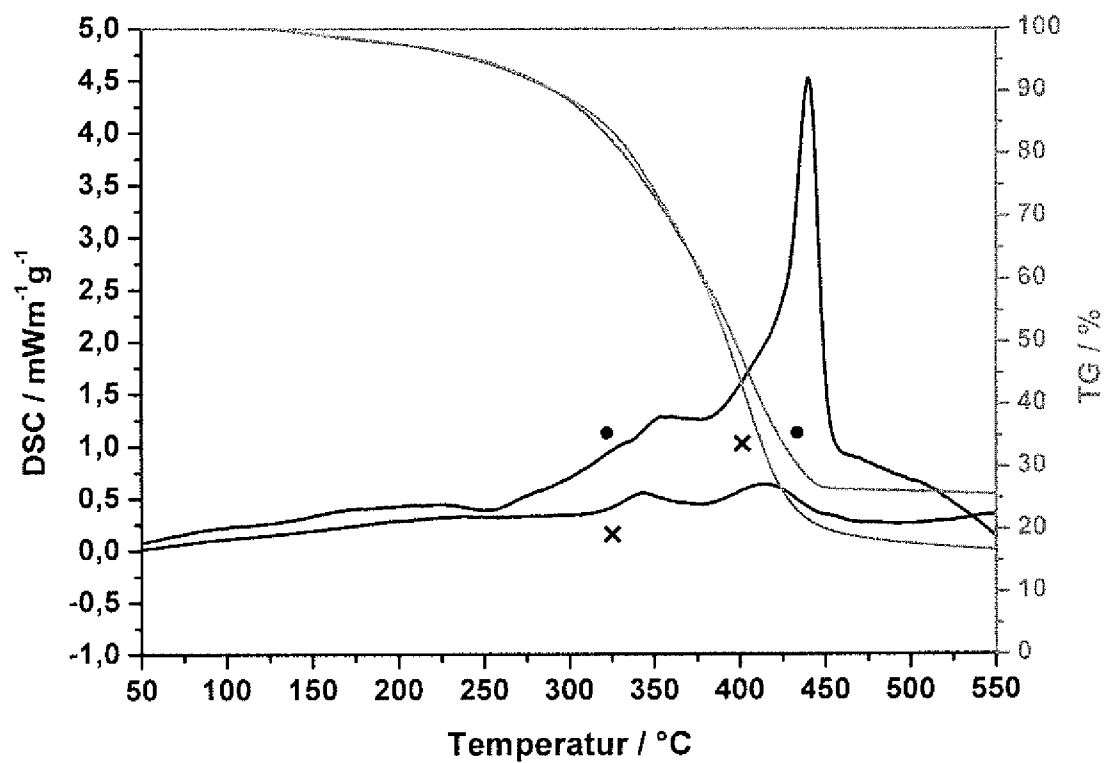
Figur 8



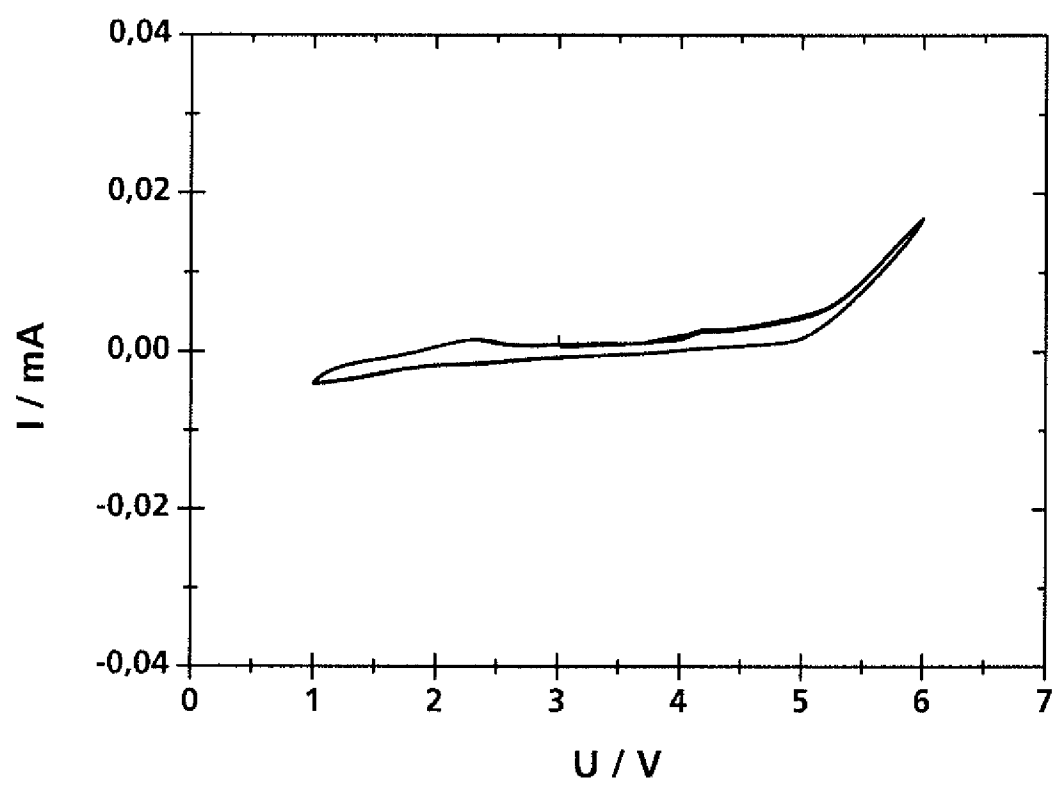
Figur 9



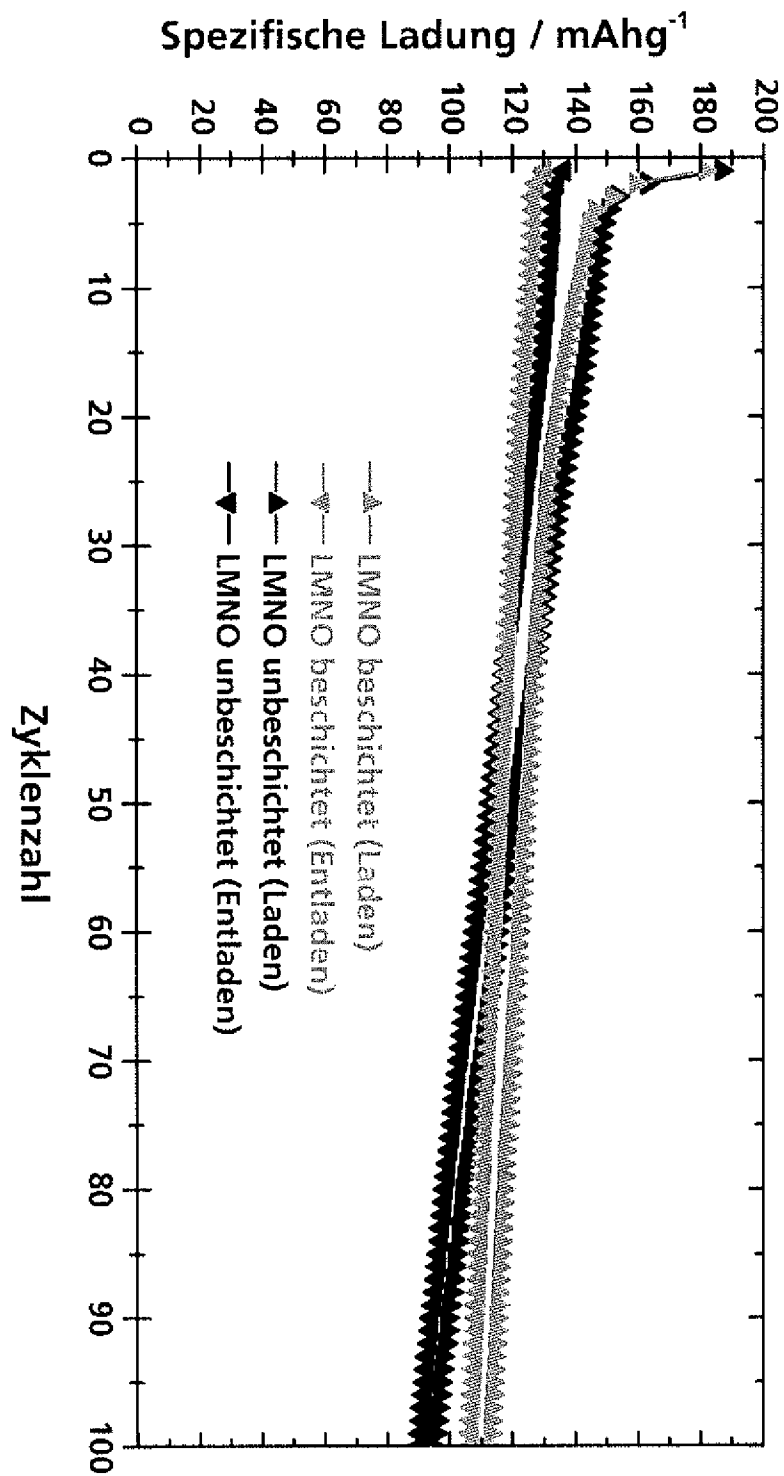
Figur 10



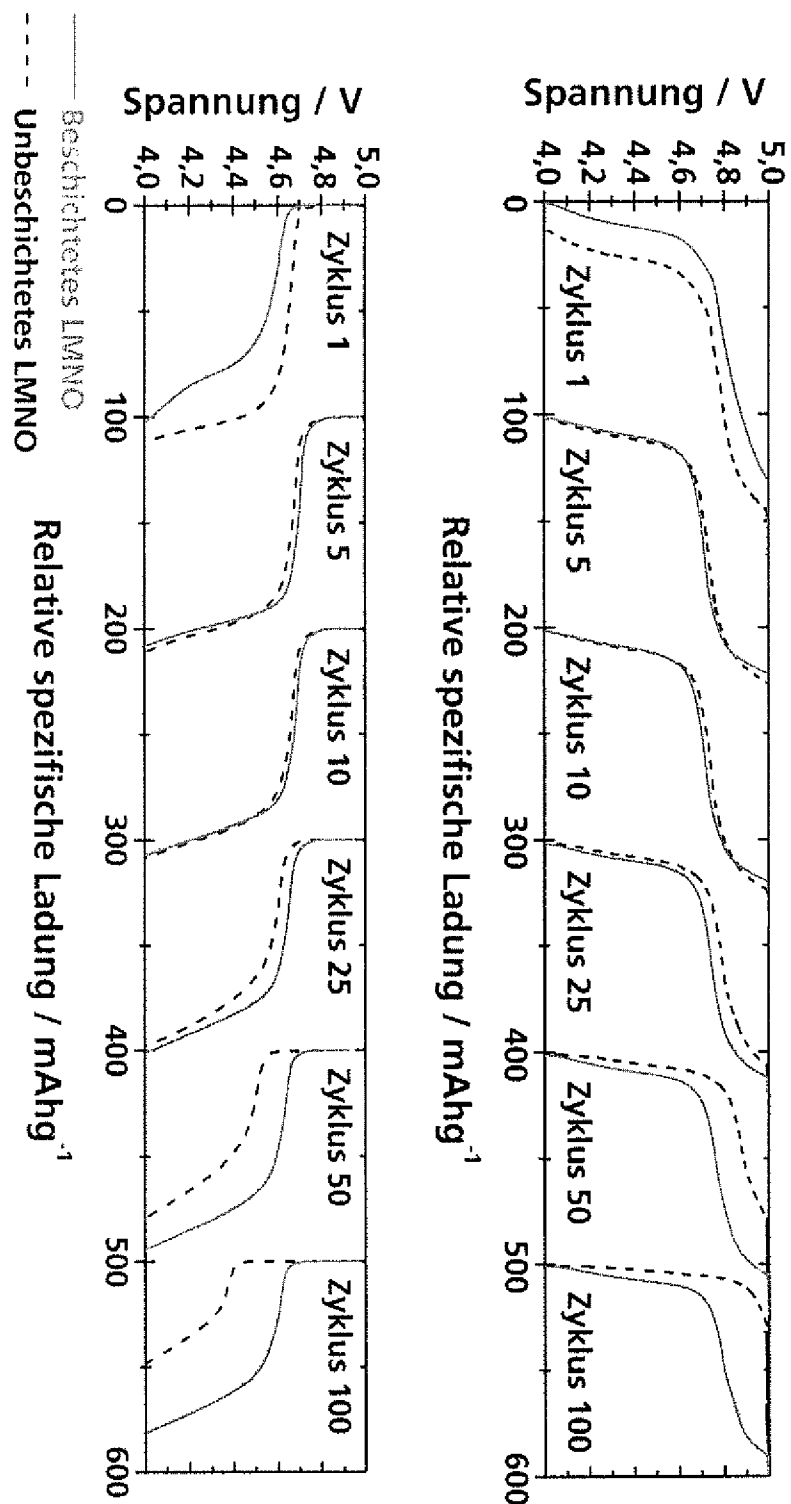
Figur 11



Figur 12



Figur 13



Figur 14

