



(10) **DE 10 2020 111 237 A1** 2021.10.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2020 111 237.8**

(22) Anmeldetag: **24.04.2020**

(43) Offenlegungstag: **28.10.2021**

(51) Int Cl.: **H01M 10/058** (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft,
80809 München, DE**

(72) Erfinder:

**Jung, Roland, Dr., 80999 München, DE; Woehrle,
Thomas, Dr. rer. nat., 80637 München, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2019 / 0 044 137	A1
US	2020 / 0 106 094	A1
WO	2018/ 038 957	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Lithiumionen-Batterie und Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionen-Batterie**

(57) Zusammenfassung: Eine Lithiumionen-Batterie hat eine Kathode, die ein Kathodenaktivmaterial umfasst, und eine Anode, die ein Anodenaktivmaterial umfasst. Das Kathodenaktivmaterial besteht aus zumindest einer Verbindung mit Olivinstruktur und das Kathodenaktivmaterial weist einen Gesamtlithiierungsgrad L kleiner 1 auf. Das Anodenaktivmaterial ist vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert. Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Lithiumionen-Batterie angegeben.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Lithiumionen-Batterie und ein Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionen-Batterie.

[0002] Im Folgenden wird der Begriff „Lithiumionen-Batterie“ synonym für alle im Stand der Technik gebräuchlichen Bezeichnungen für Lithium enthaltende galvanische Elemente und Zellen verwendet, wie beispielsweise Lithium-Batterie, Lithium-Zelle, Lithiumionen-Zelle, Lithium-Polymer-Zelle, Lithiumionen-BatterieZelle und Lithiumionen-Akkumulator. Insbesondere sind wieder aufladbare Batterien (Sekundärbatterien) inbegriffen. Auch werden die Begriffe „Batterie“ und „elektrochemische Zelle“ synonym zu den Begriffen „Lithiumionen-Batterie“ und „Lithiumionen-Zelle“ genutzt. Die Lithiumionen-Batterie kann auch eine Festkörperbatterie sein, beispielsweise eine keramische oder polymerbasierte Festkörperbatterie.

[0003] Eine Lithiumionen-Batterie hat mindestens zwei verschiedene Elektroden, eine positive (Kathode) und eine negative Elektrode (Anode). Jede dieser Elektroden weist zumindest ein Aktivmaterial auf, wahlweise zusammen mit Zusätzen wie Elektrodenbindern und elektrischen Leitfähigkeitszusätzen.

[0004] In Lithiumionen-Batterien muss sowohl das Kathodenaktivmaterial als auch das Anodenaktivmaterial in der Lage sein, reversibel Lithiumionen aufzunehmen bzw. abzugeben.

[0005] Eine allgemeine Beschreibung zur Lithiumionen-Technologie findet sich in Kapitel 9 (Lithium-Ionen-Zelle, Autor Thomas Wöhrle) des „Handbuchs Lithium-Ionen-Batterien“ (Herausgeber Reiner Korthauer, Springer, 2013) sowie in Kapitel 9 (Lithium-ion cell, Autor Thomas Wöhrle) des Buchs „Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications“ (Editor Reiner Korthauer, Springer, 2018).

[0006] Lithiumionen-Batterien werden heute im Stand der Technik im völlig ungeladenen Zustand zusammengebaut und konfektioniert. Dies entspricht einem Zustand, in dem die Lithiumionen vollständig in der Kathode interkaliert, also eingelagert, sind, während die Anode üblicherweise keine aktiven, das heißt reversibel zyklisierbaren, Lithiumionen aufweist.

[0007] Beim ersten Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie, der auch unter dem Begriff „Formation“ bekannt ist, verlassen die Lithiumionen die Kathode und lagern sich in der Anode ein. Dieser erste Ladungsvorgang beinhaltet komplexe Vorgänge mit einer Vielzahl von zwischen den verschiedenen Komponenten der Lithiumionen-Batterie ablaufenden Reaktionen.

[0008] Von besonderer Bedeutung ist dabei die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt auf der Anode, die als „solid electrolyte interface“ oder „SEI“ bezeichnet wird und Lithium enthält. Die Ausbildung der SEI, die auch als Schutzschicht zu sehen ist, wird im Wesentlichen auf Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten mit der Oberfläche des Anodenaktivmaterials zurückgeführt.

[0009] Zum Aufbau der SEI wird jedoch Lithium benötigt, das später nicht mehr für die Zyklisierung im Lade- und Entladeprozess zur Verfügung steht. Die Differenz der Kapazität nach der ersten Ladung und der Kapazität nach der ersten Entladung, im Verhältnis zur Ladekapazität, wird als Formationsverlust bezeichnet und kann je nach verwendetem Kathoden- und Anodenaktivmaterial im Bereich von etwa 5 bis 40 % liegen.

[0010] Das Kathodenaktivmaterial muss daher überdimensioniert werden, das heißt in größerer Menge bereitgestellt werden, um auch nach dem Formationsverlust eine gewünschte Nenn-Kapazität der fertigen Lithiumionen-Batterie zu erzielen, wodurch sich die Kosten in der Herstellung erhöhen und die spezifische Energie der Batterie sinkt. Dadurch steigt auch der Bedarf an toxischen und/oder nicht beliebig verfügbaren Metallen, die für die Herstellung des Kathodenaktivmaterials notwendig sind, beispielsweise Cobalt und Nickel.

[0011] Aus der EP 3 255 714 B1 ist bekannt, in der Zelle ein zusätzliches Lithium-Depot aus einer Lithiumlegierung bereitzustellen, um Lithiumverluste bei der Formation der Zelle und/oder im Betrieb der Zelle ausgleichen zu können. Die Bereitstellung zusätzlicher Komponenten bedingt jedoch einen komplexeren Zellaufbau, sowie zusätzliche Herstellprozesse mit zum Teil erhöhtem Aufwand und höheren Kosten.

[0012] Bei der im Stand der Technik bekannten Zellfertigung werden die Lithiumionen-Batterien zunächst im ungeladenen Zustand montiert und danach formiert. Die Formation ist ein äußerst kostenintensiver Prozess, da hierzu sowohl ein spezielles Equipment bereitgestellt als auch hohe Sicherheitsstandards eingehalten werden müssen, insbesondere bezüglich des Brandschutzes.

[0013] Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Lithiumionen-Batterie zur Verfügung zu stellen, die eine höhere spezifische Energie als auch eine höhere Strombelastbarkeit aufweist, sowie ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung einer solchen Lithiumionen-Batterie. Insbesondere soll das Verfahren zur Herstellung einer solchen Lithiumionen-Batterie einfacher als bekannte Verfahren sein und insbesondere aufwendige Formations-Prozesse vermeiden.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Lithiumionen-Batterie mit einer Kathode, die ein Kathodenaktivmaterial umfasst, und einer Anode, die ein Anodenaktivmaterial umfasst. Das Kathodenaktivmaterial besteht aus zumindest einer Verbindung mit Olivinstruktur, wobei das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L kleiner 1 aufweist. Das Anodenaktivmaterial ist vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert.

[0015] Der Gesamtlithiierungsgrad L des Kathodenaktivmaterials ist insbesondere vor dem Befüllen der Lithiumionen-Batterie mit Elektrolyt kleiner als 1.

[0016] Der Begriff „Lithiierungsgrad“ bezeichnet den Gehalt an reversibel zyklisierbarem Lithium, in Form von Lithiumionen und/oder metallischem Lithium, im Verhältnis zum maximalen Gehalt an reversibel zyklisierbarem Lithium des Aktivmaterials. Mit anderen Worten ist der Lithiierungsgrad ein Maß dafür, wie viel Prozent des maximal zyklisierbaren Lithiumgehalts innerhalb der Struktur des Aktivmaterials eingelagert beziehungsweise interkaliert ist.

[0017] Ein Lithiierungsgrad von 1 bezeichnet dabei ein vollständig lithiiertes Aktivmaterial, während ein Lithiierungsgrad von 0 ein vollständig delithiiertes Aktivmaterial angibt.

[0018] Beispielsweise ist in einem stöchiometrischen Lithium-Eisen-Phosphat LiFePO_4 (LFP) der Lithiierungsgrad gleich 1 und bei reinem Eisen-Phosphat FePO_4 (FP) dementsprechend gleich 0.

[0019] Umfasst das Kathodenaktivmaterial mehr als eine Verbindung mit Olivinstruktur, weist jede der Verbindungen mit Olivinstruktur einen Lithiierungsgrad auf. Beispielsweise umfasst das Kathodenaktivmaterial eine erste Verbindung mit Olivinstruktur mit einem Lithiierungsgrad a und eine zweite Verbindung mit Olivinstruktur mit einem Lithiierungsgrad b .

[0020] Der Begriff „Gesamtlithiierungsgrad“ gibt den insgesamt resultierenden Lithiierungsgrad aller Komponenten des Aktivmaterials an, wobei sowohl der jeweilige Lithiierungsgrad der Komponenten als auch der jeweilige Gewichtsanteil der Komponenten am Kathodenaktivmaterial berücksichtigt wird.

[0021] Beispielsweise ist in einem Kathodenaktivmaterial bestehend aus 70 Gew.-% $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$ als erstes Kathodenaktivmaterial mit einem Lithiierungsgrad a von 0,5 und 30 Gew.-% $\text{Li}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ als zweites Kathodenaktivmaterial mit einem Lithiierungsgrad b von 0,4 der Gesamtlithiierungsgrad L gleich 0,47.

[0022] Mit anderen Worten ist der Gesamtlithiierungsgrad L die Summe der Produkte aus Gewichts-

anteil und Lithiierungsgrad aller Komponenten des Aktivmaterials.

[0023] Die Lithiierungsgrade der Komponenten des Kathodenaktivmaterials, beispielsweise die Lithiierungsgrade a und b im Fall einer ersten und einer zweiten Verbindung mit Olivinstruktur, können sich voneinander unterscheiden oder gleich sein.

[0024] In einer Ausführungsform beträgt die Differenz zwischen dem Lithiierungsgrad a der ersten Verbindung mit Olivinstruktur und dem Lithiierungsgrad b der zweiten Verbindung mit Olivinstruktur weniger als 0,1.

[0025] Insbesondere weist das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L von 0,99 oder weniger auf, bevorzugt von 0,95 oder weniger, besonders bevorzugt von 0,7 oder weniger, weiter bevorzugt von 0,5 oder weniger, oder von 0,3 oder weniger. Beispielsweise hat das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L von 0,5.

[0026] Das Kathodenaktivmaterial kann vollständig delithiiert sein, also einen Gesamtlithiierungsgrad L von 0 aufweisen. Insbesondere kann der Gesamtlithiierungsgrad des Kathodenaktivmaterials mindestens 0,1, bevorzugt mindestens 0,3, und weiter bevorzugt mindestens 0,5 betragen. Somit liegt der Gesamtlithiierungsgrad des Kathodenaktivmaterials bevorzugt in einem Bereich von 0 bis 0,99, wobei alle vorgenannten Ober- und Untergrenzen miteinander kombiniert werden können.

[0027] Umfasst das Kathodenaktivmaterial mehr als eine Verbindung mit Olivinstruktur, wird das Kathodenaktivmaterial auch als Komposit-Kathodenaktivmaterial bezeichnet.

[0028] Erfindungsgemäß besteht das Kathodenaktivmaterial aus der zumindest einen Verbindung mit Olivinstruktur. Mit anderen Worten weist das Kathodenaktivmaterial keine weiteren Aktivmaterialien anderer Verbindungsklassen auf, beispielsweise keine Schichtoxide.

[0029] Als Verbindung mit Olivinstruktur werden hier Verbindungen verstanden, die in der Raumgruppe $Pnma$ kristallisieren, wie beispielsweise das natürlich vorkommende Mineral Lithiophyllit (LiMnPO_4).

[0030] Die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur kann aus allen im Stand der Technik bekannten Verbindungen mit Olivinstruktur ausgewählt sein, die sich als positives Aktivmaterial in einer Lithiumionen-Batterie eignen.

[0031] Beispielsweise ist die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur Eisen-Phosphat, Eisen-Mangan-Phosphat, Eisen-Cobalt-Phosphat, Eisen-

Nickel-Phosphat, Eisen-Mangan-Cobalt-Phosphat, Mangan-Cobalt-Phosphat, Cobalt-Phosphat, Nickel-Phosphat, Cobalt-Nickel-Phosphat, Eisen-Mangan-Nickel-Phosphat, Mangan-Nickel-Phosphat oder Nickel-Phosphat. Die Verbindung mit Olivinstruktur kann auch jede der genannten Substanzen in Verbindung mit Lithium sein, beispielsweise Lithium-Eisen-Phosphat.

[0032] Die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur enthält bevorzugt Mangan und/oder Eisen.

[0033] Besonders bevorzugt ist die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur Eisen-Phosphat (FePO_4). FePO_4 kann durch Delithiierung von LiFePO_4 erhalten werden, wobei die stabile Olivinstruktur des LiFePO_4 erhalten bleibt.

[0034] FePO_4 ist kommerziell verfügbar und im Vergleich zu Schichtoxiden wie NMC wesentlich kostengünstiger, weit weniger toxisch und beliebig verfügbar. Zudem ist FePO_4 mit gängigen Elektrodenbindern, Elektrolytzusammensetzungen sowie Leitfähigkeitsadditiven, beispielsweise Leitruf, sowie mit den gängigen Herstellungsprozessen von Kathodenaktivmaterialien vollständig kompatibel, beispielsweise Misch-, Beschichtungs-, Kalandrierungs-, Stanz-, Schneide-, Trocknungs-, Wickel-, Stapel- und Laminationsprozessen.

[0035] Die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur kann ein Potential gegen Lithium besitzen, das von dem Potential von LiFePO_4 gegen Lithium abweicht.

[0036] Beispielsweise kann die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ mit $0 \leq x \leq 1$ sein, das ein Potential von etwa 4,1 V gegen Lithium besitzt.

[0037] Auch können eine oder mehrere nicht-stöchiometrische Verbindungen mit Olivinstruktur verwendet werden, in denen Lithium in der Kristallstruktur auch auf den Eisenplätzen lokalisiert ist.

[0038] Die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur kann auch weitere Metalle enthalten, wie im Stand der Technik bekannt. Insbesondere kann die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur Dopingmetalle enthalten, beispielsweise Nickel, Cobalt und/oder Chrom.

[0039] Bevorzugt enthält die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur jedoch im delithiierten Zustand ausschließlich Eisen und/oder Mangan und keine weiteren toxischen und/oder nicht beliebig verfügbaren Metalle wie z. B. Nickel und Cobalt.

[0040] Verbindungen mit Olivinstruktur weisen eine schnelle und reversible Kinetik zur Einlagerung von

Lithiumionen auf, wodurch eine hohe Strombelastbarkeit und ein vorteilhaftes Tieftemperaturverhalten der Lithiumionen-Batterie resultiert. Darüber hinaus sind Verbindungen mit Olivinstruktur sehr stabil, wodurch sich die intrinsische Sicherheit der Lithiumionen-Batterie bei elektrischem, mechanischem und thermischem Stress weiter erhöht.

[0041] Die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur kann in einer Partikelgröße im Bereich von 0,03 bis 15 μm eingesetzt werden, bevorzugt von 0,1 bis 6 μm . Derartige Partikelgrößen eignen sich optimal, um eine homogene und hoch verdichtete Kathoden-Elektrode zu erhalten.

[0042] In einer Variante besteht das Kathodenaktivmaterial aus einer einzelnen Verbindung mit Olivinstruktur. Mit anderen Worten enthält das Kathodenaktivmaterial keine weiteren olivinbasierten Kathodenaktivmaterialien, die eine von der einzelnen Verbindung mit Olivinstruktur abweichende Zusammensetzung aufweisen.

[0043] In diesem Fall entspricht der Lithiierungsgrad a der einzelnen Verbindung mit Olivinstruktur dem Gesamtlithiierungsgrad L des Kathodenaktivmaterials.

[0044] Eine solche Ausgestaltung vereinfacht die Auslegung des Kathodenaktivmaterials, da keine Abstimmung mehrerer aktiver Komponenten und/oder Lithiierungsgrade aufeinander nötig ist.

[0045] Zusätzlich zum Kathodenaktivmaterial kann die Kathode weitere Komponenten und Zusätze aufweisen, wie beispielsweise einen Folien-Träger, ein Elektroden-Bindemittel und/oder einen elektrischen Leitfähigkeitsverbesserer, beispielsweise Leitruf. Als weitere Komponenten und Zusätze können alle üblichen im Stand der Technik bekannten Verbindungen und Materialien eingesetzt werden.

[0046] Das Anodenaktivmaterial ist erfindungsgemäß vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert. Der Begriff „vorlithiiert“ bzw. „Vorlithiierung“ gibt an, dass im Anodenaktivmaterial bereits vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie, insbesondere vor dem Befüllen mit Elektrolyt, wenigstens teilweise Lithium in der Struktur des Anodenaktivmaterials vorhanden ist, insbesondere interkaliert und/oder legiert ist.

[0047] Entsprechend weist das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang, insbesondere vor dem Befüllen mit Elektrolyt, einen Lithiierungsgrad c von größer null auf.

[0048] Zum Lithiierungsgrad c des Anodenaktivmaterials kann auch metallisches Lithium hinzugezählt

werden, welches bereits auf die Anode aufgebracht wurde, jedoch noch nicht oder nur unvollständig in das Anodenaktivmaterial aufgenommen wurde, insbesondere interkaliert und/oder legiert wurde. Es hat sich gezeigt, dass derartige Anteile an metallischem Lithium beim ersten Betreiben der Lithiumionen-Batterie vollständig in das Anodenaktivmaterial aufgenommen wird, insbesondere interkaliert und/oder legiert wird.

[0049] Da sich die Lithiumionen nach dem Befüllen mit Elektrolyt und insbesondere beim ersten Entlade- bzw. Ladevorgang auch in das Anodenaktivmaterial einlagern können, können sich die Lithiierungsgrade der mindestens einen Verbindung mit Olivinstruktur und des Anodenaktivmaterials nach dem Befüllen mit Elektrolyt und/oder nach dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang vom Ausgangszustand unterscheiden. Daher beziehen sich die Angaben bezüglich der Lithiierungsgrade auf den Zustand vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang und insbesondere auf den Zustand vor dem Befüllen mit Elektrolyt.

[0050] Insbesondere kann das Anodenaktivmaterial ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus kohlenstoffhaltigen Materialien, Silizium, Silizium-Su-boxid, Siliziumlegierungen, Lithium, Lithiumlegierungen, Aluminiumlegierungen, Indium, Indiumlegierungen, Zinn, Zinnlegierungen, Cobaltlegierungen, Niob-pentoxid, Titandioxid, Titanaten, beispielsweise Lithium-Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Zinndioxid und Mischungen davon.

[0051] Bevorzugt ist das Anodenaktivmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus synthetischem Graphit, Naturgraphit, Graphen, Mesokohlenstoff, dotiertem Kohlenstoff, Hardcarbon, Softcarbon, Fulleren, Silizium-Kohlenstoff-Komposit, Silizium, oberflächenbeschichteten Silizium, Silizium-Su-boxid, Siliziumlegierungen, Lithium, Aluminiumlegierungen, Indium, Zinnlegierungen, Cobaltlegierungen und Mischungen davon.

[0052] Enthält das Anodenaktivmaterial bereits Lithium, welches nicht an der Zyklisierung teilnimmt, also kein aktives Lithium ist, so wird dieser Anteil an Lithium erfindungsgemäß nicht als Bestandteil der Vorlithiierung angesehen. Mit anderen Worten hat dieser Anteil an Lithium keinen Einfluss auf den Lithiierungsgrad c des Aktivmaterials.

[0053] Zusätzlich zum Anodenaktivmaterial kann die Anode weitere Komponenten und Zusätze aufweisen, wie beispielsweise einen Folien-Träger, ein Elektroden-Bindemittel und/oder einen elektrischen Leitfähigkeitsverbesserer, beispielsweise Leitruß, Leitgraphit, sogenannte „Carbon Nano Tubes“ (CNT), Carbon Fibres und/oder Graphen. Als weitere Komponenten und Zusätze können alle übli-

chen im Stand der Technik bekannten Verbindungen und Materialien eingesetzt werden.

[0054] Das für die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials verwendete Lithium kann sowohl später als Lithiumreserve in den Lade- und Entladezyklen der Lithiumionen-Batterie über deren Lebensdauer hinweg zur Verfügung stehen als auch zur Ausbildung einer SEI noch vor oder während des ersten Entlade- und/oder Ladevorgangs der Lithiumionen-Batterie genutzt werden. Somit kann die Vorlithiierung die ansonsten prinzipiell auftretenden Formationsverluste wenigstens teilweise ausgleichen.

[0055] Des Weiteren müssen die Reaktionen zur Bildung der SEI nicht erst beim ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der zusammengebauten Lithiumionen-Batterie stattfinden, sondern können wenigstens teilweise bereits bei der Herstellung des Anodenaktivmaterials und/oder der Anode durchgeführt werden, insbesondere nach Einfüllen des Elektrolyten.

[0056] Insbesondere ist das Anodenmaterial so weit vorlithiiert, dass mehr Lithium vorhanden ist als zur Ausbildung der SEI während der Anodenherstellung und/oder der Formation der Lithiumionen-Batterie benötigt wird.

[0057] Bevorzugt weist das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie, insbesondere vor dem Befüllen mit Elektrolyt, einen Lithiierungsgrad c von größer null und zusätzlich eine stabile SEI auf.

[0058] Der Lithiierungsgrad c des Anodenaktivmaterials liegt insbesondere im Bereich von 0,01 bis 1,0, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,50, besonders bevorzugt im Bereich 0,05 bis 0,30.

[0059] Bei Verwendung von Graphit als Anodenaktivmaterial würde dies beispielsweise einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,01 \leq x \leq 1,0}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0,03 \leq x \leq 0,50}\text{C}_6$ bzw. $\text{Li}_{0,05 \leq x \leq 0,30}\text{C}_6$ entsprechen. Bei Verwendung von Silizium als Anodenaktivmaterial würde dies einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,0375 \leq x \leq 3,75}\text{Si}_1$, $\text{Li}_{0,1125 \leq x \leq 1,875}\text{Si}_1$ bzw. $\text{Li}_{0,1875 \leq x \leq 1,125}\text{Si}_1$ entsprechen.

[0060] Durch die Kombination eines teilweise delithiierten Kathodenaktivmaterials und eines, wahlweise unterstöchiometrisch, vorlithiierten Anodenaktivmaterials ist die Lithiumionen-Batterie direkt nach dem Zusammenbau bereits wenigstens teilweise geladen und somit sofort für den Einsatz geeignet.

[0061] Der erste Entlade- und/oder Ladevorgang kann entsprechend direkt in der angedachten Anwendung erfolgen, beispielsweise beim Endkunden. Einzelne elektrochemische Zellen können auch zunächst zu einem Batteriemodul verbunden bzw. ver-

schaltet werden und erst dann zum ersten Mal entladen und/oder geladen werden.

[0062] Auf diese Weise kann der Pre-Charge-Schritt und/oder der Formierungsschritt, also das erstmalige Laden der Lithiumionen-Batterie, während des Herstellungsprozesses entfallen, wodurch die Produktionszeit verkürzt und die Prozesskosten reduziert werden. Zudem wird der Stromverbrauch in der Herstellung verglichen mit dem bisherigem Stand der Technik sowie der Umfang und Betrieb der benötigten Produktionsanlagen reduziert.

[0063] Bevorzugt kann der Gesamtlithiierungsgrad L des Kathodenaktivmaterials und der Lithiierungsgrad c des Anodenaktivmaterials im Bereich von 0,1 bis zu 0,5 liegen. Hiermit wird erreicht, dass ein Ladestand der Lithiumionen-Batterie direkt nach der Herstellung erzielt wird, der für eine Vielzahl von Applikationen ausreichend ist. Zudem kann bei diesem Ladestand eine sichere Lagerung und Handhabung sowie ein sicherer Transport erfolgen.

[0064] Sofern mehrere Verbindungen mit Olivinstruktur vorhanden sind, kann der Lithiierungsgrad a einer ersten Verbindung mit Olivinstruktur, der Lithiierungsgrad b einer zweiten Verbindung mit Olivinstruktur und der Lithiierungsgrad c des Anoden-Aktivmaterials bevorzugt im Bereich von 0,1 bis zu 0,5 liegen.

[0065] In einer weiteren Variante ist die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur vollständig delithiiert. Mit anderen Worten ist, abgesehen von unvermeidbaren Verunreinigungen, kein Lithium innerhalb des Kathodenaktivmaterials vor dem ersten Entlade- und/oder Ladezyklus der Lithiumionen-Batterie vorhanden.

[0066] Teilweise oder vollständig delithiierte Verbindungen mit Olivinstruktur sind kommerziell erhältlich und/oder können durch elektrochemische Extraktion von Lithium aus vollständig oder teilweise lithiierten Kathodenaktivmaterialien gewonnen werden. Auch eine chemische Extraktion von Lithium aus vollständig oder teilweise lithiierten Kathodenaktivmaterialien ist möglich, bei der das Lithium beispielsweise mittels Säuren herausgelöst wird, insbesondere mittels Schwefelsäure (H_2SO_4).

[0067] Bevorzugt ist der Lithiierungsgrad der Verbindung mit Olivinstruktur an die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials angepasst. Mit anderen Worten kann der Gesamtlithiierungsgrad L des Kathodenaktivmaterials um die Menge Lithium gesenkt werden, die für die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials genutzt wird. In dieser Weise wird die Energiedichte bzw. die offene Zellspannung der Lithiumionen-Batterie weiter optimiert.

[0068] In einer Variante ist das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie soweit vorlithiiert, dass die zusammengebaute Lithiumionen-Batterie vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 0,1 bis 100 % hat, bevorzugt von 3 bis 50 %, besonders bevorzugt von 5 bis 35 %.

[0069] Der SoC gibt die noch verfügbare Kapazität der Lithiumionen-Batterie im Verhältnis zur maximalen Kapazität der Lithiumionen-Batterie an und kann auf einfache Weise beispielsweise über die Spannung und/oder den Stromfluss der Lithiumionen-Batterie bestimmt werden.

[0070] Die Menge an Lithium, die für die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials eingesetzt werden muss, um einen bestimmten SoC vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie zu erreichen, ist abhängig davon, ob bereits eine SEI auf dem Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie ausgebildet wird. Ist dies nicht der Fall, so muss das Anodenaktivmaterial so stark vorlithiiert sein, dass das zugesetzte Lithium sowohl für die Ausbildung der SEI als auch zum Erreichen der entsprechenden Ziel-Kapazität und/oder Zellspannung ausreicht. Die für die Ausbildung der SEI benötigte Menge an Lithium kann anhand der verwendeten Anodenaktivmaterialien gut abgeschätzt werden.

[0071] Der SoC der Lithiumionen-Batterie vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang ist jedoch nicht nur von der Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials abhängig, sondern auch von der Delithiierung der zumindest einen Verbindung mit Olivinstruktur im Kathodenaktivmaterial. Bevorzugt ist das Anodenaktivmaterial so weit vorlithiiert, dass das im Kathodenaktivmaterial bzw. Komposit-Kathodenaktivmaterial fehlende Lithium ausgeglichen wird. Besonders bevorzugt kann das Anodenaktivmaterial auch so weit vorlithiiert sein, dass ein Lithiumüberschuss in der Lithiumionen-Batterie resultiert, gleichzeitig jedoch ein SoC vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie in den zuvor genannten Bereichen erreicht ist. Der in diesem Fall resultierende Lithiumüberschuss stellt ein Lithium-Reservoir dar, das während des Betriebs der Lithiumionen-Batterie auftretende Verluste ausgleichen und somit die Lebensdauer der Zelle verlängern kann.

[0072] Zwischen der Kathode und der Anode weist die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie einen Separator auf, der die beiden Elektroden voneinander trennt. Der Separator ist für Lithiumionen durchlässig, aber für Elektronen ein Nichtleiter. Der Separator ist entsprechend ein Lithiumionenleiter und kann flüssig, kunststoffbasiert, geliert und/oder anorganischer Natur sein.

[0073] Als Separatoren können Polymere eingesetzt werden, insbesondere ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, insbesondere Polyethylenterephthalat, Polyolefinen, insbesondere Polyethylen und/oder Polypropylen, Polyacrylnitrilen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinyliden-Hexafluorpropylen, Polyetherimid, Polyimid, Aramid, Polyether, Polyetherketon oder Mischungen davon.

[0074] Der Separator kann zusätzlich mit keramischem Material und/oder einem Binder beschichtet sein, beispielsweise mit Al_2O_3 .

[0075] Zudem weist die Lithiumionen-Batterie einen Elektrolyten auf, der leitend für Lithiumionen ist und der sowohl ein Feststoffelektrolyt als auch eine Flüssigkeit sein kann, die ein Lösungsmittel und zumindest ein darin gelöstes Lithium-Leitsalz, beispielsweise Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF_6), umfasst.

[0076] Das Elektrolyt-Lösungsmittel ist vorzugsweise inert. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise organische Lösungsmittel wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Fluorethylencarbonat (FEC), Sulfolane, 2-Methyltetrahydrofuran, Acetonitril und 1,3-Dioxolan.

[0077] Als Lösungsmittel können auch ionische Flüssigkeiten verwendet werden. Solche ionischen Flüssigkeiten enthalten ausschließlich Ionen. Bevorzugte Kationen, die insbesondere alkyliert sein können, sind Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Guanidinium-, Uronium-, Thiuronium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Sulfonium-, Ammonium- und Phosphonium-Kationen. Beispiele für verwendbare Anionen sind Halogenid-, Tetrafluoroborat-, Trifluoracetat-, Triflat-, Hexafluorophosphat-, Phosphinat- und Tosylat-Anionen.

[0078] Als beispielhafte ionische Flüssigkeiten seien genannt: N-Methyl-N-propylpiperidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, N-Methyl-N-butyl-pyrrolidinium-bis(trifluormethyl-sulfonyl)imid, N-Butyl-N-trimethylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Triethylsulfonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid und N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid.

[0079] In einer Variante können zwei oder mehrere der oben genannten Flüssigkeiten verwendet werden.

[0080] Bevorzugte Leitsalze sind Lithiumsalze, welche inerte Anionen aufweisen und welche vorzugsweise nicht toxisch sind. Geeignete Lithiumsalze sind insbesondere Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4) und Mischungen dieser Salze.

[0081] Der Separator kann mit dem Lithiumsalz-Elektrolyt getränkt bzw. benetzt sein, wenn dieser flüssig ist.

[0082] Die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie kann insbesondere in einem Kraftfahrzeug oder einem tragbaren Gerät vorgesehen sein. Das tragbare Gerät kann insbesondere ein Smartphone, ein Elektrowerkzeug bzw. Powertool, ein Tablet oder ein in die Kleidung integriertes Computersystem, auch mit dem Begriff „Wearable“ bezeichnet, sein. Ebenso kann die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie in einem stationären Speicher eingesetzt sein.

[0083] Die Aufgabe der Erfindung wird des Weiteren gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionen-Batterie, umfassend folgende Schritte: Zunächst wird ein Kathodenaktivmaterial bereitgestellt, wobei das Kathodenaktivmaterial zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur umfasst und das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithierungsgrad L kleiner 1 aufweist. Zudem wird ein Anodenaktivmaterial bereitgestellt. Anschließend wird das Kathodenaktivmaterial in einer Kathode und das Anodenaktivmaterial in einer Anode verbaut. Schließlich werden die Kathode und die Anode zu einer Lithiumionen-Batterie konfektioniert. Erfindungsgemäß wird das Anodenaktivmaterial vor oder nach dem Verbauen des Anodenaktivmaterials in der Anode vorlithiert.

[0084] Die Bestandteile der Lithiumionen-Batterie sind insbesondere aus den zuvor beschriebenen Materialien gefertigt.

[0085] Entsprechend ist die zuvor beschriebene Lithiumionen-Batterie insbesondere durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich.

[0086] Das Vorlithieren des Anodenaktivmaterials kann durch die im Stand der Technik bekannten Techniken zur Herstellung von Lithium-Interkalationsverbindungen beziehungsweise Lithium-Legierungen erfolgen.

[0087] Beispielsweise kann ein Gemisch aus dem Anodenaktivmaterial mit metallischem Lithium hergestellt werden. Anschließend kann das Gemisch für einen Zeitraum von bis zu zwei Wochen gelagert werden, bevorzugt von bis zu einer Woche, besonders bevorzugt von bis zu zwei Tagen. In diesem Zeitraum kann sich das Lithium in das Anodenaktivmaterial einlagern, sodass ein vorlithiertes Anodenaktivmaterial erhalten wird.

[0088] In einer Variante kann das Vorlithieren des Anodenaktivmaterials durch Vermengen des Anodenaktivmaterials mit einem Lithium-Präkursor und anschließender Umsetzung des Lithium-Präkursors zu metallischem Lithium erfolgen.

[0089] In einer weiteren Variante kann das Vorlithieren des Anodenaktivmaterials durch Einpressen von Lithium in das Anodenaktivmaterial und/oder die zusammengesetzte Anode erfolgen.

[0090] Durch Lagern der vorlithierten Anode in einem Elektrolyten über einen vorbestimmten Zeitraum von beispielsweise 2 Minuten bis 14 Tagen kann eine stabile SEI auf der Anode aufgebaut werden.

[0091] Schließlich ist es möglich, das Vorlithieren des Anodenaktivmaterials durch elektrochemische Behandlung des zu einer Anode verbauten Anodenaktivmaterials in einem lithiumhaltigen Elektrolyten durchzuführen. Auf diese Weise kann die SEI auf der Anode schon während des Vorlithierens gebildet werden. Durch Lagern der Anode in dem Elektrolyten kann die SEI weiter vervollständigt werden.

[0092] Durch die Ausbildung der SEI während der Vorlithierung entstehen „Formationsgase“ (gasförmige Zersetzungsprodukte) bereits vor dem Zusammenbau der elektrochemischen Zelle und müssen nicht mehr aus dieser entfernt werden, beispielsweise durch Absaugung.

[0093] Insbesondere bei der Herstellung von Pouch-Zellen kann der sogenannte Gas-Pouch entfallen, der im Stand der Technik seitlich an der elektrochemischen Zelle angebracht wird und vor der Auslieferung entfernt und kontaminiert mit Elektrolyt aufwendig und kostenintensiv entsorgt werden muss.

[0094] Weitere Vorteile und Eigenschaften der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Beispielen, die nicht in einem einschränkenden Sinne verstanden werden sollen.

[0095] In Tabelle 1 werden die in den Beispielen verwendeten Substanzen und Materialien aufgeführt.

Tabelle 1: Verwendete Substanzen und Materialien.

	Beschreibung
LiFePO ₄	Kathodenaktivmaterial
Li _{0,5} FePO ₄	Kathodenaktivmaterial
PVdF	Polyvinylidenfluorid, Bindemittel
NMP (electronic grade)	N-Methyl-2-Pyrrolidon Träger-Lösungsmittel
Aluminium-Trägerfolie	Trägerfolie für Kathode
Naturgraphit	Anodenaktivmaterial

SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk, Bindemittel
CMC	Carboxymethylcellulose, Bindemittel
Super C65	Leitruß, Leitadditiv
Kupfer-Trägerfolie	Trägerfolie für Anode
Lithium	Vorlithierungsmittel
Separator	Separator (25 µm) aus Polypropylen (PP)
Flüssig-Elektrolyt, umfassend eine Lösung von LiPF ₆ in organischen Carbonaten (z.B. Ethylencarbonat (EC), Diethylencarbonat (DEC))	Flüssig-Elektrolyt mit Lithium-Leitsalz
Aluminiumverbundfolie	Verpackungsfolie für die Zelle

Beispiel 1 (Referenzbeispiel)

[0096] Ein Gemenge aus 94 Gew.-% LiFePO₄, 3 Gew.-% PVdF, und 3 Gew.-% Leitruß Super C65 wird in NMP bei 20°C mit einem Dissolver-Mischer mit hoher Scherung suspendiert. Man erhält eine homogene Beschichtungsmasse, die auf eine auf 15 µm gewalzte Aluminium-Träger-Folie ausgerakelt wird. Nach Abziehen des NMP erhält man einen zusammengesetzten Kathodenfilm mit einem Flächengewicht von 20,9 mg/cm². Die einzige eingesetzte Verbindung mit Olivinstruktur LiFePO₄ weist einen Lithierungsgrad $\alpha = 1,0$ auf, wodurch das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithierungsgrad L von ebenfalls 1,0 aufweist.

[0097] Analog wird eine Anoden-Beschichtungsmasse mit einer Zusammensetzung von 94 Gew.-% Naturgraphit, 2 Gew.-% SBR, 2 Gew.-% CMC und 2 Gew.-% Leitruß Super C65 hergestellt und auf einer 10 µm Walz-Kupfer-Träger-Folie aufgebracht. Der so hergestellte Anodenfilm hat ein Flächengewicht von 9,1 mg/cm².

[0098] Die Kathode mit dem Kathodenfilm wird unter Verwendung einer Anode mit dem Anodenfilm, eines Separators (25 µm) aus Polypropylen (PP) und eines Flüssig-Elektrolyten einer 1 M Lösung von LiPF₆ in EC/DMC (3:7 w/w) zu einer elektrochemischen Zelle mit 25 cm² aktiver Elektrodenfläche verbaut, die in hochveredelte Aluminiumverbundfolie (Dicke: 0,12 mm) verpackt und versiegelt wird. Es resultiert eine Pouch-Zelle mit äußeren Abmessungen von etwa 0,5 mm x 6,4 mm x 4,3 mm.

[0099] Nach Konfektionierung und Elektrolytzugabe hat die Zelle eine Spannung von ca. 0 V und liegt im völlig entladenen Zustand vor. Die Zelle wird erst-

malig bis 4 V geladen (C/10) und anschließend mit C/10 bis 3 V entladen. Die Kapazität der ersten Ladung beträgt 83,3 mAh und die Kapazität der ersten Entladung beträgt 75 mAh. Daraus resultiert ein Formationsverlust von ca. 10% für die komplette Zelle. Dies entspricht einem erwarteten Formationsverlust von ca. 10 % bei Verwendung von Naturgraphit als Anodenaktivmaterial.

Beispiel 2 (Erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie)

[0100] Ein Gemenge aus 94 Gew.-% $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$, 3 Gew.-% PVdF, und 3 Gew.-% Leitruß Super C65 wird in NMP bei 20 °C mit einer Mischvorrichtung mit hoher Scherung suspendiert. Man erhält eine homogene Beschichtungsmasse, die auf einer auf 15 µm gewalzten Aluminium-Kollektor-Träger-Folie ausgerakelt wird. Nach Abziehen des NMP erhält man einen zusammengesetzten Kathodenfilm mit einem Flächengewicht von 18,8 mg/cm². Die einzige eingesetzte Verbindung mit Olivinstruktur $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$ weist einen Lithiierungsgrad $a = 0,5$ auf, wodurch das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L von ebenfalls 0,5 aufweist.

[0101] Analog wird eine Anoden-Beschichtungsmasse mit einer Zusammensetzung von 94 Gew.-% Naturgraphit, 2 Gew.-% SBR, 2 Gew.-% CMC und 2 Gew.-% Leitruß Super C65 hergestellt und auf einer 10 µm Walz-Kupfer-Träger-Folie aufgebracht. Der so hergestellte Anodenfilm hat ein Flächengewicht von 9,1 mg/cm².

[0102] Dieser Anodenfilm wird vor Zellausbaueinrichtung soweit vorlithiiert, dass eine stabile SEI-Schutzschicht entsteht und der Naturgraphit bis zu einer Summenformel $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ mit Lithium beladen wird. Somit weist der Naturgraphit einen Lithiierungsgrad c von 0,50 auf. Durch die Ausbildung der SEI während der Vorlithiierung entstehen „Formationsgase“ (gasförmige Zersetzungsprodukte) bereits vor dem Zusammenbau der elektrochemischen Zelle und müssen nicht aus dieser entfernt werden.

[0103] Die Kathode mit dem Kathodenfilm wird unter Verwendung einer Anode mit dem Anodenfilm, eines Separators (25 µm) und eines Elektrolyten einer 1 M Lösung von LiPF_6 in EC/DMC (3:7 w/w) zu einer elektrochemischen Zelle mit 25 cm² Elektrodenfläche verbaut, die in Aluminiumverbundfolie (Dicke: 0,12 mm) verpackt und versiegelt wird. Es resultiert eine Pouch-Zelle mit äußeren Abmessungen von etwa 0,5 mm x 6,4 mm x 4,3 mm.

[0104] Nach Dosierung des Elektrolyten und finaler Versiegelung der erfindungsgemäßen Zelle hat diese eine offene Spannung von ca. 3,3 V, die aus der Potentialdifferenz der teils delithiierten Kathode und der vorlithiierten Anode resultiert. Damit hat die Zelle

direkt nach der Herstellung einen State-of-Charge (SoC) von 50 %.

[0105] Die Zelle wird erstmalig bis 3 V entladen (C/10), wobei eine erste Entladekapazität von 37,5 mAh resultiert und anschließend mit C/10 bis 4 V geladen, wobei eine Ladekapazität von 75 mAh festgestellt wird. Danach wird die Zelle nochmals mit C/10 bis 3 V entladen, wobei eine Entladekapazität von 75 mAh beobachtet wird.

[0106] Die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie weist somit eine 10 % niedrigere Beladung der Kathode, also ein niedrigeres Flächengewicht, bei gleicher nominaler Kapazität im Vergleich zum Referenzbeispiel auf und ist nach Zugabe des Flüssig-Elektrolyten bereits zu 50 % geladen und damit für die gewünschte Applikation einsetzbar. Darüber hinaus ist durch das verringerte Flächengewicht die spezifische Energie und die Energiedichte der Lithiumionen-Batterie im Vergleich zum Referenzbeispiel erhöht.

[0107] Analog zum erfindungsgemäßen Beispiel 2 ist es auch möglich, die Beladung der Kathode im Vergleich zum Referenzbeispiel konstant zu halten und die Beladung der Anode leicht zu erhöhen, um die nominelle Kapazität, spezifische Energie und Energiedichte der Lithiumionen-Batterie weiter zu erhöhen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 3255714 B1 [0011]

Patentansprüche

1. Lithiumionen-Batterie mit einer Kathode, die ein Kathodenaktivmaterial umfasst, und einer Anode, die ein Anodenaktivmaterial umfasst, wobei das Kathodenaktivmaterial aus zumindest einer Verbindung mit Olivinstruktur besteht und das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L kleiner 1 aufweist, und wobei das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert ist.

2. Lithiumionen-Batterie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L von 0,99 oder weniger aufweist, bevorzugt von 0,95 oder weniger, besonders bevorzugt von 0,7 oder weniger, weiter bevorzugt von 0,5 oder weniger.

3. Lithiumionen-Batterie nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L von mindestens 0 aufweist, bevorzugt von mindestens 0,3, besonders bevorzugt von mindestens 0,5.

4. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur Mangan und/oder Eisen enthält.

5. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kathodenaktivmaterial aus einer einzelnen Verbindung mit Olivinstruktur besteht, wobei der Gesamtlithiierungsgrad L des Kathodenaktivmaterials dem Lithiierungsgrad a der Verbindung mit Olivinstruktur entspricht.

6. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Anodenaktivmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus kohlenstoffhaltigen Materialien, Silizium, Silizium-Suboxid, Siliziumlegierungen, Lithium, Lithiumlegierungen, Aluminiumlegierungen, Indium, Indiumlegierungen, Zinn, Zinnlegierungen, Cobaltlegierungen, Niobpentoxid, Titandioxid, Titanaten, Zinndioxid und Mischungen davon, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus synthetischem Graphit, Naturgraphit, Graphen, Mesokohlenstoff, dotiertem Kohlenstoff, Hardcarbon, Softcarbon, Fulleren, Silizium-Kohlenstoff-Komposit, Silizium, oberflächenbeschichtetes Silizium, Silizium-Suboxid, Siliziumlegierungen, Lithium, Aluminiumlegierungen, Indium, Zinnlegierungen, Cobaltlegierungen und Mischungen davon.

7. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade-

und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie so weit vorlithiiert ist, dass die Lithiumionen-Batterie vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 0,1 bis 100 % hat, bevorzugt von 3 bis 50 %, besonders bevorzugt von 5 bis 35 %.

8. Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionen-Batterie, umfassend folgende Schritte:

- Bereitstellen eines Kathodenaktivmaterials, wobei das Kathodenaktivmaterial zumindest eine Verbindung mit Olivinstruktur umfasst und das Kathodenaktivmaterial einen Gesamtlithiierungsgrad L kleiner 1 aufweist;
- Bereitstellen eines Anodenaktivmaterials;
- Verbauen des Kathodenaktivmaterials in einer Kathode und des Anodenaktivmaterials in einer Anode; und
- Konfektionieren der Kathode und der Anode zu einer Lithiumionen-Batterie; wobei das Anodenaktivmaterial vor oder nach dem Verbauen des Anodenaktivmaterials in der Anode vorlithiiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anode vor dem Herstellen der Lithiumionen-Batterie mit einer SEI versehen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lithiumionen-Batterie unmittelbar nach dem Schritt des Herstellens, vor einem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang, einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 0,1 bis 100 % hat, bevorzugt von 3 bis 50 %, besonders bevorzugt von 5 bis 35 %.

Es folgen keine Zeichnungen