



(10) **DE 10 2013 200 749 A1** 2013.07.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 200 749.3**

(22) Anmeldetag: **18.01.2013**

(43) Offenlegungstag: **25.07.2013**

(51) Int Cl.: **H01M 4/134** (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

(30) Unionspriorität:

13/355,623 **23.01.2012** **US**

(71) Anmelder:

**GM Global Technology Operations LLC (n.d. Ges.
d. Staates Delaware), Detroit, Mich., US**

(72) Erfinder:

**Verbrugge, Mark W., Troy, Mich., US; Vanimisetti,
Sampath K., Bangalore, Karnataka, IN;
Narayanrao, Ramakrishnan, Bangalore,
Karnataka, IN**

(74) Vertreter:

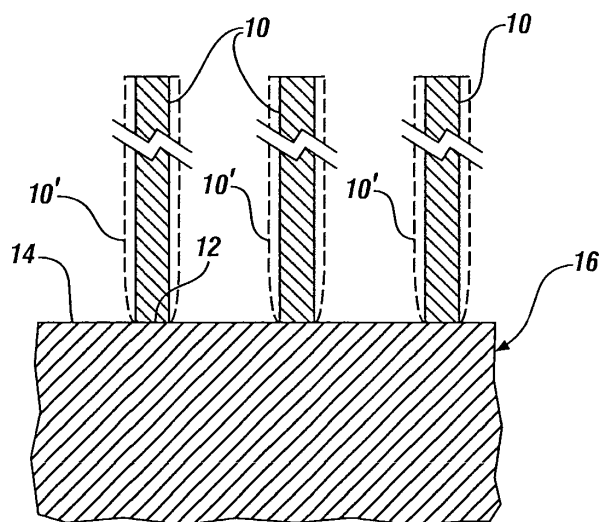
**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336,
München, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **SCHWUNDBESTÄNDIGE, HOCHLEISTUNGSFÄHIGE ELEKTRODEN FÜR EINE LITHIUM-IONEN-BATTERIE**

(57) Zusammenfassung: Der gravimetrische und volumetrische Wirkungsgrad von Lithium-Ionen-Batterien kann erhöht werden, wenn hochleistungsfähigere Materialien wie Zinn und Silizium gegen Kohlenstoff als der Lithium aufnehmender Wirt in der negativen Elektrode der Batterie ersetzt werden. Aber sowohl Zinn als auch Silizium erfahren, wenn sie vollständig mit Lithium beladen sind, Expansionen von bis zu 300% und erzeugen beträchtliche innere Spannungen. Diese inneren Spannungen, die sich bei jedem Entlade/Ladezyklus entwickeln können, können zu einer fortschreitenden Reduktion der Batteriekapazität führen, welche als Batterie-Fading bekannt ist. Die Auswirkungen der inneren Spannungen können deutlich reduziert werden, indem Zinn- oder Silizium-Nanodrähte partiell in dem Stromkollektor eingebettet werden. Ein zusätzlicher Vorteil kann erzielt werden, wenn ein Abschnitt von 5 bis 50% der Nanodrahtlänge an seinem eingebetteten Ende mit einer Zusammensetzung beschichtet oder maskiert wird, welche die Lithiumdiffusion behindern. Es sind Verfahren zum Einbetten und Maskieren der Nanodrähte beschrieben.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Diese Erfindung betrifft Elektrodenmaterialien und Strukturen für die Zellen von Lithium-Ionen-Batterien, in welchen Lithium-Atome wiederholt in kleine, drahtartige Formen eines aktiven, negativen Elektrodenmaterials während des Ladens und Entladens der Batterie eingebaut und daraus entfernt werden. Im Spezielleren betrifft diese Erfindung Verfahren und Behandlungen zum Anbringen solcher drahtartigen, hochleistungsfähigen Elektrodenmaterialien an einem Stromkollektorsubstrat, um die Batterielebensdauer zu verbessern.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Sekundär- oder wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien können als elektrische Speichersysteme zum Betreiben von elektrischen und Hybridfahrzeugen verwendet werden. Diese Batterien umfassen eine Vielzahl von in geeigneter Weise miteinander verbundenen elektrochemischen Zellen, von denen jede eine spezifische chemische Reaktion erfährt, die in der Lage ist, elektrische Energie zu erzeugen. Wenn diese Zellen in geeigneter Weise angeordnet sind, stellen sie einen vorbestimmten elektrischen Strom bei einem genau festgelegten elektrischen Potential an eine externe Last wie z. B. einen Elektromotor bereit. Solch eine Batterie kann wieder aufgeladen werden, indem der Batterie elektrische Energie zugeführt wird, um die an den Elektroden erfahrene chemische Reaktion umzukehren und die Batterie wieder in die Lage zu versetzen, elektrische Leistung zu liefern. Es besteht selbstverständlich fortgesetztes Interesse an Zellen mit höherer Leistungsfähigkeit, welche einen längeren Gebrauch ermöglichen, bevor ein Wiederaufladen erforderlich ist.

[0003] Im Prinzip kann dieser Zyklus aus Laden und Entladen unendlich fortgesetzt werden, aber in der Praxis ist jeder Zyklus weniger als vollständig reversibel und so wird die Kapazität der Batterie mit fortgesetztem Gebrauch reduziert werden oder schwinden (engl. fading). Nach einer bestimmten Zeitspanne des Gebrauches oder einer gewissen Anzahl von Lade/Entladezyklen wird der Grad des Schwunds bzw. Fadings oder der Kapazitätsabnahme hinreichend sein, um die Batterie ungeeignet für ihre vorgesehene Anwendung zu machen und notwendig zu machen, dass sie ausgetauscht wird.

[0004] In jeder Zelle einer Lithium-Batterie wird beim Entladen Lithium als Lithium-Ionen von einer negativen Elektrode durch eine nicht-wässrige, lithiumhaltige Elektrolytlösung hindurch zu einer Lithium-Ionen aufnehmenden positiven Elektrode transportiert, während ein Elektronenstrom von der Batterie zu einer externen Last, z. B., in einem Fahrzeug, einem

elektrischen Antriebsmotor, geliefert wird. Es wird ein geeignetes poröses Separatormaterial, welches mit der Elektrolytlösung getränkt und für den Transport von Lithium-Ionen in dem Elektrolyt durchlässig ist, verwendet, um einen kurzschließenden physischen Kontakt zwischen den Elektroden zu verhindern.

[0005] In solchen Batterien wurde üblicherweise Graphit als ein negatives Elektrodenmaterial verwendet und wird häufig als eine dünne Elektroden-schicht eingesetzt, welche an einen Kupfer-Stromkollektor gebunden ist.

[0006] Während des Ladens der Zellen wird Lithium in den Graphit eingebaut (Lithiierung, Bildung von LiC_6 , mit einer Kapazität von etwa 372 mAh/g) und während des Entladens graphitischer Kohlenstoff dem Graphit entzogen (Delithiierung).

[0007] Ein geeignetes Teilchenmaterial zum Aufnehmen und Speichern von eingebautem Lithium während des Entladens jeder Zelle wird als das positive Elektrodenmaterial verwendet. Beispiele für solche positiven Elektrodenmaterialien umfassen Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO_2), ein Spinell-Lithium-Übergangsmetalloxid wie z. B. Spinell-Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4), ein Lithium-Polyanion wie z. B. Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid [$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ wobei $x + y + z = 1$], Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4) oder Lithium-Fluor-Phosphat ($\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$) oder eine Mischung aus beliebigen dieser Materialien. Geeignete positive Elektrodenmaterialien werden oft als eine dünne Schicht an einen Aluminium-Stromkollektor gebunden. Das elektrochemische Potential solcher Lithium-Ionen-Zellen liegt typischerweise in dem Bereich von 2 bis 4,5 Volt.

[0008] Die Verwendung von Lithium-Ionen-Batterien zum Betreiben von Elektromotoren in Kraftfahrzeugen hat zu dem Bedarf an Batterien mit einer höheren gravimetrischen und/oder volumetrischen Kapazität geführt. Während graphitischer Kohlenstoff ein dauerhaftes und brauchbares Lithium einlagerndes negatives Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen ist, weist es eine relativ geringe Kapazität für solch einen Lithium-Einbau auf. Andere mögliche negative Elektrodenmaterialien wie z. B. Silizium (theoretische Kapazität: 3578 mAh/g für $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) und Zinn (theoretische Kapazität: 994 mAh/g für $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) besitzen viel höhere theoretische Kapazitäten für den Lithium-Einbau als Graphit.

[0009] Allerdings erfährt Silizium im Gegensatz zu Graphit eine Volumenänderung, die im Verlauf einer Lithiierung mehr als 300 Volumenprozent betragen kann und sich während einer Delithiierung umkehrt. Zinn zeigt ein ähnliches Verhalten. Solche dramatischen Volumenänderungen können in dem lithiierten Silizium beträchtliche Spannungen erzeugen, die zum Brechen des aktiven Siliziummaterials und/oder

einem Verlust des elektrischen Kontakts durch das Silizium und seinen Stromkollektor führen können. Dieser Kontaktverlust kann sich durch eine schnelle Reduktion des elektrischen Speichervermögens der Batterie manifestieren; ist also ein schnelles Fading.

[0010] Ein Verlust einer Batteriekapazität, welcher die Folge des Bruchs der Elektrodenmaterialien in den Zellen ist, kann das Ergebnis eines Verlusts eines elektrischen Kontakts mit einem leitfähigen Material und der Schaffung neuer Oberflächen sein, welche das aktive Lithium irreversibel verbrauchen, um neue Festelektrolyt-Grenzflächen zu bilden. Und selbstverständlich ist jegliches in dem gebrochenen, abgetrennten Elektrodenmaterial mitgeführtes Lithium irreversibel verloren.

[0011] Es bleibt daher ein Bedarf an einer effektiveren Möglichkeit, negative Elektrodenmaterialien mit hoher Energiekapazität wie z. B. Silizium oder Zinn einzusetzen, um die Entwicklung einer hochleistungsfähigen, fadingbeständigen Lithium-Ionen-Batterie zu ermöglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Diese Erfindung betrifft elektrochemische Lithium-Ionen-Zellen, welche hochleistungsfähige, negative Elektrodenmaterialien wie z. B. Silizium und Zinn verwenden, um Lithium während eines wiederholten Zyklusbetriebes der Zelle zu absorbieren und zu desorbieren. Wie angeführt, erfahren solche Elektrodenmaterialien eine beträchtliche Volumenänderung, während Lithium absorbiert oder abgegeben wird. In Übereinstimmung mit Ausführungsformen der Erfindung werden solche negativen Elektrodenmaterialien in der Form von länglichen, stabähnlichen oder säulenähnlichen Strukturen, oft als Nanodrähte, oder in anderen relativ langen, dünnen Formen (mit einer Dicke im Nanometerbereich) verwendet, um reichlich Oberfläche zum Kontakt mit einem flüssigen, Lithium-Ionen enthaltenden Elektrolyt bereitzustellen. Die Nanodrähte oder dünnen Formen können einen Durchmesser oder eine Querschnittsdicke von z. B. 20 Nanometer bis 200 Nanometer und eine Länge (oder Höhe) zwischen 1 und 100 Mikrometer aufweisen. Diese aufrecht stehenden Nanodrähte oder Nanodrahtformen können in einer Flächendichte von etwa 10^6 bis 10^{12} pro Quadratmillimeter Stromkollektor-Oberfläche vorhanden sein.

[0013] Die Nanodrähte oder langen dünnen Formen von Elektrodenmaterial können allgemein parallel zueinander orientiert sein und sich nach außen in den Elektrolyt hinein erstrecken. Ein Ende der Nanodrähte kann an einem Metall-Stromkollektor angebracht sein und mit diesem in elektrischem Kontakt stehen, um Elektronen von und zu dem aktiven (Elektroden)material zu leiten.

[0014] Der Vorgang der Lithiierung wird mit der Abscheidung und Absorption von Lithium an den Drahtoberflächen beginnen und mit der Diffusion von Lithium in das Drahtinnere fortsetzen. Die Rate der Lithiierung wird von einer gewissen Kombination davon abhängig sein, wie schnell das Oberflächen-Lithium in das Drahtinnere hinein diffundiert, dabei die Drahtoberfläche von Lithium abreichert, und wie schnell zusätzliches Lithium durch den ionenleitenden Elektrolyt hindurch transportiert werden kann um das Lithium auf der Drahtoberfläche zu ergänzen.

[0015] Im Allgemeinen wird die Diffusion des Lithiums in den massiven Draht hinein langsamer voranschreiten als der Transport von Lithium durch den flüssigen Elektrolyt hindurch. Dies wird zu der Entwicklung eines Konzentrationsgefälles führen, welches von der Drahtoberfläche radial nach innen in sein Inneres verläuft und bestehen wird, bis der Draht in seinem gesamten Volumen lithiiert ist. Die Abgabe von Lithium von dem nun lithiierten Draht wird ebenso ein Konzentrationsgefälle erzeugen, allerdings ein Gefälle mit einem umgekehrten Vorzeichen gegenüber dem während der Lithiierung produzierten.

[0016] Da die Ausdehnung, welche der Draht erfährt, proportional zu seiner Lithium-Konzentration sein wird, wird das Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles zu einem Volumenausdehnungsgefälle in dem Draht führen. Dieses Volumenausdehnungs-Missverhältnis zwischen benachbarten Abschnitten des Drahtes wird zu der Entwicklung von Spannungen in dem gesamten Draht führen und insbesondere an dem Punkt der Befestigung des Drahtes an seinem Stromkollektor, wo die Volumenausdehnung eingeschränkt ist.

[0017] In Übereinstimmung mit einer Ausführungsform der Erfindung kann das Ausmaß der Spannungen durch Verändern der Beschaffenheit der Verbindung zwischen dem Stromkollektor und dem Draht reduziert oder abgeschwächt werden, indem ein Ende des Nanodrahtes in dem Kollektor eingebettet wird. In einer anderen Ausführungsform kann der Zugang von Lithium zu dem Nanodraht selektiv eingeschränkt werden, um die Art des Konzentrationsgefälles in einem bestimmten Abschnitt des Drahtes zu verändern, indem ein Abschnitt des Nanodrahtes um den Umfang herum mit einer Beschichtung oder Maske beschichtet wird, welche dazu dient, eine radiale Diffusion zu verhindern. Beide Vorgangsweisen werden eine Längsdiffusion, d. h. eine Diffusion entlang der Nanodrahtlänge, in dem eingebetteten oder beschichteten/maskierten Abschnitt des Nanodrahtes induzieren. Diese Vorgangsweisen sind effektiv zur Reduktion von Spannungen in der Elektrode sowohl während eines einzigen Zyklus als auch über mehrere Zyklen. Sie sind somit effektiv zur Reduktion von Elektrodenbruch aufgrund von Spannungen, welche während eines einzigen Entlade/Ladezy-

klus und vieler Entlade/Ladezyklen oder, anders ausgedrückt, unter einachsiger Belastung und zyklischer Belastung, induziert werden.

[0018] Das Einbetten oder Beschichten der Nanodrähte und somit das Verstärken einer Längsdiffusion anstatt einer radialen Diffusion wird die Laderate einer Batterie mit solch einer Nanodraht-Elektrode reduzieren. Wenn die Ladezeit begrenzt ist, kann dies zu einem effektiven Verlust von Batteriekapazität führen. Somit können die Verhältnisse zwischen maskierten und nicht maskierten Längen der Nanodrähte gewählt werden, um Elektrodenmaterialspannungen in geeigneter Weise zu reduzieren, während eine vorbestimmte Batteriekapazität- und/oder Laderate ermöglicht wird.

[0019] Üblicherweise ist ein Ende des Drahtes mithilfe einer Stoßverbindung an den Stromkollektor gefügt, in der ein Ende des Drahtes an der Oberfläche des Kollektors in einer Ende-an-Oberfläche-Ausgestaltung anliegt und dann an der Oberfläche angebracht wird, indem eine allgemein ebene Verbindung an den anliegenden Oberflächen gebildet wird, wie bei [Fig. 1](#) schematisch gezeigt. Während einer Lithiierung wird die Ausdehnung des Teilstückes des Drahtes unmittelbar benachbart zu der Verbindungsebene Scher- und Zugspannungen an der Verbindung induzieren, die, wenn sie stark genug sind, oder oft genug wiederholt werden, zu einem Versagen der Verbindung führen können.

[0020] In einer Ausführungsform dieser Erfindung ist der Draht partiell in dem Stromkollektor eingebettet, sodass der für die Abmessung eines tragenden Blindloches mit einer geeigneten Länge bemessene Draht über einem Abschnitt seiner Länge verankert ist, wie in [Fig. 2](#) gezeigt. Solch eine Struktur kann mit den Schritten hergestellt werden, dass:

- a. Eine Schicht eines Photolackes mit einer Dicke zwischen etwa 500 und 2000 Nanometer auf zumindest eine Oberfläche eines elektrisch leitfähigen Stromkollektors aufgebracht wird, welcher üblicherweise aus Kupfer hergestellt ist.
- b. Der Photolack durch eine geeignete Maske hindurch ultravioletttem oder tief ultravioletttem Licht mit einer Wellenlänge zwischen 436 und 193 Nanometer ausgesetzt wird, um den Photolack zu mustern.
- c. Der nicht ausgesetzte Photolack entfernt wird, um eine gemusterte, anhaftende und ätzfeste Photolackbeschichtung auf der Kollektoroberfläche zu hinterlassen, wobei das Muster ausgesetzte, allgemein kreisförmige Oberflächenregionen mit einem Durchmesser von etwa dem Nanodraht-Durchmesser definiert, welche durch beschichtete Regionen getrennt sind; geeigneterweise wird die Dichte der ausgesetzten Regionen mit der bevorzugten Nanodraht-Dichte zwischen 10^6 und 10^{12}

Nanodrähten pro Quadratmillimeter übereinstimmen.

d. Die Oberfläche des Kollektors mit einem Ätzmittel geätzt wird, um eine Ausdehnung von etwa 5 oder dergleichen Mikrometer zu schaffen, welche sich nur über eine Teilstrecke des Kollektors erstreckt.

e. Ein Katalysator wie z. B. Gold aufgebracht wird, um das Wachstum eines geeigneten negativen Elektrodenmaterials zu beschleunigen.

f. Der Photolack entfernt wird, und

g. Nanodrähte oder -röhrchen aus dem geeigneten negativen Elektrodenmaterial mithilfe von physikalischen oder Dampfphasen-Abscheidetechniken aufgewachsen werden. Es kann beispielsweise Silizium aus einer gemischten SiH_4/H_2 -Gasströmung bei einer Temperatur von etwa 550°C oder dergleichen abgeschieden werden.

[0021] In einer anderen Ausführungsform, die allein oder in Kombination mit der ersten Ausführungsform verwendet werden kann, kann der untere ausgesetzte Abschnitt der Nanodrähte um den Umfang herum mit einer Schicht einer Zusammensetzung, z. B. Gold, Kupfer, Nickel oder Titan beschichtet werden, welche die Lithium-Diffusion im Wesentlichen sperrt, wie in den [Fig. 3A](#) und [Fig. 3B](#) gezeigt. Mit dieser Umfangsbeschichtung wird die Diffusion von Lithium in den mit der Beschichtung abgedeckten Abschnitt der Nanodrähte hinein im Wesentlichen längs entlang der Länge der Nanodrähte und nicht radial nach innen voranschreiten. Dies wird eine ebenere Diffusionsfront über die Breite der Nanodrähte hinweg erzeugen und dazu dienen, Spannungen, insbesondere Spannungen an der Ebene der Befestigung der Nanodrähte an dem Stromkollektor, zu reduzieren.

[0022] Die Dicke der Diffusionssperre kann im Bereich zwischen etwa 1 Nanometer und etwa 20% des Nanodraht-Durchmessers betragen. Die Sperrbeschichtung kann geeigneterweise ein Metall, eine Keramik oder ein Polymer sein, wobei Metalle und Polymere wegen der Duktilität bevorzugt sind und Keramiken für die Verwendung in Umgebungen bevorzugt werden, welche für Metalle und Polymere ungeeignet sind. Ungeeignete Umgebungen können z. B. jene Umgebungen umfassen, welche mit der Beschichtung reagieren oder diese lösen. Da sich Materialien mit Nano-Dicken anders verhalten als wenn sie in der Massenform vorliegen, können selbst Keramikbeschichtungen, wenn sie sehr dünn sind, eine entsprechende Duktilität zeigen, um sich dem Nanodraht anzupassen, wenn er den Durchmesser während eines Entlade/Ladezyklus ändert.

[0023] In einigen Fällen können die Auswirkungen des Verankerns der Nanodrähte in dem Stromkollektor und die Herstellung einer Maske oder Diffusionssperre über einem gewissen Abschnitt seiner Länge zusätzlich sein und können synergetisch sein. Es

wird jedoch einzusehen sein, dass ein Kupfer-Stromkollektor als eine Diffusionssperre für jenen Abschnitt des Nanodrahtes dienen wird, welcher in dem Kollektor verankert ist. Um eine zusätzliche Reduktion der Spannung zu erreichen, sollte die Diffusionssperre verformbar und flexibel sein und sich entlang eines Abschnitts der Länge erstrecken, um die Konzentrationsgefälle und damit die Spannung zu beeinflussen. Eine längere Maskierungslänge neigt dazu, die Konzentrationsgefälle und Spannungen im Grunde zu beseitigen, ein wünschenswertes Resultat. Allerdings wird eine längere Maskierungslänge die Diffusion von Lithium behindern und damit die Lade/Entladeraten reduzieren.

[0024] Mithilfe der folgenden Prozedur, die zusätzlich zu der Prozedur ist, welche verwendet wird, um die Nanodrähte an dem Stromkollektor anzubringen, kann eine Diffusionssperrschicht auf diesem Abschnitt des Nanodrahtes benachbart zu der Verbindung zwischen den Nanodrähten und dem Stromkollektor angeordnet werden.

h. Beschichten der gesamten Stromkollektor-Oberfläche mit einem Photolack bis zu einer Dicke, welche allgemein der bevorzugten Ausdehnung der Sperrbeschichtung in Längsrichtung entspricht, allgemein zwischen 5% und 50% und bevorzugt zwischen 5 und 15% der Länge des Nanodrahtes

i. Aufbringen einer dünnen Schicht aus Aluminium, ungefähr 20 bis 50 Nanometer dick, mittels Niedertemperatur-CVD, auf jene Abschnitte der Nanodrähte, welche sich über dem Niveau des Photolackes erstrecken; geeignete Alkyl-Aluminium- und Amin-Alan-Addukte bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C ermöglichen geeignete Beschichtungsdicken mit Prozesszeiten in der Größenordnung von Minuten

j. Anodisieren des Aluminiums, um eine Schutzbeschichtung auf jenem Abschnitt der Nanodrähte zu bilden, welcher sich über dem Niveau des Photolackes erstreckt

k. Lösen des Photolackes mithilfe einer Alkalilösung oder Veraschen des Photolackes, um diesen (unbeschichteten) Abschnitt des Nanodrahtes, welcher sich von der Elektrodenoberfläche zu dem Nanodrähte-Abschnitt mit der anodisierten Beschichtung erstreckt, freizulegen

l. Aufbringen einer Schicht aus einer Lithium-Diffusionssperre wie z. B. Kupfer, Gold, Titan oder Nickel, bis zu einer Dicke von zumindest etwa 10 Nanometer Metallüberzug auf dem unbeschichteten Abschnitt der Nanofaser

m. Lösen der Al_2O_3 -Schutzhülle von der unbeschichteten Länge der Nanodrähte mittels Anwendung einer ätzenden Lösung

[0025] Das Vorsehen einer Diffusionssperre an dem Befestigungsende des Drahtes ist wirksam bei der Reduktion der Spannung. Durch Hemmen der radia-

len Diffusion über einem Abschnitt der Länge der Nanodrähte wird jedoch die Gesamtrate verringert, mit der Lithium in die Nanodrähte eingebaut oder daraus entfernt werden kann. Dies manifestiert sich als ein Anstieg der Batterieladezeit oder, wenn eine Ladezeit festgelegt ist, möglicherweise als eine reduzierte verfügbare Kapazität bezogen auf eine unbeschichtete Faser. Selbstverständlich wird die größere Kapazität der Nanodrähte, insbesondere von Silizium-Nanodrähten, gegenüber einer Elektrode auf Kohlenstoffbasis bei einer vernünftigen Beschichtungslänge dennoch zu einer Batterie mit einer höheren Kapazität führen als dies bei derzeit verfügbaren der Fall ist, welche Elektroden auf Kohlenstoffbasis verwenden. Das Ausmaß der Spannungsreduktion und somit die erwartete Batterielebensdauer wird in ähnlicher Weise mit zunehmender Länge der diffusionshemmenden Beschichtung zunehmen. Diese Folgen der Diffusionssperrschichtlänge erfordern daher einen Kompromiss zwischen der Zunahme der Batterieladezeit und der Spannungsreduktion.

[0026] Da das Konzentrationsgefälle für das Lithium mit der Position variieren und sich mit der Zeit ändern wird, wird die räumliche und zeitliche Spannungsverteilung ebenso variieren. Aber zur Beurteilung des Schadenpotentials der Nanodrähte ist der wichtigste Parameter die maximale entwickelte Spannung. Wenn sich solch eine Spannung entwickelt, ist dies nicht von Bedeutung, und es ist die Beziehung zwischen dem (bekannten) potentiellen Fehlerort und der räumlichen Position der maximalen Spannung, die für eine Vorwegnahme von Defekten von Nanodrähten am relevantesten ist. Somit ist das Ausmaß der maximalen entwickelten Spannung ein geeignetes Leistungsmerkmal bei der Beurteilung des Nutzens verschiedener Spannungsabschwächungs-Strategien.

[0027] Die Computermodellierung zeigt, dass die maximale Spannung mit der Länge der diffusionshemmenden Schicht schneller abnimmt. Im Allgemeinen kann ein akzeptabler Kompromiss zwischen der Spannungsreduktion und der Ladezeit erzielt werden, wenn die Beschichtungslänge zumindest etwa 5% der Nanodrahtlänge beträgt. Ein weiterer Vorteil kann mit Beschichtungen erzielt werden, welche sich über bis zu etwa 50% der Nanodrahtlänge erstrecken, aber ein bevorzugter Bereich liegt zwischen etwa 5% und 25% der Nanodrahtlänge, wobei ein am stärksten bevorzugter Bereich zwischen etwa 5% und etwa 15% der Nanodrahtlänge liegt. Wenn z. B. etwa 25% der Länge des Nanodrahtes mit der diffusionshemmenden Beschichtung beschichtet ist, ist die Ladezeit bezogen auf einen unbeschichteten Nanodraht um etwa 33% erhöht, während die Spannung um einen Faktor 10, wiederum bezogen auf einen unbeschichteten Nanodraht, herabgesetzt ist.

[0028] Geeignete negative Elektrodenmaterialien umfassen Silizium oder Zinn. Solch eine Elektrode mit ihrer hohen Flächendichte (zwischen etwa 10^6 und 10^{12} pro Quadratmillimeter) von aufrecht stehenden Drähten oder Drahtformen pro Flächeneinheit einer Stromkollektoroberfläche würde, in einer Lithium-Ionen-Batterie eingebaut, dazu dienen, den gravimetrischen und volumetrischen Wirkungsgrad solch einer Zelle bezogen auf eine Elektrodenzusammensetzung auf Graphitbasis zu verbessern. Durch Anwenden der oben beschriebenen Ausführungsformen kann solch eine Wirkungsgradverbesserung erreicht werden, ohne das Batterie-Fading unannehmbar zu vergrößern, um dadurch eine dauerhafte, hochleistungsfähige Lithium-Ionen-Zelle zu ermöglichen.

[0029] Weitere Ziele und Vorteile der Erfindung werden aus den detaillierten Beschreibungen der Methoden zum Bilden und Maskieren der Nanodraht-Strukturen und -anordnungen offensichtlich. Es wird auf illustrative Zeichnungsfig. Bezug genommen, welche in dem folgenden Abschnitt dieser Patentbeschreibung beschrieben sind.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0030] Fig. 1 ist eine stark vergrößerte, fragmentarische, schematische Darstellung, welche ein Mittel zum Befestigen von Nanodrähten an einem Stromkollektor zeigt. Ein Ende jedes der Nanodrähte ist an der Oberfläche eines Stromkollektors befestigt, um eine Stoßverbindung mit einer allgemein ebenen Verbindungsgrenzfläche zu bilden. Die Nanodrähte sind in Ausgestaltungen gezeigt, welche für ihren delithiierten Zustand, und in Strichlinienkontur, für ihren lithiierten Zustand stehen. Das gezeigte Befestigungsschema steht für jeden der vielen Nanodrähte, die typischerweise in einer Flächendichte zwischen etwa 10^6 und 10^{12} pro Quadratmillimeter Stromkollektoroberfläche vorhanden sein können.

[0031] Fig. 2 ist eine stark vergrößerte, schematische, perspektivische Darstellung eines einzelnen Nanodrahtes aus einem hochleistungsfähigen, Lithium aufnehmenden Material, welcher partiell in einem Bruchstück eines Stromkollektors eingebettet oder verankert ist. Die gezeigte Struktur steht für das Befestigungsschema für jeden der vielen Nanodrähte, die typischerweise in einer Flächendichte zwischen etwa 10^6 und 10^{12} pro Quadratmillimeter Stromkollektoroberfläche vorhanden sein können.

[0032] Fig. 3A–B zeigen im Querschnitt den in Fig. 1 (Fig. 3A) gezeigten stoßverbundenen Nanodraht und den in Fig. 2 (Fig. 3B) gezeigten partiell eingebetteten, verankerten Nanodraht nach dem Aufbringen einer Beschichtung über nur einem Abschnitt der Nanodrähte. Die Beschichtung soll diesen Abschnitt der Nanodrähte abdecken, auf den sie aufgebracht wird,

um die Diffusion von Lithium an dem maskierten Bereich zu hemmen.

[0033] Fig. 4A–D zeigen Computersimulationsergebnisse (Fig. 4B–D) zu den Spannungen, welche in Nanodrähten erhalten werden, die mit der Stromkollektoroberfläche stoßverbunden sind, wie in Fig. 4A gezeigt. Fig. 4A zeigt im Querschnitt die Morphologie solch eines Nanodrahtes nach einer Lithiierung; Fig. 4B zeigt die normalisierte Scherspannung, die für einen Defekt der Stromkollektorgrenzfläche verantwortlich ist, welche sich an der Nanodraht/Stromkollektor-Grenzfläche entwickelt hat, als eine Funktion der radialen Position; Fig. 4C zeigt die normalisierte Axialspannung, welche sich an der Nanodraht/Stromkollektor-Grenzfläche entwickelt hat, als eine Funktion der radialen Position; und Fig. 4D zeigt die normalisierte Axialspannung, die für Defekte des Nanodrahtes von der Nanodraht/Stromkollektor-Grenzfläche entfernt verantwortlich ist, entlang der Länge der Nanodrähte.

[0034] Fig. 5 zeigt die Entwicklung der maximalen Scherspannungen mit einer normalisierten Diffusionszeit für vier Nanodraht-Befestigungsschemen

[0035] Fig. 6A–G zeigen in schematischem Querschnitt eine Abfolge von Schritten bei der Vorbereitung eines Stromkollektors mit einer Anzahl von Blindlöchern, um eine Vielzahl von Nanodrähten unterzubringen und zu verankern.

[0036] Fig. 7A–F zeigen in schematischem Querschnitt eine Abfolge von zusätzlichen Schritten, die verwendet werden, um den Grund und einen anliegenden Abschnitt der in Fig. 6G gezeigten eingebetteten Nanodrähte selektiv mit einer diffusionshemmende Beschichtung zu beschichten.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0037] Lithium-Ionen-Batterien umfassen allgemein eine Vielzahl von miteinander verbundenen einzelnen Zellen, welche so angeordnet sind, dass sie den Spannungs- und elektrischen Energiespeicher- oder -kapazitätsanforderungen einer speziellen Anwendung entsprechen. Jede Zelle weist eine/n im Wesentlichen identische/n Aufbau und Chemie auf und enthält einander zugewandte negative und positive Elektroden, von denen jede an einem üblicherweise aus Kupfer (für die negative Elektrode) und Aluminium (für die positive Elektrode) hergestellten elektrisch leitfähigen Stromkollektor angebracht oder befestigt ist. Die Elektroden werden mithilfe eines Abstandhalters in einer beabstandeten Beziehung gehalten, der den Spalt zwischen den Elektroden füllt, aber geeignet ist, einen kontinuierlichen leitfähigen Pfad für Lithium-Ionen von einer Elektrode zu der anderen zu ermöglichen. Der Abstandhalter ist oft eine

poröse Polymerschicht, in welcher sich die Poren von einer Oberfläche zu der anderen erstrecken. Wenn die Poren mit einem Lithium-Ionen leitenden, nicht-wässrigen, flüssigen Elektrolyt getränkt werden, können Lithium-Ionen von einer Elektrode zu der anderen gelangen. Die Richtung der Bewegung der Ionen ist davon abhängig, ob die Zelle entlädt oder aufgeladen wird.

[0038] Einige geeignete Lithium-Salze, die verwendet werden können, um eine flüssige Elektrolytlösung zuzubereiten, umfassen, LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiI , LiBr , LiSCN , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 und eine Mischung, welche eines oder mehrere dieser Salze umfasst. Das Lithium-Salz wird in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel gelöst, welches ein zyklisches Carbonat (d. h. Ethylencarbonat, Propylencarbonat), ein azyklisches Carbonat (d. h. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat), ein aliphatischer Carboxylester (d. h. Methylformat, Methylacetat, Methylpropionat), ein γ -Lacton (d. h. γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton), ein azyklischer Ether (d. h. 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Ethoxymethoxyethan), ein zyklischer Ether (d. h. Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran) oder eine Mischung sein kann, welche eines oder mehrere dieser Lösungsmittel umfasst.

[0039] Hersteller und Benutzer von Lithium-Ionen-Batterie haben Interesse an einer Verbesserung der Haltbarkeit und des gravimetrischen und/oder volumetrischen Wirkungsgrades solcher Batterien. Eine Möglichkeit für einen verbesserten Batteriewirkungsgrad ist die Verwendung eines negativen Elektrodenmaterials, welches besser in der Lage ist Lithium-Ionen zu absorbieren als die üblicherweise verwendete Elektrode auf Graphitbasis. Geeignete Elektrodenmaterialien können die Metalle Silizium und Zinn und deren Legierungen umfassen, welche theoretische Kapazitäten von 3578 mAh/g (für $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) bzw. 994 mAh/g (für $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) zeigen, von denen jede die Kapazität von Graphit (der LiC_6 bildet) mit einer Kapazität von etwa 372 mAh/g im Wesentlichen übertrifft. Allerdings erfahren die dichter (als Graphit) gepackten Kristallstrukturen von Silizium und Zinn eine beträchtliche Volumenausdehnung, wenn Lithium während eines Ladezyklus in ihr Kristallgitter eingebaut wird. Die Volumenausdehnung ist in der gesamten Elektrode nicht einheitlich und kann somit beträchtliche Spannungen in der Elektrode erzeugen. Diese Spannungen sind in der Lage, das Elektrodenmaterial, insbesondere das Bulkelektrodenmaterial, zu zerbrechen, was bewirkt, dass ein bestimmter Abschnitt des Elektrodenmaterials aufsplittet oder absplittet und so das Volumen der Elektrode reduziert, welches an der elektrochemischen Zellenreaktion teilnimmt. Dieses Verhalten kann bei nachfolgenden Ladezyklen wieder auftreten und die Zellen- und Batteriekapazität fortschreitend herabsetzen und zu einem Batterie-Fading führen.

[0040] Ein gewisser Vorteil kann gezogen werden, wenn diese hochleistungsfähigen Elektrodenmaterialien in der Form von dicht gepackten, länglichen, stab- oder säulenartigen Strukturen und nicht als ein Bulkelektrodenmaterial verwendet werden. Diese stabartigen Strukturen können Nanodrähte mit einem Durchmesser von beispielsweise 20 bis 200 Nanometer, einer Länge von 1 bis 100 Mikrometer sein und in Flächendichten von etwa 10^6 bis 10^{12} pro Quadratmillimeter vorhanden sein. Dieser Wald von Nanodrähten wird aus dem Stromkollektor herausragen und von dem Lithium-Ionen leitenden Elektrolyt getränkt und umgeben sein. Allerdings können noch immer beträchtliche Spannungen vorhanden sein und es kann noch immer zu einem Brechen der Nanodrähte oder einem Brechen der Bindung kommen, welche die Nanodrähte physikalisch an dem Stromkollektor anbringt und eine Elektronenleitung zwischen dem Stromkollektor und dem Elektrodenmaterial ermöglicht.

[0041] [Fig. 1](#) zeigt eine repräsentative Querschnittsansicht eines typischen Nanodrahtes **10** vor einer Lithiierung, welcher über eine allgemein ebene Stoßverbindung **12** mit einer Oberfläche **14** eines Stromkollektors **16** verbunden ist, der typischerweise aus Kupfer hergestellt ist. Nach einer Lithiierung dehnt sich der Nanodraht **10'**, in Strichlinienkontur gezeigt, in erster Linie radial aus, wird aber an und von der Verbindung **13** von einer Ausdehnung zurückgehalten. Wie unten stehend in größerem Detail beschrieben wird, induzieren die Ausdehnung und das von der Verbindung **12** aufgezwungen Zurückhalten Spannungen sowohl an der Verbindung wie auch entlang der Länge der Nanodrähte.

[0042] In einer Ausführungsform der Erfindung, welche in [Fig. 2](#) gezeigt ist, ist der Nanodraht **110** auch an dem Stromkollektor **16** angebracht, ist aber in dieser Ausführungsform innerhalb eines Hohlraumes **18** verankert, welcher sich unter der Oberfläche **14** und partiell durch die Dicke t des Stromkollektors **16** hindurch erstreckt. Das Verankern der Nanodrähte an dem Stromkollektor in dieser Weise ist wirksam zur Reduktion der Spannungen, welche die Folge einer Lithiierung des Nanodrahtes sind.

[0043] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung, welche in [Fig. 3A](#) gezeigt ist, ist der stoßverbundene Nanodraht **10** von [Fig. 1](#) über eine Länge l , einen Abschnitt seiner Gesamtlänge L , beschichtet oder maskiert. Die Maske **20**, die sich geeigneterweise über etwa 5% bis 50% der Gesamtlänge L des Nanodrahtes erstreckt, sollte eine Zusammensetzung aufweisen, welche geeignet ist, um den Durchgang von Lithium zu unterdrücken oder einzuschränken und den Transfer von Lithium in den Nanodraht über die Länge l der Maske zu verlangsamen. In einem Verfahren zur Anwendung dieser Ausführungsform, welche später beschrieben wird, kann die Maske **20**

auch auf der Oberfläche **14** des Stromkollektors **16** abgeschieden werden, wie gezeigt, aber die Abscheidung der diffusionshemmenden Maskenschicht auf der Kollektoroberfläche ist nicht erforderlich und die Abscheidung auf den Nanodrähten allein ist für die Anwendung der Erfindung ausreichend. **Fig. 3B** zeigt einen analogen verankerten Nanodraht **110** nach der Abscheidung der Maske **20**.

[0044] **Fig. 4A** zeigt in größerem Detail die Geometrie eines Abschnitts eines lithiierten Nanodrahtes, der befestigt ist, wie in **Fig. 1** gezeigt, während die **Fig. 4B–D** errechnete räumlich variierende Spannungen zeigen, welche aus solch einer Lithiierung folgen können, unter der Annahme, dass die Nanodrähte **10** von einem eine festgelegte Konzentration von Lithium-Ionen enthaltenden Elektrolyt umgeben sind. Die **Fig. 4B–D** zeigen die errechneten maximalen Spannungen, die für einen direkteren Vergleich normalisiert sind. Jede der Kurven in den **Fig. 4B–D** entspricht einer speziellen Nanodraht-Ausgestaltung: die Kurven **25**, **125** und **225** entsprechen der stoßverbundenen Ausgestaltung von **Fig. 1**; die Kurven **30**, **130** und **230** entsprechen der stoßverbundenen, partiell maskierten Ausgestaltung von **Fig. 3A**; die Kurven **35**, **135** und **235** entsprechen der verankerten Ausgestaltung von **Fig. 2**; und die Kurven **40**, **140** und **240** entsprechen der verankerten und maskierten Ausgestaltung von **Fig. 3B**.

[0045] Jeder der Graphen der **Fig. 4B–D** entspricht einer bestimmten Spannung an bestimmten Orten des Nanodrahtes, welche durch die Pfeile in **Fig. 4A** angezeigt sind, wobei Spannungen, die an den Orten **4a**, **4b** und **4c** entstehen, in den entsprechenden **Fig. 4B**, **Fig. 4C** und **Fig. 4D** gezeigt sind. **Fig. 4B** zeigt die Grenzflächen-Scherspannung als eine Funktion des normalisierten radialen Ortes zwischen der Mittellinie **22** und der Nanodraht-Oberfläche **24**; **Fig. 4C** zeigt die axiale Spannung an der Verbindung, wiederum als eine Funktion des normalisierten radialen Ortes; während **Fig. 4D** die Axialspannung entlang der Länge des Nanodrahtes, normalisiert auf die Gesamtdrahtlänge zeigt, wobei die Verbindungsgrenzfläche als der Ursprung genommen wird.

[0046] In allen Fällen zeigt die stoßverbundene Ausgestaltung von **Fig. 1** über zumindest einem gewissen Abschnitt des Nanodrahtes oder der Verbindung eine erhöhte normalisierte Spannung bezogen auf die anderen Ausgestaltungen. Der dramatischste Zustand ist durch die Veränderung der radialen Scherspannung an der in **Fig. 4B** gezeigten Verbindung gezeigt, wobei diese die beträchtliche und hauptsächliche Spannungsentwicklung während einer Lithiierung demonstriert und deutlich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit anzeigt, dass der Nanodraht während einer Lithiierung abscheren und von dem Stromkollektor getrennt werden kann. Dieses Resultat kann

durch jegliche bereits bestehende Fehlstellen in dem Nanodraht oder durch Fehlstellen und Unregelmäßigkeiten begünstigt werden, die vor Lithiierungs- und Delithiierungsvorgängen eingebaut werden. Die Kurve **125** von **Fig. 4C** demonstriert erhöhte Normalisierungsniveaus an der Verbindung bezogen auf die anderen Verbindungsausgestaltungen, außer nahe an der Oberfläche **24**. Während die Kurve **225** von **Fig. 4D** eine große Spitze in der Oberflächenspannung an einem Ort in einem Abstand des 0,03-fachen der Länge des Nanodrahtes von der Verbindung zeigt, was nahelegt, dass ein Brechen des Drahtes an diesem Ort stattfinden könnte. Jedenfalls wird eine Trennung des Nanodrahtes von dem Stromkollektor oder eine 97%-ige Reduktion der Länge des Nanodrahtes, welche aus einem Brechen des Nanodrahtes an nur 0,03 seiner Länge folgt, das Volumen von Nanodrähten dramatisch reduzieren, welches in der Lage ist, an der elektrochemischen Reaktion teilzunehmen, was zu einer reduzierten Batteriekapazität und einem Batterie-Fading führt.

[0047] Das Ausmaß aller Spannungen kann entweder durch Maskieren von 25% des Nanodrahtes (Kurven **30**, **130**, **230**), Verankern des Nanodrahtes (Kurven **35**, **135**, **235**) oder, am effektivsten, sowohl durch Verankern des Nanodrahtes und Maskieren eines Abschnitts davon (Kurven **40**, **140**, **240**) reduziert werden. Wenn der Nanodraht sowohl verankert als auch maskiert ist, sind alle drei dieser Spannungen im Wesentlichen auf Null reduziert, was nahelegt, dass ein Brechen oder eine Trennung des Nanodrahtes bei einer Lithiierung bei Nichtvorhandensein von besonders problematischen Fehlstellen in den Nanodrähten unwahrscheinlich ist.

[0048] Es wird einzusehen sein, dass eine Lithiierung fortschreitend stattfindet und dass die Spannungen in dem Nanodraht und an der Verbindung sich mit der Zeit ändern und entwickeln werden. Es ist daher bedeutsam zu bestimmen, ob die in den **Fig. 4B–D** demonstrierte Überlegenheit der verankerten und beschichteten Verbindung über den gesamten Lithiierungsvorgang anhält oder nicht.

[0049] In **Fig. 5A** ist die maximale Scherspannung an dem (Verbindungs)grund gegen die normalisierte Zeit aufgetragen. Die normalisierte Zeit entspricht allgemein einem maßstabunabhängigen radialen Konzentrationsprofil in der Faser. Das heißt, es ist die Zeit, die benötigt wird, um ein festgelegtes radiales Konzentrationsprofil durch Fasern aller Durchmesser hindurch zu erhalten. Zu allen normalisierten Zeiten sind die Spannungen ein Maximum für die stoßverbundene Faser von **Fig. 1**, Kurve **45**. Der Effekt des Verankerns der Faser wie in **Fig. 2** besteht darin, dass die Spannungen zu allen Zeiten reduziert sind (Kurve **50**), wie es auch der Effekt des Maskierens der in **Fig. 3A** (Kurve **55**) abgebildeten stoßverbundenen Fasern ist. Der effektivste Ansatz zu allen Zei-

ten und während des gesamten Verlaufes einer Lithierung besteht darin, die Faser sowohl zu verankern als auch zu maskieren ([Fig. 3B](#)), was als Kurve 60 gezeigt ist. Der Effekt der kombinierten Effekte des Maskierens und Verankerns der Faser besteht darin, die maximale Scherspannung an dem Grund um zumindest einen Faktor 10 über der stoßverbundenen Nanodraht-Ausgestaltung von [Fig. 1](#) zu reduzieren.

[0050] Eine exemplarische Prozedur zum Aufwachsen verankerter Nanodrähte ist in den [Fig. 6A–G](#) gezeigt, welche in einer Ansicht gezeichnet wurden, um die Verarbeitungsschritte zu illustrieren und nicht unbedingt maßstabgerecht oder um die Abmessung (en) irgendeines der angegebenen Merkmale abzubilden.

[0051] [Fig. 6A](#) zeigt einen Abschnitt eines Stromkollektors 300 mit einer Oberfläche 301. Solche Stromkollektoren, welche für eine negative Elektrode üblicherweise aus Kupfer hergestellt sind, aber auch aus rostfreiem Stahl, Nickel und Titan wie auch Gold hergestellt sein können, können eine Folie mit einer Dicke zwischen 5 und 20 Mikrometer sein. In [Fig. 6B](#) ist der Kollektor 300 mit einer Oberflächenbeschichtung aus einem positiven Photolack 302, z. B. Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Diazochinon und Novolac (DQN), gezeigt. Der Photolack kann aufgebracht werden, indem eine geeignete Menge, allgemein etwa 1 ml pro Quadrat Zoll, der flüssigen Lösung von Photolack auf die Oberfläche 301 aufgebracht wird und danach der Kollektor mit 1000 bis 6000 U/min gedreht oder rotiert wird, um die Lösung gleichmäßig bis zu einer Dicke von etwa 500 bis 2000 Nanometer über der gesamten Oberfläche 301 des Kollektors 300 zu verteilen, wonach das Lösungsmittel verdampft wird.

[0052] Danach wird eine gemusterte Maske (nicht gezeigt), welche geeignet ist, die Übertragung von ultraviolettem Licht in einigen Bereichen zuzulassen und ultraviolettes Licht in anderen Bereichen zu blockieren, auf die Oberfläche 300 des Photolackes aufgebracht. Die Maske umfasst geeigneterweise eine Reihe eng beabstandeter Gebiete, allgemein mit einer kreisförmigen Form, die geeignet sind, ultraviolettes Licht zu übertragen, wobei jedes kreisförmige Gebiet von seinen Nachbarn isoliert und von einem Gebiet umgeben ist, welches geeignet ist, ultraviolettes Licht zu blockieren. Mit einem positiven Photolack werden Bereiche, welche ultraviolettem Licht ausgesetzt werden, in einem Entwickler löslich gemacht. So werden durch Aufbringen eines Entwicklers auf die Oberfläche 303, nachdem sie ultraviolettem Licht ausgesetzt war, nur die ausgesetzten Gebiete des Photolackes entfernt, um kreisförmige Hohlräume 306 in dem Photolack zu schaffen, wobei sich die Hohlräume von der Oberfläche 303' des ausgesetzten Photolackes zu der Oberfläche 301 des Stromkollektors 300 hin erstrecken, wie bei [Fig. 6C](#) gezeigt. Die Oberflächendichte der kreisförmigen Ge-

biete der Maske sollte die erwünschte Dichte von Nanodrähten, typischerweise zwischen 10^6 und 10^{12} Nanodrähte pro Quadratmillimeter, auf der Stromkollektoroberfläche nachahmen.

[0053] Der durch den Hohlraum 306 geschaffene Durchgang zu der Kollektoroberfläche kann verwendet werden, um selektiv ein Ätzmittel, z. B. eine ätzende Lösung aus NaOH oder KOH, an der Basis des Hohlraumes 306 auf die ausgesetzte Kollektoroberfläche 301' aufzubringen. Nach dem Aufbringen des Ätzmittels wird in dem Kollektor 300' eine Gruppe von Hohlräumen 308 gebildet, welche das Muster der Maske nachahmt, wie bei [Fig. 6D](#) gezeigt.

[0054] Anschließend an das Aufbringen eines Katalysators, z. B. Eisen oder Gold, beispielsweise mittels chemischer oder physikalischer Dampfphasenabscheidung, auf die Oberfläche 301' kann ein Katalysatorpartikel oder ein Nanometer-Cluster 310 in zumindest einer Vielzahl von Hohlräumen 308 in dem Kollektor 301' positioniert werden, wie in [Fig. 6E](#) gezeigt. Nach dem Entfernen des verbleibenden Photolackes mithilfe z. B. einer wässrigen Lösung von 1 Mol/Liter KOH oder NaOH, wird der Kollektor 300' Katalysatorpartikel 310 im Wesentlichen in allen Hohlräumen 308 enthalten.

[0055] Silizium-Nanodrähte, die im Wesentlichen in jedem der Hohlräume verankert sind, können durch physikalische Dampfphasenabscheidungsverfahren einschließlich Magnetron-Sputtern, Kathodenstrahlen, Elektronenstrahlverdampfen oder gepulste Laserablation gebildet werden. Ein geeignetes Verfahren kann eine CVD-Abscheidung von Silizium aus einem strömenden SiH_4/H_2 -Gasgemisch bei einer erhöhten Temperatur von etwa 550°C oder dergleichen sein.

[0056] Während die soeben beschriebene Prozedur zum Verankern der Nanodrähte in der Stromkollektoroberfläche geeignet und brauchbar ist, sind zusätzliche Schritte erforderlich, um eine Schicht eines diffusionshemmenden Materials aufzubringen, um einen Abschnitt des Nanodrahtes an seinem Befestigungspunkt an den Stromkollektor zu maskieren.

[0057] Eine Diffusionssperrschicht kann auf diesem Abschnitt des Nanodrahtes benachbart zu der Verbindung zwischen den Nanodrähten und dem Stromkollektor mithilfe der folgenden Prozedur angeordnet werden, welche zusätzlich zu der Prozedur ist, die verwendet wird, um die Nanodrähte an dem Stromkollektor anzubringen. Solch eine Prozedur ist in den [Fig. 7A–F](#) veranschaulicht.

[0058] Wie in [Fig. 7A](#) gezeigt, umfasst die anfängliche Struktur eine Vielzahl von Nanodrähten 312, welche partiell in dem Stromkollektor 300' eingebettet sind, d. h. die in [Fig. 6G](#) gezeigte Struktur. Da die

Sperrschicht an dem eingebetteten Ende des Nanodrahtes aufgebracht werden soll, während der Rest nicht beschichtet ist, besteht eine allgemeine Prozedur darin, dass zuerst eine entfernbare Beschichtung **320** (Fig. 7B) mit einer geeigneten Tiefe auf der Kollektoroberfläche aufgebracht wird, um das eingebettete Ende der Nanodrähte bis zu der bevorzugten Tiefe einzutauchen, wie durch die Beschichtungsfläche **324** angezeigt. Der Photolack kann ein geeignetes Material für die entfernbare Beschichtung sein, aber das Erreichen einer Beschichtungsstärke von etwa 10 Mikrometer bis 100 Mikrometer oder dergleichen kann einen Photolack mit einer hohen Viskosität, z. B. SU-8 2025 (erhältlich von Microchem, Newton MA, USA) erfordern. Dieser Photolack ergibt, wenn er durch Rotieren bei etwa 1000 U/min aufgeschleudert wird, eine Beschichtung mit einer Dicke von etwa 80 Mikrometer. Eine Beschichtungsschicht von etwa 10 Mikrometer wird erhalten, wenn zwischen etwa 5000 und 6000 U/min rotiert wird. Diese Beschichtungsdicken entsprechen einigermaßen dem erwünschten Bereich zwischen etwa 10 und 100 Mikrometer entsprechend 5% bis 50% der Länge eines Nanodrahtes mit einer Länge von 200 Mikrometer oder dergleichen.

[0059] Nach dem Beschichten der gesamten Stromkollektoroberfläche mit einer Schicht **320** aus Photolack bis zu einer geeigneten Dicke, kann mittels chemischer Dampfphasenabscheidung (CVD) eine dünne Schicht aus Aluminium **322** (Fig. 7C) auf jenen Abschnitten eines jeden der Nanodrähte abgeschieden werden, welche sich über der oberen Oberfläche des Photolackes erstrecken. Die Dicke des Aluminiums liegt geeigneterweise in einem Bereich zwischen 20 und 50 Nanometer. Das CVD-Verfahren wird bevorzugt bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt, um den Grad der Aushärtung des Photolackes zu minimieren. Das CVD-Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur durchgeführt, welche niedriger ist als die „Hartbrenn“-Temperatur des Photolackes, für SU-8 typischerweise 150°C bis 250°C, um das anschließende Entfernen des Photolackes zu erleichtern. Eine geeignete CVD-Prozedur verwendet Alkylaluminium- und Amin-Alan-Addukte bei einer Temperatur zwischen 100°C und 150°C. Diese Prozedur kann eine geeignete Beschichtungsstärke mit Verfahrenszeiten in der Größenordnung von Minuten ermöglichen.

[0060] Das abgeschiedene Aluminium kann dann anodisiert werden, um eine elektrisch isolierende Beschichtung **322'** (Fig. 7D) auf dem Abschnitt der Nanodrähte zu bilden, welcher sich über dem Niveau des Photolackes erstreckt. Falls erforderlich, können jegliche Poren in der anodisierten Beschichtung gefüllt werden. Solche Prozeduren sind Fachleuten gut bekannt.

[0061] Der Photolack kann entfernt werden, wie in Fig. 7D gezeigt, indem ein Entwickler auf Basis eines

Lösungsmittels wie z. B. Ethyllaktat oder Diacetonalkohol verwendet wird, oder, wenn während der Verarbeitung eine umfangreiche Vernetzung stattgefunden hat, durch reaktives Ionenätzen in einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch oder indem oxidierende Säurelösungen wie z. B. Piranha Etch verwendet wird.

[0062] Jegliches Oberflächenoxid auf dem nun ausgesetzten Abschnitt des Nanodrahtes kann weggeätzt werden, und das Maskierungsmaterial (Fig. 7E), geeigneterweise und ohne Einschränkung Kupfer, Gold oder Nickel, kann durch Galvanisieren bis zu einer Dicke zwischen 1 Nanometer und etwa 20% des Nanodraht-Durchmessers aufgebracht werden. Es können auch andere Beschichtungsprozeduren wie z. B. CVD geeignet sein und die Abscheidung mehrere reaktiver Maskierungsmaterialien wie z. B. Titan ermöglichen. Allerdings sollten jegliche Beschichtungen nur auf den (mit Aluminiumoxid) nicht beschichteten Abschnitt der Nanofaser aufgebracht werden.

[0063] Dann wird durch Aufbringen einer ätzenden Lösung die Al_2O_3 -Schutzhülle von der nicht beschichteten Länge der Nanodrähte gelöst, um die maskierten, **326**, in dem Kollektor eingebetteten Nanodrähte **312** in dem Kollektor **300'** angebracht zu hinterlassen. Falls erforderlich kann der Abschnitt des Nanodrahtes, der mit dem (nun entfernten) Aluminiumoxid beschichtet war, geätzt werden, um eine allgemein saubere, Lithium aufnehmende Oberfläche wiederherzustellen.

[0064] Die obigen Beschreibungen von Ausführungsformen der Erfindung sollen die Erfindung illustrieren und sollen den beanspruchten Schutzbereich der Erfindung nicht einschränken.

Patentansprüche

1. Negative Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie, umfassend einen Stromkollektor mit einer Oberfläche und einer Vielzahl von Lithium aufnehmenden Nanodrähten, wobei jeder Nanodraht Enden, eine Länge und einen Durchmesser im Nanometerbereich aufweist, wobei ein Ende jedes der Nanodrähte in dem Stromkollektor eingebettet ist und sich die Nanodrähte von dem Stromkollektor zum Tränken mit einem geeigneten Lithium leitenden Elektrolyt nach außen erstrecken, wobei jeder Nanodraht eine Umfangsbeschichtung aus einem eine Lithium-Diffusion hemmenden Material über einem Abschnitt seiner Länge aufweist, der sich von der Oberfläche des Stromkollektors weg erstreckt, wobei die eine Lithium-Diffusion hemmende Beschichtung dazu dient, brucherzeugende Spannungen abzuschwächen, welche in dem Lithium aufnehmenden Nanodraht während einer Lithiierung und Delithiierung auftreten.

2. Negative Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, in welcher sich der um den Umfang herum beschichtete Abschnitt des Nanodrahtes über eine Länge von etwa 5% bis etwa 50% der Länge des Nanodrahtes erstreckt.

3. Negative Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, in welcher der Stromkollektor im Wesentlichen Kupfer umfasst.

4. Negative Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, in welcher der Lithium aufnehmende Nanodraht im Wesentlichen eines von Silizium oder Zinn umfasst.

5. Negative Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 2, in welcher das eine Lithium-Diffusion hemmende Material eines oder mehrere von Titan, Kupfer, Nickel und Gold ist.

6. Lithium-Ionen-Batterie, umfassend eine negative Elektrode mit einem Stromkollektor, welcher eine Oberfläche und eine Vielzahl von Lithium aufnehmenden Nanodrähten aufweist, wobei jeder Nanodraht Enden, eine Länge und einen Durchmesser im Nanometerbereich aufweist, wobei ein Ende jedes der Nanodrähte in dem Stromkollektor eingebettet ist und sich die Nanodrähte von dem Stromkollektor zum Tränken mit einem geeigneten Lithium leitenden Elektrolyt nach außen erstrecken, wobei jeder Nanodraht eine Umfangsbeschichtung aus einem eine Lithium-Diffusion hemmenden Material über einem Abschnitt seiner Länge aufweist, der sich von der Oberfläche des Stromkollektors weg erstreckt, wobei die eine Lithium-Diffusion hemmende Beschichtung dazu dient, brucherzeugende Spannungen abzuschwächen, welche in dem Lithium aufnehmenden Nanodraht während einer Lithiierung und Delithiierung auftreten.

7. Lithium-Ionen-Batterie, umfassend eine negative Elektrode nach Anspruch 6, in welcher die Lithium aufnehmenden Nanodrähte im Wesentlichen eines oder mehrere von Silizium oder Zinn umfassen, und das eine Lithium-Diffusion hemmende Material eines oder mehrere von Titan, Kupfer, Nickel und Gold ist.

8. Verfahren zum Herstellen einer negativen Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie mit einem Stromkollektor, umfassend die Schritte, dass: die Oberfläche des Stromkollektor durch eine geeignete Maske hindurch mit einem geeigneten Ätzmittel für eine vorbestimmte Zeit geätzt wird, um eine Vielzahl von geschlossenen Hohlräumen mit geeigneter Tiefe in der Kollektoroberfläche zu schaffen; innerhalb der Hohlräume ein Katalysator angeordnet wird, um das Wachstum eines geeigneten negativen Elektrodenmaterials zu beschleunigen; Nanodrähte aus dem geeigneten Lithium aufnehmenden negativen Elektrodenmaterial aus den Ka-

talysatorpartikeln aufgewachsen werden, wobei die Nanodrähte in dem Hohlraum verankert und in dem Stromkollektor eingebettet sind; und das Aufwachsen der Nanodrähte fortgesetzt wird, bis sie eine vorbestimmte Länge erreichen.

9. Verfahren zum Herstellen einer negativen Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 8, ferner umfassend, dass eine Beschichtung zur Einschränkung einer Diffusion von Lithium in die Nanodrähte aufgebracht wird, wobei die Beschichtung über einem Abschnitt der Länge der Nanodrähte nahe dem Stromkollektor aufgebracht wird, wobei das Verfahren umfasst, dass:

eine entfernbare Beschichtung auf die Stromkollektoroberfläche aufgebracht wird, um diesen Abschnitt des Nanodrahtes nahe dem Stromkollektor zu überziehen, während ein zweiter Abschnitt des Nanodrahtes für eine weitere Reaktion zugänglich bleibt, wobei die entfernbare Beschichtung eine Dicke aufweist und die Dicke allgemein gleich der bevorzugten Länge der Diffusionssperrbeschichtung ist;

eine dünne Beschichtung aus Aluminium auf die zugänglichen Abschnitte der Nanodrähte aufgebracht wird;

die Aluminiumbeschichtung anodisiert wird, um eine elektrisch nicht leitende Schicht aus Aluminiumoxid auf den zugänglichen Abschnitten der Nanodrähte herzustellen;

die entfernbare Beschichtung entfernt wird;

auf den ersten Abschnitt des Nanodrahtes eine Beschichtung aus einem Material aufgebracht wird, welche den Zugang von Lithium zu dem Nanodraht einschränken wird; und

die Aluminiumoxidbeschichtung entfernt wird.

10. Verfahren zum Herstellen einer negativen Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 8, in welchem die Beschichtung zum Einschränken des Zuganges des Lithiums zu dem Nanodraht eine aus Kupfer, Nickel und Gold ist, welche durch Galvanisieren über etwa 5% und 25% der vorbestimmten Länge des Nanodrahtes aufgebracht wird und eine Dicke im Bereich von etwa 1 Nanometer bis etwa 20% des Nanodraht-Durchmessers aufweist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

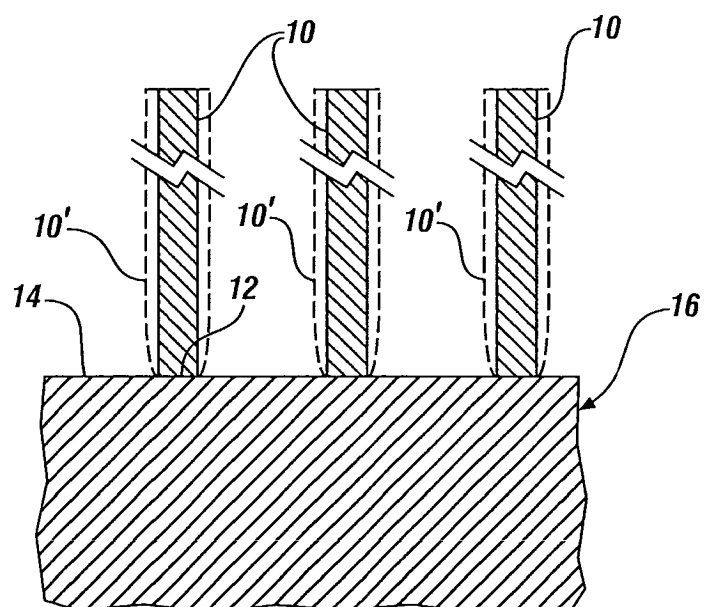


FIG. 1

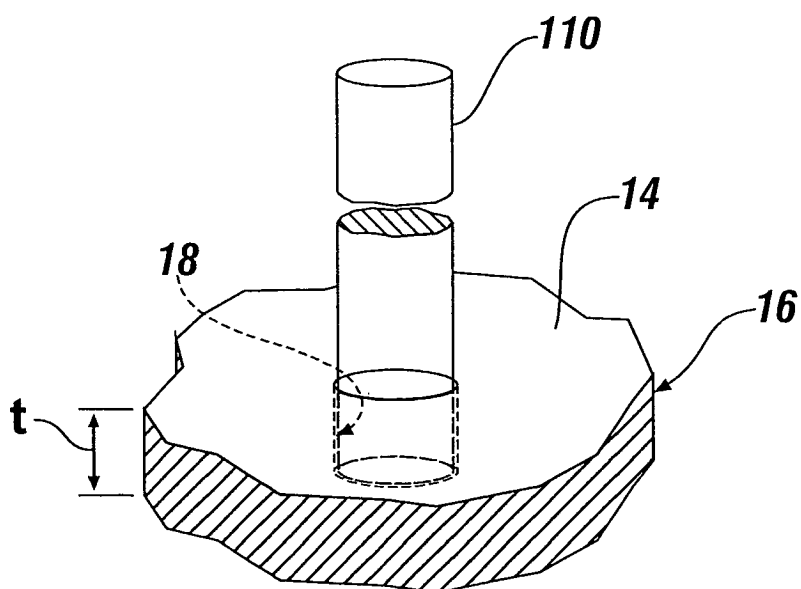


FIG. 2

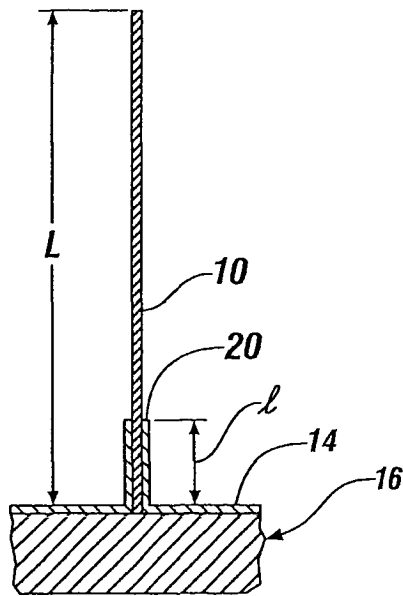


FIG. 3A

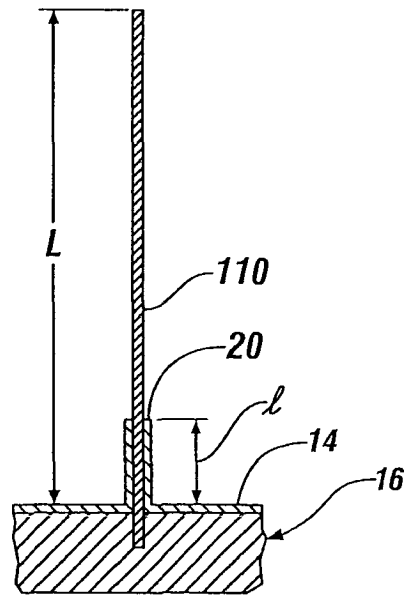


FIG. 3B

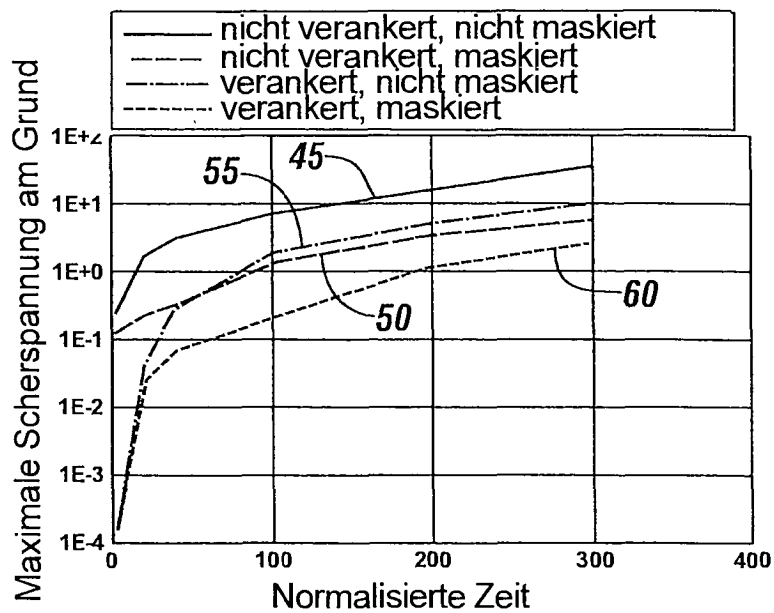


FIG. 5

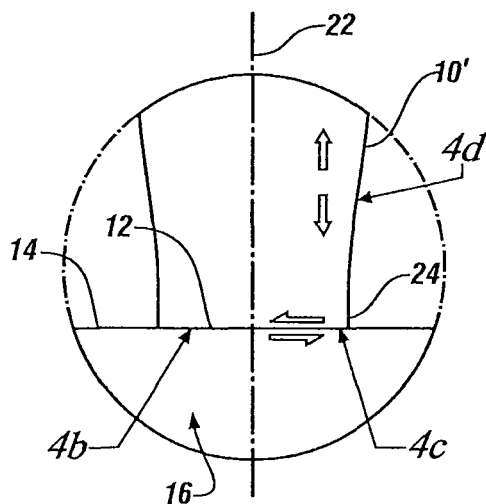


FIG. 4A

- 1) nicht verankert, nicht maskiert
- 2) nicht verankert, maskiert
- 3) verankert, nicht maskiert
- 4) verankert, maskiert

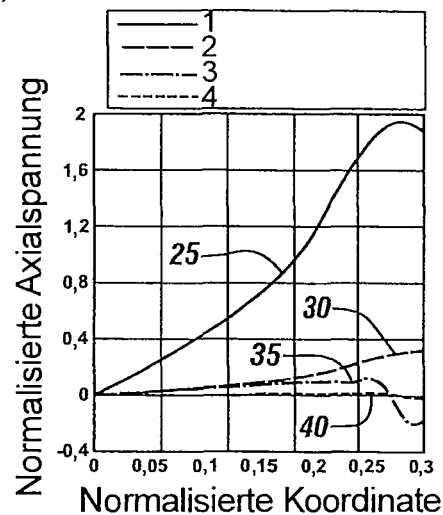


FIG. 4B

- 1) nicht verankert, nicht maskiert
- 2) nicht verankert, maskiert
- 3) verankert, nicht maskiert
- 4) verankert, maskiert

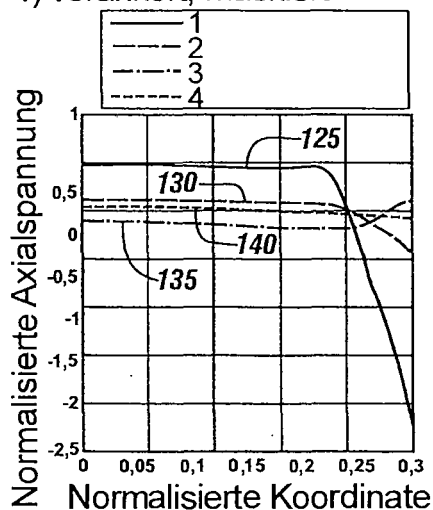


FIG. 4C

- 1) nicht verankert, nicht maskiert
- 2) nicht verankert, maskiert
- 3) verankert, nicht maskiert
- 4) verankert, maskiert

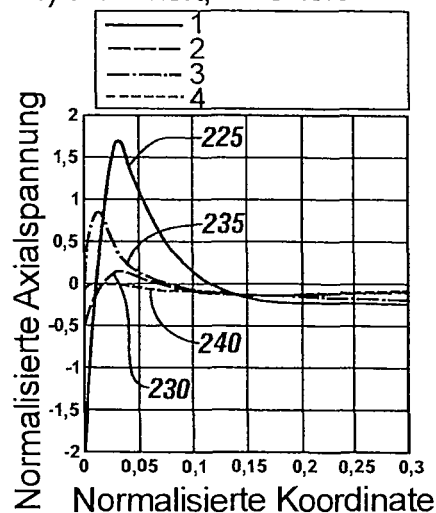


FIG. 4D

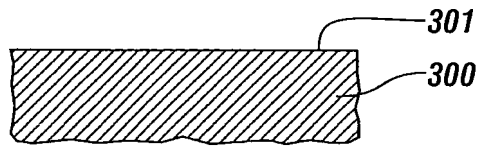


FIG. 6A

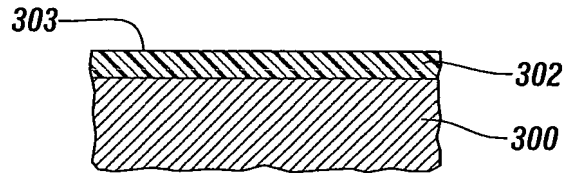


FIG. 6B

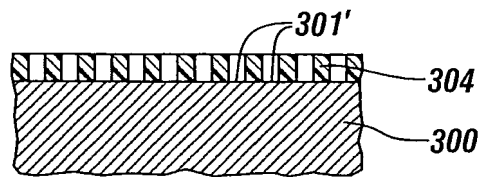


FIG. 6C

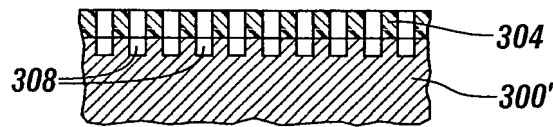


FIG. 6D

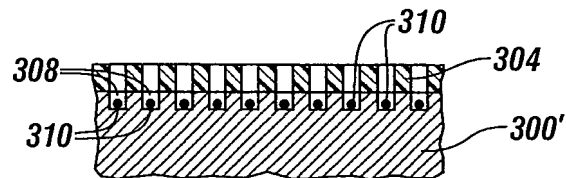


FIG. 6E

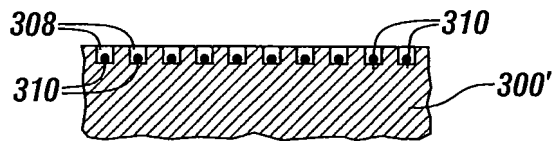


FIG. 6F

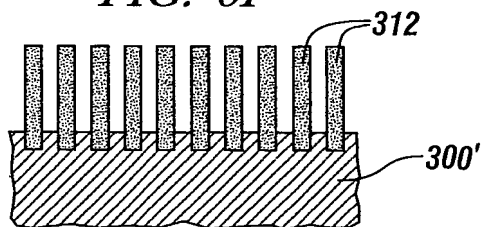


FIG. 6G

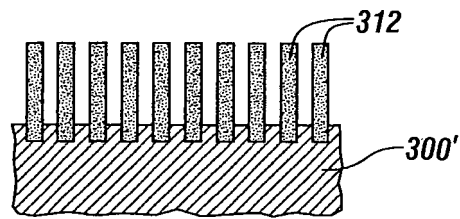


FIG. 7A

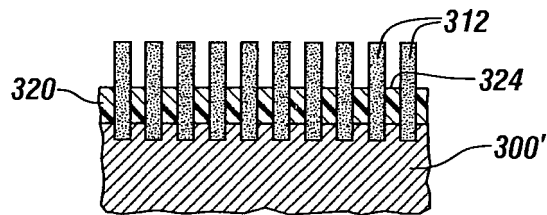


FIG. 7B

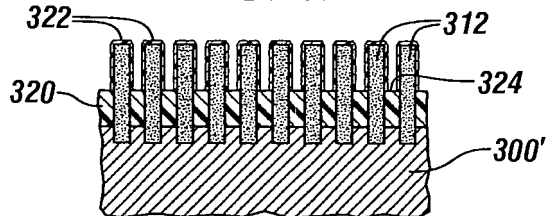


FIG. 7C

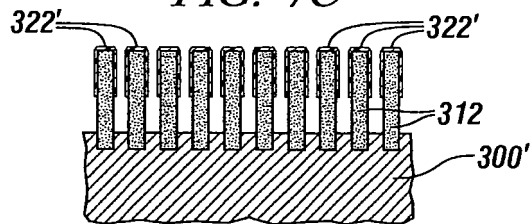


FIG. 7D

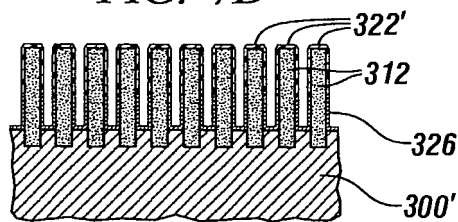


FIG. 7E

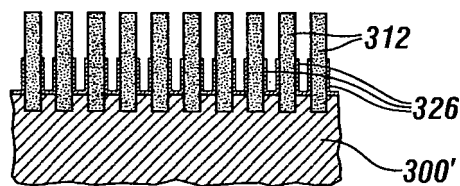


FIG. 7F