



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2023 100 907.9**
(22) Anmeldetag: **16.01.2023**
(43) Offenlegungstag: **08.02.2024**

(51) Int Cl.: **H01M 4/139** (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/46 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
17/880,515 **03.08.2022** **US**

(72) Erfinder:
Nagy, Sayed Youssef Sayed, Warren, MI, US;
Reese, Caleb, Warren, MI, US; Cain, Jeffrey David,
Warren, MI, US

(71) Anmelder:
GM Global Technology Operations LLC, Detroit,
US

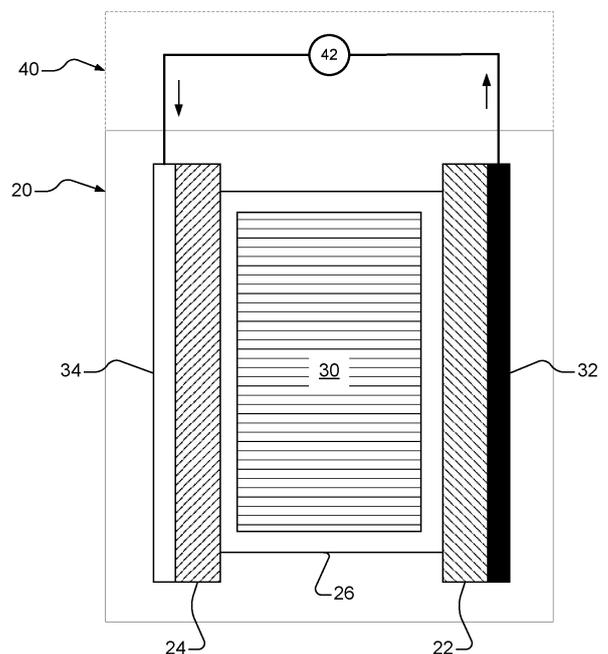
(74) Vertreter:
Manitz Finsterwald Patent- und
Rechtsanwaltspartnerschaft mbB, 80336
München, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **TEILCHENSCHUTZBESCHICHTUNGEN FÜR ELEKTROAKTIVE MATERIALTEILCHEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Offenbarung stellt ein Verfahren zum Herstellen eines elektroaktiven Materials für eine elektrochemische Zelle bereit, die Lithiumionen zyklisiert. Das Verfahren umfasst das Eintauchen einer Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen in eine wässrige Lösung und das Zugeben eines oder mehrerer fluorierter Lithiumsalze zu der wässrigen Lösung, um auf jedem der elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen eine Teilchenschutzbeschichtung zu bilden, wobei die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen das elektroaktive Material definiert. Die Teilchenschutzbeschichtungen sind durchgehende Beschichtungen, die größer oder gleich ungefähr 95 % der gesamten freiliegenden Oberfläche jedes elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen bedecken.



Beschreibung

EINLEITUNG

[0001] Dieser Abschnitt enthält Hintergrundinformationen im Zusammenhang mit der vorliegenden Offenbarung, die nicht unbedingt zum Stand der Technik gehören.

[0002] Es besteht ein Bedarf an fortgeschrittenen Energiespeichervorrichtungen und -systemen, um den Energie- und/oder Leistungsbedarf für eine Vielzahl von Produkten zu decken, einschließlich Automobilprodukten wie Start-Stopp-Systemen (z. B. 12-V-Start-Stopp-Systemen), batteriegestützten Systemen, Hybridelektrofahrzeugen („HEVs“) und Elektrofahrzeugen („EVs“). Typische Lithium-Ionen-Akkumulatoren umfassen wenigstens zwei Elektroden und einen Elektrolyten und/oder Separator. Eine der beiden Elektroden kann als positive Elektrode oder Katode und die andere Elektrode als negative Elektrode oder Anode dienen. Zwischen der negativen und der positiven Elektrode kann ein mit flüssigem oder festem Elektrolyt gefüllter Separator angeordnet sein. Der Elektrolyt ist geeignet, Lithiumionen zwischen den Elektroden zu leiten, und kann, wie die beiden Elektroden, in fester und/oder flüssiger Form und/oder als Hybrid davon vorliegen. Im Fall von Festkörperakkumulatoren, die Festkörperelektroden und einen Festkörperelektrolyten (oder Festkörperseparator) umfassen, kann der Festkörperelektrolyt (oder Festkörperseparator) die Elektroden physisch trennen, so dass ein eigener Separator nicht erforderlich ist.

[0003] Herkömmliche wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akkumulatoren funktionieren, indem Lithiumionen reversierbar zwischen der negativen Elektrode und der positiven Elektrode hin- und hergeleitet werden. Zum Beispiel können sich Lithiumionen beim Laden des Akkumulators von der positiven Elektrode zur negativen Elektrode und beim Entladen des Akkumulators in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Solche Lithium-Ionen-Akkumulatoren können bei Bedarf reversibel Strom an eine zugehörige Lastvorrichtung liefern. Insbesondere kann eine Lastvorrichtung von dem Lithium-Ionen-Akkumulator mit elektrischer Energie versorgt werden, bis der Lithiumgehalt der negativen Elektrode effektiv erschöpft ist. Der Akkumulator kann dann wieder aufgeladen werden, indem ein geeigneter elektrischer Gleichstrom in entgegengesetzter Richtung zwischen den Elektroden fließt.

[0004] Während der Entladung kann die negative Elektrode eine vergleichsweise hohe Konzentration an interkaliertem Lithium enthalten, das zu Lithiumionen oxidiert wird und Elektronen freisetzt. Lithiumionen können von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode wandern, z. B. durch die ionisch

leitende Elektrolytlösung, die in den Poren eines zwischengeschalteten porösen Separators enthalten ist. Gleichzeitig durchlaufen die Elektronen einen externen Stromkreis von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode. Diese Lithiumionen können durch eine elektrochemische Reduktionsreaktion in das Material der positiven Elektrode aufgenommen werden. Der Akkumulator kann nach einer teilweisen oder vollständigen Entladung seiner verfügbaren Kapazität durch eine externe Stromquelle wieder aufgeladen oder regeneriert werden, wodurch die elektrochemischen Reaktionen, die während der Entladung stattgefunden haben, umgekehrt werden.

[0005] In verschiedenen Fällen verbleibt jedoch ein Teil des interkalierten Lithiums nach dem ersten Zyklus bei der negativen Elektrode, z. B. aufgrund von Umwandlungsreaktionen und/oder der Bildung einer Festkörperelektrolyt-Zwischenphasenschicht (SEI-Schicht) auf der negativen Elektrode während des ersten Zyklus sowie eines fortlaufenden Lithiumverlustes, z. B. aufgrund eines kontinuierlichen Bruchs der Festkörperelektrolyt-Zwischenphase. Ein solcher dauerhafter Verlust von Lithiumionen kann zu einer verringerten spezifischen Energie und Leistung in dem Akkumulator führen, die z. B. aus der zusätzlichen Masse der positiven Elektrode resultiert, die nicht am reversiblen Betrieb des Akkumulators teilnimmt. Zum Beispiel kann der Lithium-Ionen-Akkumulator nach dem ersten Zyklus einen irreversiblen Kapazitätsverlust von größer oder gleich ungefähr 5 % bis kleiner oder gleich ungefähr 30 % und im Fall von siliciumhaltigen negativen Elektroden oder anderen volumenvergrößernden negativen elektroaktiven Materialien (z. B. Zinn (Sn), Aluminium (Al), Germanium (Ge)) einen irreversiblen Kapazitätsverlust von größer oder gleich ungefähr 20 % bis kleiner oder gleich ungefähr 40 % nach dem ersten Zyklus erfahren. Dementsprechend wäre es wünschenswert, verbesserte Elektrodenmaterialien sowie Verfahren zur Herstellung und Verwendung derselben zu entwickeln, die diese Probleme lösen können.

KURZDARSTELLUNG

[0006] Dieser Abschnitt enthält eine allgemeine Zusammenfassung der Offenbarung und ist keine umfassende Offenbarung ihres vollen Umfangs oder aller ihrer Merkmale.

[0007] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf elektroaktive Materialteilchen mit Teilchenschutzbeschichtungen, auf Elektroden und elektrochemische Zellen, die diese umfassen, sowie auf Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

[0008] Bei verschiedenen Aspekten schafft die vorliegende Offenbarung ein Verfahren zum Herstellen eines elektroaktiven Materials für eine elektrochemi-

sche Zelle, die Lithiumionen zyklisiert. Das Verfahren kann das Eintauchen einer Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen in eine wässrige Lösung und das Zugeben eines oder mehrerer fluorierter Lithiumsalze zu der wässrigen Lösung umfassen, um auf jedem der elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen eine Teilchenschutzbeschichtung zu bilden. Die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen bildet das elektroaktive Material.

[0009] Bei einem Aspekt kann jedes der elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen ein volumenvergrößerndes Material umfassen.

[0010] Bei einem Aspekt kann das volumenvergrößernde Material aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Silicium, Aluminium, Wismut, Zinn, Antimon, Germanium und Kombinationen davon besteht.

[0011] Bei einem Aspekt können das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(fluorosulfonyl)imid (LiFSI), dem Hybridsalz Lithiumfluorsulfonyl-trifluorsulfonylimid (LiFTFSI), Lithiumdifluor(oxalato)borat (LiDFOB) und Kombinationen davon besteht.

[0012] Bei einem Aspekt kann der wässrigen Lösung eine Menge des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze auf eine solche Weise zugegeben werden, dass die wässrige Lösung eine Konzentration des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze von größer oder gleich ungefähr 1 mM bis kleiner oder gleich ungefähr 1 M aufweist.

[0013] Bei einem Aspekt kann das Verfahren ferner das Entfernen der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen aus der wässrigen Lösung umfassen.

[0014] Bei einem Aspekt kann die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen für größer oder gleich ungefähr 5 Minuten bis kleiner oder gleich ungefähr 24 Stunden aus der wässrigen Lösung entfernt werden.

[0015] Bei einem Aspekt kann die Teilchenschutzbeschichtung eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 Nanometer bis kleiner oder gleich ungefähr 5 Mikrometer aufweisen.

[0016] Bei einem Aspekt können die Teilchenschutzbeschichtungen durchgehende Beschichtungen sein, die größer oder gleich ungefähr 95 % jedes elektroaktiven Materialteilchens aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen bedecken.

[0017] Bei verschiedenen Aspekten schafft die vorliegende Offenbarung ein Verfahren zum Herstellen eines elektroaktiven Materials für eine elektrochemische Zelle, die Lithiumionen zyklisiert. Das Verfahren kann das Eintauchen einer Vielzahl von volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen in Wasser und das Zugeben eines oder mehrerer fluorierter Lithiumsalze zu dem Wasser umfassen. Das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze zersetzen sich bei Kontakt mit dem Wasser, um auf jedem der volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen eine Teilchenschutzbeschichtung zu bilden. Die Vielzahl von volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen bildet das elektroaktive Material.

[0018] Bei einem Aspekt kann jedes der volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen ein volumenvergrößerndes Material umfassen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Silicium, Aluminium, Wismut, Zinn, Antimon, Germanium und Kombinationen davon besteht, und das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze können aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(fluorosulfonyl)imid (LiFSI), dem Hybridsalz Lithiumfluorsulfonyl-trifluorsulfonylimid (LiFTFSI), Lithiumdifluor(oxalato)borat (LiDFOB) und Kombinationen davon besteht.

[0019] Bei einem Aspekt kann dem Wasser eine Menge des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze auf eine solche Weise zugegeben werden, dass das Wasser eine Konzentration des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze von größer oder gleich ungefähr 1 mM bis kleiner oder gleich ungefähr 1 M aufweist.

[0020] Bei einem Aspekt kann das Verfahren ferner das Entfernen der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen aus dem Wasser umfassen. Die elektroaktiven Materialteilchen können nach größer oder gleich ungefähr 5 Minuten bis kleiner oder gleich ungefähr 24 Stunden entfernt werden.

[0021] Bei einem Aspekt kann die Teilchenschutzbeschichtung eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 Nanometer bis kleiner oder gleich ungefähr 5 Mikrometer aufweisen.

[0022] Bei einem Aspekt kann die Teilchenschutzbeschichtung eine durchgehende Beschichtung sein, die größer oder gleich ungefähr 95 % der gesamten freiliegenden Oberfläche jedes volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchens aus der Vielzahl von volumenvergrößernden elektroaktiven Materialteilchen bedeckt.

[0023] Bei verschiedenen Aspekten stellt die vorliegende Offenbarung ein elektroaktives Material für eine elektrochemische Zelle bereit, die Lithiumionen zyklisiert. Das elektroaktive Material kann eine Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen umfassen, wobei wenigstens ein Teil der elektroaktiven Materialteilchen, die die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen definieren, ein volumenvergrößerndes Material umfasst und Teilenschutzbeschichtungen aufweisen kann, die Lithiumfluorid umfassen. Die Teilenschutzbeschichtungen stehen in direktem Kontakt mit den elektroaktiven Materialteilchen, die den Teil der elektroaktiven Materialteilchen definieren.

[0024] Bei einem Aspekt kann das volumenvergrößernde Material aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Silicium, Aluminium, Wismut, Zinn, Antimon, Germanium und Kombinationen davon besteht.

[0025] Bei einem Aspekt kann der Teil der elektroaktiven Materialteilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von größer oder gleich ungefähr 20 Nanometern bis kleiner oder gleich ungefähr 100 Mikrometer aufweisen.

[0026] Bei einem Aspekt können die Teilenschutzbeschichtungen durchgehende Beschichtungen sein, die größer oder gleich ungefähr 95 % der gesamten freiliegenden Oberfläche jedes elektroaktiven Materialteilchens bedecken, die den Teil der elektroaktiven Materialteilchen definieren.

[0027] Bei einem Aspekt können die Teilenschutzbeschichtungen eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 Nanometer bis kleiner oder gleich ungefähr 5 Mikrometer aufweisen.

[0028] Weitere Anwendungsbereiche ergeben sich aus der hierin gegebenen Beschreibung. Die Beschreibung und die spezifischen Beispiele in dieser Zusammenfassung dienen nur der Veranschaulichung und sind nicht dazu bestimmt, den Umfang der vorliegenden Offenbarung einzuschränken.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0029] Die hierin beschriebenen Zeichnungen dienen nur zur Veranschaulichung ausgewählter Ausgestaltungen und nicht aller möglichen Ausführungen und sind nicht dazu bestimmt, den Umfang der vorliegenden Offenbarung einzuschränken.

Fig. 1 zeigt eine Veranschaulichung einer beispielhaften elektrochemischen Akkumulatorzelle, die elektroaktive Materialteilchen mit Teilenschutzbeschichtungen gemäß verschiedenen Aspekten der vorliegenden Offenbarung umfasst.

Fig. 2 zeigt eine Veranschaulichung eines beispielhaften elektrochemischen Materialteilchens mit einer Schutzbeschichtung gemäß verschiedenen Aspekten der vorliegenden Offenbarung.

[0030] Entsprechende Bezugszeichen kennzeichnen entsprechende Teile in den verschiedenen Ansichten der Zeichnungen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0031] Da beispielhafte Ausgestaltungen vorgesehen sind, ist dies eine sorgfältige Offenbarung, die Fachleuten den vollen Umfang vermittelt. Es werden zahlreiche spezifische Details aufgeführt, wie Beispiele spezifischer Zusammensetzungen, Komponenten, Vorrichtungen und Verfahren, um ein umfassendes Verständnis der Ausgestaltungen der vorliegenden Offenbarung bereitzustellen. Wie der Fachmann feststellen wird, müssen spezifische Details nicht verwendet werden, können beispielhafte Ausgestaltungen in vielen unterschiedlichen Formen verkörpert sein und sollten keine davon so ausgelegt werden, dass sie den Umfang der Offenbarung einschränken. Bei einigen beispielhaften Ausgestaltungen sind bekannte Prozesse, bekannte Gerätestrukturen und bekannte Technologien nicht im Detail beschrieben.

[0032] Die hierin verwendete Terminologie dient nur der Beschreibung bestimmter beispielhafter Ausgestaltungen und ist nicht als einschränkend zu verstehen. Wie hierin verwendet, können die Singularformen „ein“, „eine“ sowie „der“, „die“, „das“ auch die Pluralformen einschließen, es sei denn, aus dem Kontext geht eindeutig anderes hervor. Die Begriffe „umfassen“, „umfassend“, „enthalten“ und „aufweisen“ sind inklusiv und spezifizieren daher das Vorhandensein von angegebenen Merkmalen, Elementen, Zusammensetzungen, Schritten, ganzen Zahlen, Vorgängen und/oder Komponenten, schließen aber das Vorhandensein oder die Hinzufügung von einem oder mehreren anderen Merkmalen, ganzen Zahlen, Schritten, Vorgängen, Elementen, Komponenten und/oder Gruppen davon nicht aus. Obwohl der offene Begriff „umfassend“ als ein nicht einschränkender Begriff zu verstehen ist, der dazu dient, verschiedene hierin dargelegte Ausgestaltungen zu beschreiben und zu beanspruchen, kann der Begriff bei bestimmten Aspekten alternativ auch als ein stärker einschränkender und restriktiverer Begriff verstanden werden, wie z. B. „bestehend aus“ oder „im Wesentlichen bestehend aus“. Daher umfasst die vorliegende Offenbarung für jede gegebene Ausgestaltung, die Zusammensetzungen, Materialien, Komponenten, Elemente, Merkmale, ganze Zahlen, Vorgänge und/oder Verfahrensschritte angibt, ausdrücklich auch Ausgestaltungen, die aus solchen angegebenen Zusammensetzungen, Materialien,

Komponenten, Elementen, Merkmalen, ganzen Zahlen, Vorgängen und/oder Verfahrensschritten bestehen oder im Wesentlichen daraus bestehen. Im Falle von „bestehend aus“ schließt die alternative Ausgestaltung alle zusätzlichen Zusammensetzungen, Materialien, Komponenten, Elemente, Merkmale, ganzen Zahlen, Vorgänge und/oder Verfahrensschritte aus, während im Falle von „im Wesentlichen bestehend aus“ alle zusätzlichen Zusammensetzungen, Materialien, Komponenten, Elemente, Merkmale, ganzen Zahlen, Vorgänge und/oder Verfahrensschritte, die sich erheblich auf die grundlegenden und neuartigen Eigenschaften auswirken, von einer solchen Ausgestaltung ausgeschlossen sind, aber alle Zusammensetzungen, Materialien, Komponenten, Elemente, Merkmale, ganzen Zahlen, Vorgänge und/oder Verfahrensschritte, die sich nicht erheblich auf die grundlegenden und neuartigen Eigenschaften auswirken, in der Ausgestaltung eingeschlossen sein können.

[0033] Alle hierin beschriebenen Verfahrensschritte, Prozesse und Vorgänge sind nicht so auszulegen, dass sie zwangsläufig in der bestimmten erläuterten oder veranschaulichten Reihenfolge durchgeführt werden müssen, es sei denn, sie sind ausdrücklich als Reihenfolge der Durchführung gekennzeichnet. Es versteht sich außerdem, dass zusätzliche oder alternative Schritte angewendet werden können, sofern nicht anders angegeben.

[0034] Wird eine Komponente, ein Element oder eine Schicht als „auf“ oder „in Eingriff mit“ einem anderen Element oder einer anderen Schicht befindlich oder als mit dem- oder derselben „verbunden“ oder „gekoppelt“ bezeichnet, kann sie bzw. es sich direkt auf oder in Eingriff mit der anderen Komponente, dem anderen Element oder der anderen Schicht befinden oder mit dem- oder derselben verbunden oder gekoppelt sein, oder es können dazwischenliegende Elemente oder Schichten vorhanden sein. Wird dagegen ein Element als „direkt auf“ oder „direkt in Eingriff mit“ einem anderen Element oder einer anderen Schicht befindlich oder als mit dem- oder derselben „direkt verbunden“ oder „direkt gekoppelt“ bezeichnet, dürfen keine dazwischen liegenden Elemente oder Schichten vorhanden sein. Andere Wörter, die zur Beschreibung der Beziehung zwischen Elementen verwendet werden, sollten in ähnlicher Weise ausgelegt werden (z. B. „zwischen“ gegenüber „direkt zwischen“, „benachbart“ gegenüber „direkt benachbart“ usw.). Wie hierin verwendet, schließt der Begriff „und/oder“ alle Kombinationen von einem oder mehreren der zugehörigen aufgelisteten Punkte ein.

[0035] Obwohl die Begriffe „erste“, „zweite“, „dritte“ usw. hierin verwendet sein können, um verschiedene Schritte, Elemente, Komponenten, Bereiche, Schichten und/oder Abschnitte zu beschreiben, sollten

diese Schritte, Elemente, Komponenten, Bereiche, Schichten und/oder Abschnitte nicht durch diese Begriffe eingeschränkt werden, sofern nicht anders angegeben. Diese Begriffe dürfen nur verwendet werden, um einen Schritt, ein Element, eine Komponente, einen Bereich, eine Schicht oder einen Abschnitt von einem anderen Schritt, einem anderen Element, einer anderen Komponente, einem anderen Bereich, einer anderen Schicht oder einem anderen Abschnitt zu unterscheiden. Begriffe wie „erste“, „zweite“ und andere numerische Begriffe implizieren, wenn sie hierin verwendet werden, keine Abfolge oder Reihenfolge, es sei denn, der Kontext weist eindeutig darauf hin. So könnte man einen ersten Schritt, ein erstes Element, eine erste Komponente, einen ersten Bereich, eine erste Schicht oder einen ersten Abschnitt, die im Folgenden besprochen werden, als zweiten Schritt, zweites Element, zweite Komponente, zweiten Bereich, zweite Schicht oder zweiten Abschnitt bezeichnen, ohne von den Lehren der Ausführungsbeispiele abzuweichen.

[0036] Räumlich oder zeitlich relative Begriffe wie „vor“, „nach“, „innere“, „äußere“, „unterhalb“, „unter“, „untere“, „über“, „obere“ und dergleichen können hierin der Einfachheit halber verwendet werden, um die Beziehung eines Elements oder Merkmals zu einem oder mehreren anderen Elementen oder Merkmalen zu beschreiben, wie in den Figuren veranschaulicht. Räumlich oder zeitlich relative Begriffe können dazu bestimmt sein, zusätzlich zu der in den Figuren dargestellten Ausrichtung unterschiedliche Ausrichtungen des in Gebrauch oder Betrieb befindlichen Geräts oder Systems zu enthalten.

[0037] In dieser gesamten Offenbarung stellen die Zahlenwerte ungefähre Maße oder Grenzen für Bereiche dar, um geringfügige Abweichungen von den angegebenen Werten und Ausgestaltungen, die ungefähr den genannten Wert aufweisen, sowie solche Werte, die genau den genannten Wert aufweisen, zu enthalten. Anders als in den Arbeitsbeispielen am Ende der detaillierten Beschreibung sind alle Zahlenwerte von Parametern (z. B. von Mengen oder Bedingungen) in dieser Patentschrift, einschließlich der im Anhang befindlichen Ansprüche, so zu verstehen, dass sie in allen Fällen durch den Begriff „ungefähr“ modifiziert sind, unabhängig davon, ob „ungefähr“ tatsächlich vor dem Zahlenwert erscheint oder nicht. „Ungefähr“ gibt den angegebenen Zahlenwert sowohl genau als auch präzise an und bedeutet außerdem, dass der angegebene Zahlenwert eine leichte Ungenauigkeit zulässt (mit einer gewissen Annäherung an die Genauigkeit des Werts, ungefähr oder ziemlich nahe am Wert, fast). Wird die Ungenauigkeit, die durch „ungefähr“ gegeben ist, in der Technik nicht anderweitig mit dieser gewöhnlichen Bedeutung verstanden, dann bezeichnet „ungefähr“, wie es hierin verwendet wird, zumindest Abwandlungen, die sich aus gewöhnlichen Verfahren zur Mes-

sung und Verwendung solcher Parameter ergeben können. Zum Beispiel kann „ungefähr“ eine Abweichung von kleiner oder gleich 5 %, optional kleiner oder gleich 4 %, optional kleiner oder gleich 3 %, optional kleiner oder gleich 2 %, optional kleiner oder gleich 1 %, optional kleiner oder gleich 0,5 % und bei bestimmten Aspekten optional kleiner oder gleich 0,1 % umfassen.

[0038] Darüber hinaus umfasst die Offenbarung von Bereichen die Offenbarung aller Werte und weiter unterteilten Bereiche innerhalb des gesamten Bereichs, einschließlich der Endpunkte und der für die Bereiche angegebenen Teilbereiche.

[0039] Es werden nun beispielhafte Ausgestaltungen unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung ausführlicher beschrieben.

[0040] Die vorliegende Technologie bezieht sich auf elektrochemische Zellen, die elektroaktive Materialteilchen mit Teilchenschutzbeschichtungen umfassen, sowie auf Verfahren zur Herstellung und Verwendung derselben. Solche Zellen können in Fahrzeug- oder Autotransportanwendungen (z. B. Motorrädern, Booten, Traktoren, Bussen, Motorrädern, Wohnmobilen, Wohnwagen und Panzern) eingesetzt werden. Die vorliegende Technologie kann jedoch auch in einer Vielzahl anderer Branchen und Anwendungen eingesetzt werden, zum Beispiel (nicht einschränkend) in Komponenten für die Luft- und Raumfahrt, in Konsumgütern, Geräten, Gebäuden (z. B. Häusern, Büros, Schuppen und Lagerhallen), Büroausrüstungen und -möbeln sowie in Maschinen für Industrieausrüstung, in landwirtschaftlichen Geräten, Landmaschinen oder Schwermaschinen. Obwohl die nachfolgend im Detail beschriebenen veranschaulichten Beispiele eine einzelne der positiven Elektrode zugeordnete Kathode und eine einzelne Anode umfassen, wird der Fachmann erkennen, dass sich die vorliegenden Lehren auch auf verschiedene andere Konfigurationen erstrecken, einschließlich solcher mit einer oder mehreren Kathoden und einer oder mehreren Anoden sowie verschiedenen Stromabnehmern mit elektroaktiven Schichten, die auf einer oder mehreren Oberflächen davon oder angrenzend an dieselben angeordnet sind.

[0041] Eine beispielhafte und schematische Veranschaulichung einer elektrochemischen Zelle (auch als Akkumulator bezeichnet) 20 ist in **Fig. 1** gezeigt. Der Akkumulator 20 umfasst eine negative Elektrode 22 (z. B. Anode), eine positive Elektrode 24 (z. B. Kathode) und einen Separator 26, der zwischen den Elektroden 22, 24 angeordnet ist. Der Separator 26 stellt eine elektrische Trennung zwischen den Elektroden 22, 24 bereit, d. h., er verhindert den physischen Kontakt. Der Separator 26 stellt außerdem einen minimalen Widerstandspfad für den internen

Durchgang von Lithiumionen und in bestimmten Fällen von verwandten Anionen während der Zyklisierung der Lithiumionen bereit. Bei verschiedenen Aspekten kann der Separator 26 einen Elektrolyten 30 umfassen, der bei bestimmten Aspekten auch in der negativen Elektrode 22 und/oder der positiven Elektrode 24 vorliegen kann, um ein kontinuierliches Elektrolytnetz zu bilden. Bei bestimmten Abwandlungen kann der Separator 26 aus einem Festkörperelektrolyten oder einem Semifestkörperelektrolyten (z. B. einem Gelelektrolyten) gebildet sein. Zum Beispiel kann der Separator 26 durch eine Vielzahl von Festkörperelektrolytteilchen definiert sein. Bei Festkörperelektrolytteilchen und/oder Semifestkörperelektrolytteilchen können die positive Elektrode 24 und/oder die negative Elektrode 22 eine Vielzahl von Festkörperelektrolytteilchen umfassen. Die Vielzahl von Festkörperelektrolytteilchen, die im Separator 26 enthalten sind oder diesen definieren, kann identisch mit der Vielzahl von Festkörperelektrolytteilchen oder davon verschieden sein, die in der positiven Elektrode 24 und/oder der negativen Elektrode 22 enthalten sind.

[0042] Ein erster Stromabnehmer 32 (z. B. ein negativer Stromabnehmer) kann an oder im Bereich der negativen Elektrode 22 (die auch als negative elektroaktive Materialschicht bezeichnet werden kann) angeordnet sein. Der erste Stromabnehmer 32 kann zusammen mit der negativen Elektrode 22 als negative Elektrodenanordnung bezeichnet werden. Obwohl dies nicht veranschaulicht ist, wird der Fachmann feststellen, dass bei bestimmten Abwandlungen negative Elektroden 22 (auch als negative elektroaktive Materialschichten bezeichnet) auf einer oder mehreren parallelen Seiten des ersten Stromabnehmers 32 angeordnet sein können. In ähnlicher Weise wird der Fachmann feststellen, dass bei anderen Abwandlungen eine negative elektroaktive Materialschicht auf einer ersten Seite des ersten Stromabnehmers 32 und eine positive elektroaktive Materialschicht auf einer zweiten Seite des ersten Stromabnehmers 32 angeordnet sein können. In jedem Fall kann der erste Stromabnehmer 32 eine Metallfolie, ein Metallgitter oder -schirm oder Streckmetall sein, das Kupfer oder ein anderes geeignetes elektrisch leitendes Material umfasst, das dem Fachmann bekannt ist.

[0043] Ein zweiter Stromabnehmer 34 (z. B. ein positiver Stromabnehmer) kann an oder im Bereich der positiven Elektrode 24 (die auch als positive elektroaktive Materialschicht bezeichnet werden kann) angeordnet sein. Der zweite Stromabnehmer 34 kann zusammen mit der positiven Elektrode 24 als positive Elektrodenanordnung bezeichnet werden. Obwohl dies nicht veranschaulicht ist, wird der Fachmann feststellen, dass bei bestimmten Abwandlungen positive Elektroden 24 (auch als positive elektroaktive Materialschichten bezeichnet) auf

einer oder mehreren parallelen Seiten des zweiten Stromabnehmers 34 angeordnet sein können. In ähnlicher Weise wird der Fachmann feststellen, dass bei anderen Abwandlungen eine positive elektroaktive Materialschicht auf einer ersten Seite des zweiten Stromabnehmers 34 und eine negative elektroaktive Materialschicht auf einer zweiten Seite des zweiten Stromabnehmers 34 angeordnet sein können. In jedem Fall kann der der zweiten Elektrode zugeordnete Stromabnehmer 34 eine Metallfolie, ein Metallgitter oder -schirm oder Streckmetall sein, das Kupfer oder ein anderes geeignetes elektrisch leitendes Material umfasst, das dem Fachmann bekannt ist.

[0044] Der erste Stromabnehmer 32 und der zweite Stromabnehmer 34 können jeweils freie Elektronen sammeln und sie zu einem externen Stromkreis 40 und von demselben weg bewegen. Beispielsweise können ein unterbrechbarer externer Stromkreis 40 und eine Lastvorrichtung 42 die negative Elektrode 22 (über den ersten Stromabnehmer 32) und die positive Elektrode 24 (über den zweiten Stromabnehmer 34) verbinden. Der Akkumulator 20 kann während der Entladung durch reversierbare elektrochemische Reaktionen, die auftreten, wenn der externe Stromkreis 40 geschlossen ist (um die negative Elektrode 22 und die positive Elektrode 24 zu verbinden) und die negative Elektrode 22 ein geringeres Potenzial als die positive Elektrode aufweist, einen elektrischen Strom erzeugen. Die chemische Potenzialdifferenz zwischen der positiven Elektrode 24 und der negativen Elektrode 22 treibt die durch eine Reaktion, z. B. die Oxidation von interkaliertem Lithium, an der negativen Elektrode 22 erzeugten Elektronen durch den externen Stromkreis 40 in Richtung der positiven Elektrode 24. Lithiumionen, die ebenfalls an der negativen Elektrode 22 erzeugt werden, werden gleichzeitig durch den im Separator 26 enthaltenen Elektrolyten 30 zu der positiven Elektrode 24 übertragen. Die Elektronen fließen durch den externen Stromkreis 40, und die Lithiumionen wandern durch den Separator 26, der den Elektrolyten 30 enthält, um an der positiven Elektrode 24 interkaliertes Lithium zu bilden. Wie oben erwähnt, befindet sich der Elektrolyt 30 typischerweise auch in der negativen Elektrode 22 und der positiven Elektrode 24. Der durch den externen Stromkreis 40 fließende elektrische Strom kann nutzbar gemacht und durch die Lastvorrichtung 42 geleitet werden, bis das Lithium in der negativen Elektrode 22 verbraucht ist und die Kapazität des Akkumulators 20 verringert ist.

[0045] Der Akkumulator 20 kann jederzeit aufgeladen oder wieder mit Strom versorgt werden, indem eine externe Stromquelle an den Lithium-Ionen-Akkumulator 20 angeschlossen wird, um die elektrochemischen Reaktionen umzukehren, die bei der Entladung des Akkumulators stattfinden. Der Anschluss einer externen elektrischen Stromquelle

an den Akkumulator 20 fördert eine Reaktion, z. B. eine nicht-spontane Oxidation von interkaliertem Lithium, an der positiven Elektrode 24, so dass Elektronen und Lithiumionen erzeugt werden. Die Lithiumionen fließen durch den Elektrolyten 30 und durch den Separator 26 zur negativen Elektrode 22 zurück, um die negative Elektrode 22 mit Lithium (z. B. interkaliertem Lithium) zur Verwendung während des nächsten Akkumulatorentladevorgangs aufzufüllen. Als solcher wird jeder vollständige Entladevorgang, gefolgt von einem vollständigen Aufladevorgang, als ein Zyklus betrachtet, bei dem Lithiumionen zwischen der positiven Elektrode 24 und der negativen Elektrode 22 zyklisiert werden. Die externe Stromquelle, die zum Aufladen des Akkumulators 20 verwendet werden kann, kann je nach Größe, Konstruktion und besonderer Endanwendung des Akkumulators 20 variieren. Einige besondere und beispielhafte externe Stromquellen umfassen unter anderem einen Wechselstrom-Gleichstrom-Wandler, der über eine Wandsteckdose und eine Kfz-Wechselstromlichtmaschine an ein Wechselstromnetz angeschlossen ist.

[0046] In vielen Lithium-Ionen-Akkumulator-Anordnungen werden jeweils der erste Stromabnehmer 32, die negative Elektrode 22, der Separator 26, die positive Elektrode 24 und der zweite Stromabnehmer 34 als relativ dünne Schichten (z. B. mit einer Dicke von einigen Mikrometern bis zu einem Bruchteil eines Millimeters oder weniger) hergestellt und in elektrisch parallel geschalteten Schichten zusammengebaut, um ein geeignetes elektrische Energie und Leistung lieferndes Paket zu erhalten. Bei verschiedenen Aspekten kann der Akkumulator 20 außerdem eine Vielzahl anderer Komponenten umfassen, die hier zwar nicht dargestellt sind, die aber dennoch den Fachleuten bekannt sind. Zum Beispiel kann der Akkumulator 20 ein Gehäuse, Dichtungen, Polkappen, Laschen, Akkumulatorpole und alle anderen herkömmlichen Komponenten oder Materialien umfassen, die sich innerhalb des Akkumulators 20, einschließlich zwischen der negativen Elektrode 22, der positiven Elektrode 24 und/oder dem Separator 26 oder um dieselben herum, befinden. Der in **Fig. 1** gezeigte Akkumulator 20 umfasst einen flüssigen Elektrolyten 30 und zeigt repräsentative Konzepte für den Akkumulatorbetrieb.

[0047] Die Größe und Form des Akkumulators 20 können je nach der speziellen Anwendung, für die er ausgelegt ist, variieren. Batteriebetriebene Fahrzeuge und tragbare Geräte der Unterhaltungselektronik sind zwei Beispiele, bei denen der Akkumulator 20 sehr wahrscheinlich nach unterschiedlichen Größen-, Kapazitäts- und Leistungsspezifikationen ausgelegt wäre. Der Akkumulator 20 kann auch mit anderen ähnlichen Lithium-Ionen-Zellen oder -Akkumulatoren in Reihe oder parallel geschaltet werden, um eine höhere Ausgangsspannung, Energie und

Leistung zu erzeugen, wenn dies von der Lastvorrichtung 42 benötigt wird. Dementsprechend kann der Akkumulator 20 elektrischen Strom für eine Lastvorrichtung 42 erzeugen, die Teil des externen Stromkreises 40 ist. Die Lastvorrichtung 42 kann durch den elektrischen Strom gespeist werden, der durch den externen Stromkreis 40 fließt, wenn sich der Akkumulator 20 entlädt. Während es sich bei der elektrischen Lastvorrichtung 42 um eine beliebige Anzahl bekannter elektrisch betriebener Geräte handeln kann, umfassen einige besondere Beispiele einen Elektromotor für ein elektrifiziertes Fahrzeug, einen Laptop-Computer, einen Tablet-Computer, ein Mobiltelefon und schnurlose Elektrowerkzeuge oder -geräte. Die Lastvorrichtung 42 kann auch ein Stromerzeugungsgerät sein, das den Akkumulator 20 zum Zwecke der Speicherung elektrischer Energie auflädt.

[0048] Unter erneuter Bezugnahme auf **Fig. 1** können die positive Elektrode 24, die negative Elektrode 22 und der Separator 26 jeweils eine Elektrolytlösung oder das Elektrolytsystem 30 umfassen, z. B. in ihren Poren, die bzw. das in der Lage ist, Lithiumionen zwischen der negativen Elektrode 22 und der positiven Elektrode 24 zu leiten. Jeder geeignete Elektrolyt 30, ob in fester, flüssiger oder geliert Form, der in der Lage ist, Lithiumionen zwischen der negativen Elektrode 22 und der positiven Elektrode 24 zu leiten, kann in dem Lithium-Ionen-Akkumulator 20 verwendet werden. Bei bestimmten Aspekten kann der Elektrolyt 30 beispielsweise eine nichtwässrige flüssige Elektrolytlösung (z. B. > 1 M) sein, die ein Lithiumsalz umfasst, das in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch organischer Lösungsmittel gelöst ist. In dem Akkumulator 20 können zahlreiche herkömmliche nichtwässrige flüssige Elektrolytlösungen 30 verwendet werden.

[0049] Eine nicht einschränkende Liste von Lithiumsalzen, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst sein können, um die nichtwässrige flüssige Elektrolytlösung zu bilden, umfasst Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtetrachloraluminat (LiAlCl_4), Lithiumiodid (LiI), Lithiumbromid (LiBr), Lithiumthiocyanat (LiSCN), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumtetraphenylborat ($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), Lithiumbis(oxalato)borat ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) (LiBOB), Lithiumdifluor(o-xalato)borat ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6), Lithiumtrifluormethansulfonat (LiCF_3SO_3), Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), Lithiumbis(fluorosulfonyl)imid ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) (LiSFI) und Kombinationen davon. Diese und andere ähnliche Lithiumsalze können in einer Vielzahl von nichtwässrigen aprotischen organischen Lösungsmitteln gelöst sein, die unter anderem verschiedene Alkylcarbonate, wie z. B. zyklische Carbonate (z. B. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat (BC), Fluorethylencarbonat (FEC),

Vinylencarbonat (VC) und dergleichen), lineare Carbonate (z. B. Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und dergleichen), aliphatische Carbonsäureester (z. B. Methylformiat, Methylacetat, Methylpropionat und dergleichen), γ -Lactone (z. B. γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton und dergleichen), Kettenstruktur-Ether (z. B. 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Ethoxymethoxyethan und dergleichen), cyclische Ether (z. B. Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan und dergleichen), Schwefelverbindungen (z. B. Sulfolan) und Kombinationen davon umfassen.

[0050] Der Separator 26 kann in bestimmten Fällen einen mikroporösen polymeren Separator umfassen, der ein Polyolefin umfasst. Das Polyolefin kann ein Homopolymer (von einem einzigen Monomerbestandteil abgeleitet) oder ein Heteropolymer (von mehr als einem Monomerbestandteil abgeleitet) sein, das entweder linear oder verzweigt sein kann. Ist ein Heteropolymer von zwei Monomerbestandteilen abgeleitet, kann das Polyolefin jede beliebige Copolymer-Kettenanordnung annehmen, einschließlich derjenigen eines Blockcopolymers oder eines statistischen Copolymers. Ist das Polyolefin ein Heteropolymer, das von mehr als zwei Monomerbestandteilen abgeleitet ist, kann es sich ebenfalls um ein Blockcopolymer oder ein statistisches Copolymer handeln. Bei bestimmten Aspekten kann es sich bei dem Polyolefin um Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder ein Gemisch aus Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) oder mehrschichtige strukturierte poröse Filme aus PE und/oder PP handeln. Im Handel erhältliche Membranen 26 für poröse Polyolefin-Separatoren umfassen CELGARD® 2500 (einschichtiger Polypropylen-Separator) und CELGARD® 2320 (dreischichtiger Polypropylen-/Polyethylen-/Polypropylen-Separator), die von Celgard LLC angeboten werden.

[0051] Ist der Separator 26 ein mikroporöser polymerer Separator, kann es sich um ein einschichtiges oder ein mehrschichtiges Laminat handeln, das entweder im Trocken- oder Nassverfahren hergestellt werden kann. Zum Beispiel kann in bestimmten Fällen eine einzelne Schicht des Polyolefins den gesamten Separator 26 bilden. Bei anderen Aspekten kann der Separator 26 eine faserige Membran mit einer Fülle von Poren sein, die sich zwischen den sich gegenüberliegenden Oberflächen erstrecken und beispielsweise eine durchschnittliche Dicke von weniger als einem Millimeter aufweisen. Als weiteres Beispiel können jedoch mehrere diskrete Schichten aus gleichartigen oder verschiedenen Polyolefinen zusammengesetzt sein, um den mikroporösen polymeren Separator 26 zu bilden. Der Separator 26 kann neben dem Polyolefin auch andere Polymere umfassen, wie zum Beispiel u. a. Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyamid,

Polyimid, Polyamid-Polyimid-Copolymer, Polyetherimid und/oder Cellulose oder jedes andere Material, das geeignet ist, die erforderliche poröse Struktur zu erzeugen. Die Polyolefinschicht und alle anderen optionalen Polymerschichten können ferner als Faserschicht in den Separator 26 aufgenommen sein, um dazu beizutragen, dem Separator 26 geeignete Struktur- und Porositätseigenschaften zu verleihen.

[0052] Bei bestimmten Aspekten kann der Separator 26 ferner ein keramisches Material und/oder ein hitzebeständiges Material umfassen. Der Separator 26 kann zum Beispiel auch mit dem keramischen Material und/oder dem hitzebeständigen Material vermischt werden. Das keramische Material und/oder das hitzebeständige Material können auf einer oder mehreren Seiten des Separators 26 angeordnet sein. Das keramische Material kann aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliciumdioxid (SiO_2) und Kombinationen davon besteht. Das hitzebeständige Material kann aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Nomex, Aramid und Kombinationen davon besteht.

[0053] Es sind verschiedene herkömmlich erhältliche Polymere und handelsübliche Produkte zur Bildung des Separators 26 sowie die vielen Herstellungsverfahren, die zur Herstellung eines solchen mikroporösen polymeren Separators 26 eingesetzt werden können, denkbar. In jedem Fall kann der Separator 26 eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 Mikrometer (μm) bis kleiner oder gleich ungefähr 50 μm und in bestimmten Fällen optional größer oder gleich ungefähr 1 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 200 μm aufweisen.

[0054] Bei verschiedenen Aspekten können der poröse Separator 26 und/oder der Elektrolyt 30, der in dem porösen Separator 26, wie er in **Fig. 1** veranschaulicht ist, angeordnet ist, durch einen Festkörperelektrolyten („SSE“) und/oder einen Semifestkörperelektrolyten (z. B. Gel) ersetzt sein, der sowohl als Elektrolyt als auch als Separator fungiert. Der Festkörperelektrolyt und/oder Semifestkörperelektrolyt können beispielsweise zwischen der positiven Elektrode 24 und der negativen Elektrode 22 angeordnet sein. Der Festkörperelektrolyt und/oder der Semifestkörperelektrolyt ermöglichen den Transfer von Lithiumionen und sorgen gleichzeitig für eine mechanische Trennung und elektrische Isolierung zwischen der negativen und der positiven Elektrode 22, 24. Als nicht einschränkendes Beispiel können der Festkörperelektrolyt und/oder der Semifestkörperelektrolyt eine Vielzahl von Füllstoffen umfassen, wie z. B. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$, Li_3PO_4 , Li_3N , Li_4GeS_4 , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, Li_3OCl , $\text{Li}_{2,99}\text{Ba}_{0,005}\text{ClO}$ oder Kombinationen davon. Der Semifestkörperelektrolyt kann einen Polymerwirt und

einen flüssigen Elektrolyten umfassen. Der Polymerwirt kann zum Beispiel Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen (PVDF-HFP), Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO), Polyacrylnitril (PAN), Polymethacrylnitril (PMAN), Polymethylmethacrylat (PMMA), Carboxymethylcellulose (CMC), Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Kombinationen davon umfassen. Bei bestimmten Abwandlungen kann sich der halb feste oder gelförmige Elektrolyt auch in der positiven Elektrode 24 und/oder den negativen Elektroden 22 befinden.

[0055] Die positive Elektrode 24 ist aus einem lithiumbasierten aktiven Material gebildet, das in der Lage ist, einer Lithium-Interkalation und -Deinterkalation, einem Legier- und Entlegiervorgang oder einem Beschichtungs- und Ablösevorgang unterzogen zu werden, während es als positiver Pol eines Lithium-Ionen-Akkumulators 20 fungiert. Die positive Elektrode 24 kann durch eine Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen definiert sein. Solche positiven elektroaktiven Materialteilchen können in einer oder mehreren Schichten angeordnet sein, um die dreidimensionale Struktur der positiven Elektrode 24 zu definieren. Der Elektrolyt 30 kann z. B. nach dem Zusammenbau der Zelle eingebracht werden und in Poren der positiven Elektrode 24 enthalten sein. Bei bestimmten Abwandlungen kann die positive Elektrode 24 eine Vielzahl von Festkörperelektrolytteilchen umfassen. In jedem Fall kann die positive Elektrode 24 eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 500 μm und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 10 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 200 μm aufweisen.

[0056] Bei verschiedenen Aspekten umfasst das positive elektroaktive Material (auch als aktive Katenmaterialien (CAM) bezeichnet), das die positive Elektrode 24 definiert, ein geschichtetes Oxid, das durch LiMeO_2 dargestellt ist, wobei Me für ein Übergangsmetall steht, wie Cobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Vanadium (V) oder Kombinationen davon. Bei anderen Abwandlungen umfasst das positive elektroaktive Material ein Oxid vom Olivin-Typ, das durch LiMePO_4 dargestellt ist, wobei Me für ein Übergangsmetall steht, wie z. B.

[0057] Cobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Vanadium (V) oder Kombinationen davon. Bei wieder anderen Abwandlungen umfasst das positive elektroaktive Material ein Oxid vom monoklinen Typ, das durch $\text{Li}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3$ dargestellt ist, wobei Me für ein Übergangsmetall steht, wie z. B. Cobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Vanadium (V) oder Kombinationen davon. Bei noch anderen Abwandlungen umfasst das positive elektroaktive Material ein Oxid vom Spinell-Typ, das durch LiMe_2O_4 dargestellt ist,

wobei Me für ein Übergangsmetall steht, wie z. B. Cobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Vanadium (V) oder Kombinationen davon.

[0058] Bei wieder anderen Abwandlungen umfasst das positive elektroaktive Material ein Tavorit, das durch LiMeSO_4F und/oder LiMePO_4F dargestellt ist, wobei Me für ein Übergangsmetall steht, wie z. B. Cobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Vanadium (V) oder Kombinationen davon. Bei abermals weiteren Abwandlungen kann es sich bei der positiven Elektrode 24 um eine Verbundelektrode handeln, die eine Kombination aus positiven elektroaktiven Materialien umfasst. Die positive Elektrode 24 kann zum Beispiel ein erstes positives elektroaktives Material und ein zweites elektroaktives Material umfassen. Das Verhältnis zwischen dem ersten positiven elektroaktiven Material und dem zweiten positiven elektroaktiven Material kann größer oder gleich ungefähr 5:95 bis kleiner oder gleich ungefähr 95:5 sein. Bei bestimmten Abwandlungen können das erste und das zweite elektroaktive Material jeweils aus einem oder mehreren geschichteten Oxiden, einem oder mehreren Oxiden vom Olivin-Typ, einem oder mehreren Oxiden vom monoklinen Typ, einem oder mehreren Oxiden vom Spinell-Typ, einem oder mehreren Tavoriten oder Kombinationen davon ausgewählt sein.

[0059] Bei jeder Abwandlung kann das positive elektroaktive Material außerdem optional mit einem elektronenleitenden Material (d. h. einem leitenden Additiv) vermischt sein, das einen elektronenleitenden Pfad und/oder ein polymeres Bindemittel bereitstellt, der bzw. das die strukturelle Intaktheit der positiven Elektrode 24 verbessert. Beispielsweise kann die positive Elektrode 24 größer oder gleich ungefähr 30 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 98 Gew.-% und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 60 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 97 Gew.-% des positiven elektroaktiven Materials, größer oder gleich 0 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 30 Gew.-% und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 0,5 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 10 Gew.-% des elektronenleitenden Materials und größer oder gleich 0 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 20 Gew.-% und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 0,5 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 10 Gew.-% des polymeren Bindemittels umfassen.

[0060] Beispielhafte polymere Bindemittel umfassen Polyimid, Polyamidsäure, Polyamid, Polysulfon, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyacrylsäure (PAA), Mischungen aus Polyvinylidenfluorid und Polyhexafluorpropen, Polychlorotrifluorethylen, Ethylen-Propylen-Dien-Monomer-Kautschuk (EPDM), Carboxymethylcellulose

(CMC), Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Lithiumpolyacrylat (LiPAA), Natriumpolyacrylat (NaPAA), Natriumalginat und/oder Lithiumalginat. Elektronenleitende Materialien können z. B. kohlenstoffbasierte Materialien, pulverförmiges Nickel oder andere Metallteilchen oder ein leitfähiges Polymer umfassen. Kohlenstoffbasierte Materialien können beispielsweise Teilchen aus Graphit, Acetylschwarz (wie KET-CHENTM-Schwarz oder DENKATM-Schwarz), Kohlenstoffnanofasern und -nanoröhren (z. B. einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT), mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT)), Graphen (z. B. Graphenplättchen (GNP), oxidierte Graphenplättchen), leitende Industrieruße (z. B. SuperP (SP)) und dergleichen umfassen. Beispiele für ein leitendes Polymer umfassen Polyanilin, Polythiophen, Polyacetylen, Polypyrrol und dergleichen.

[0061] Die negative Elektrode 22 ist aus einem Lithiumwirtsmaterial gebildet, das in der Lage ist, als Minuspol eines Lithium-Ionen-Akkumulators zu fungieren. Bei verschiedenen Aspekten kann die negative Elektrode 22 durch eine Vielzahl von negativen elektroaktiven Materialteilchen definiert sein. Solche negativen elektroaktiven Materialteilchen können in einer oder mehreren Schichten angeordnet sein, um die dreidimensionale Struktur der positiven Elektrode 22 zu definieren. Der Elektrolyt 30 kann z. B. nach dem Zusammenbau der Zelle eingebracht werden und in Poren der negativen Elektrode 22 enthalten sein. In jedem Fall kann die negative Elektrode 22 (einschließlich der einen oder der mehreren Schichten) eine Dicke von größer oder gleich ungefähr 0 Nanometer (nm) bis kleiner oder gleich ungefähr 500 μm , optional größer oder gleich ungefähr 1 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 500 μm und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 10 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 200 μm aufweisen.

[0062] Bei bestimmten Abwandlungen kann die negative Elektrode 22 ein siliciumbasiertes elektroaktives Material umfassen, das z. B. Silicium (Si), zweidimensionales Silicium (2D-Silicium), lithiiertes Silicium (z. B. Li_xSi , wobei $0 \leq x \leq 4,4$ ist), siliciumhaltige binäre Legierungen (z. B. SiO_x , wobei $0 \leq x \leq 2$ und/oder Si-Sn) und/oder siliciumhaltige ternäre Legierungen (z. B. SiSnFe, SiSnAl und/oder SiFeCo ist) umfasst. Bei anderen Abwandlungen kann die negative Elektrode 22 beispielsweise ein oder mehrere andere volumenvergrößernde negative elektroaktive Materialien (z. B. Aluminium (Al), Germanium (Ge) und/oder Zinn (Sn)) umfassen. Bei wieder anderen Abwandlungen kann die negative Elektrode 22 beispielsweise kohlenstoffhaltige negative elektroaktive Materialien (wie Graphit, Hartkohlenstoff, Weichkohlenstoff und dergleichen) umfassen. Bei wieder anderen Abwandlungen kann die negative Elektrode 22 beispielsweise metallische negative elektroaktive

Materialien (wie Zinn, Aluminium, Magnesium, Germanium, Antimon, Wismut, Legierungen davon und dergleichen) umfassen.

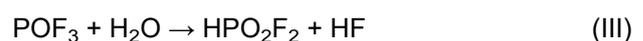
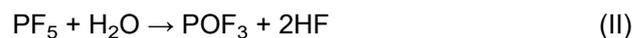
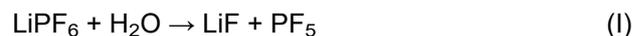
[0063] Bei weiteren Abwandlungen kann es sich bei der negativen Elektrode 22 um eine Verbundelektrode handeln, die eine Kombination aus negativen elektroaktiven Materialien umfasst. Die negative Elektrode 22 kann zum Beispiel ein erstes negatives elektroaktives Material und ein zweites negatives elektroaktives Material umfassen. Das Verhältnis zwischen dem ersten negativen elektroaktiven Material und dem zweiten negativen elektroaktiven Material kann größer oder gleich ungefähr 5:95 bis kleiner oder gleich ungefähr 95:5 sein. Bei bestimmten Abwandlungen kann das erste negative elektroaktive Material ein volumenvergrößerndes Material sein, das z. B. Silicium, Aluminium, Germanium und/oder Zinn umfasst, und kann das zweite negative elektroaktive Material z. B. ein kohlenstoffhaltiges Material (z. B. Graphit, Hartkohlenstoff und/oder Weichkohlenstoff) umfassen. Bei bestimmten Abwandlungen kann das negative elektroaktive Material beispielsweise einen auf kohlenstoffhaltigem Silicium basierenden Verbundwerkstoff umfassen, der z. B. ungefähr 10 Gew.-% SiO_x (wobei $0 \leq x \leq 2$ ist) und ungefähr 90 Gew.-% Graphit umfasst.

[0064] In jedem Fall umfasst wenigstens ein Teil der Vielzahl von negativen elektroaktiven Materialteilchen, die die negative Elektrode 22 definieren, eine Teilchenschutzbeschichtung. Zum Beispiel zeigt **Fig. 2** ein beispielhaftes negatives elektroaktives Materialteilchen 110. Wie veranschaulicht, kann die Teilchenschutzbeschichtung 120 eine im Wesentlichen durchgehende Beschichtung sein, die größer oder gleich ungefähr 85 %, optional größer oder gleich ungefähr 90 %, optional größer oder gleich ungefähr 95 %, optional größer oder gleich ungefähr 98 %, optional größer oder gleich ungefähr 99 % und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 99,5 % der gesamten freiliegenden Oberfläche des negativen elektroaktiven Materialteilchens 110 bedeckt (z. B. darauf angeordnet ist). Das negative elektroaktive Materialteilchen 110 kann eine Teilchengröße von größer oder gleich ungefähr 20 Nanometern (nm) bis kleiner oder gleich ungefähr 100 μm , optional größer oder gleich ungefähr 1 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 10 μm und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 5 μm bis kleiner oder gleich ungefähr 10 μm aufweisen, und die Teilchenschutzbeschichtung 120 kann eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 nm bis kleiner oder gleich ungefähr 5 μm und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 5 nm bis kleiner oder gleich ungefähr 1 μm aufweisen.

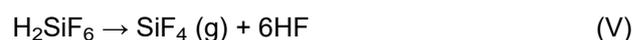
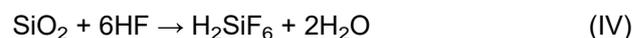
[0065] Bei bestimmten Varianten kann die Teilchenschutzbeschichtung 120 Lithiumfluorid (LiF) umfas-

sen, das sowohl eine hohe Oberflächendiffusionsfähigkeit für Lithiumionen als auch eine hohe mechanische Festigkeit (d. h. einen hohen Modul) aufweist, so dass die Teilchenschutzbeschichtung 120 die Ausdehnung und Pulverisierung von expandierbaren Materialien (wie Silicium, Zinn, Antimon, Wismut und/oder Germanium) unterdrücken kann. In bestimmten Fällen kann die Teilchenschutzbeschichtung 120 außerdem eine künstliche Festkörperelektrolyt-Zwischenphasenschicht (SEI-Schicht) definieren, die die Wechselwirkung des negativen elektroaktiven Materialteilchens mit dem Elektrolyten 30 minimieren kann, um den anfänglichen irreversiblen Kapazitätsverlust zu verringern und den anfänglichen coulombschen Wirkungsgrad zu verbessern.

[0066] Bei verschiedenen Aspekten stellt die vorliegende Offenbarung Verfahren zum Bilden von Teilchenschutzbeschichtungen auf elektroaktiven Materialteilchen bereit. Ein beispielhaftes Verfahren zum Bilden einer Teilchenschutzbeschichtung, wie z. B. der in **Fig. 2** veranschaulichten Teilchenschutzbeschichtung 120, kann das Inkontaktbringen (z. B. Eintauchen) der negativen elektroaktiven Materialteilchen (die Teilchen im Nanometer- und/oder Mikrometerbereich umfassen) mit einer wässrigen Lösung und das Zugabe eines oder mehrerer fluorierter Lithiumsalze zu der wässrigen Lösung umfassen. Das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze können sich bei Kontakt mit der wässrigen Lösung (d. h. Wasser) zersetzen, um die Lithiumfluoridteilchenschicht zu bilden. Wird der wässrigen Lösung beispielsweise Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) zugegeben, kommt es zu folgender Umwandlung:



[0067] Da Flusssäure (HF) in der Lösung vorhanden ist, ist zu erwarten, dass sich das siliciumhaltige elektroaktive Material (z. B. natives Siliciumoxid) auflöst, beispielsweise gemäß den folgenden Umwandlungen:



[0068] Auf diese Weise ist zu erwarten, dass dieses Verfahren alle nativen Oxide auf eine solche Weise auflöst, dass die Lithiumfluoridteilchenschicht in direktem Kontakt mit den negativen elektroaktiven Materialteilchen (z. B. Silicium) stehen kann, ohne dass dazwischen Oxide angeordnet sind. Die Oberfläche der negativen elektroaktiven Materialteilchen (z. B. Silicium) kann im Wesentlichen frei von Oxiden sein.

[0069] Die Dicke der Teilchenschutzbeschichtung kann eine Funktion der Eintauchzeit und der Konzentration des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze in der wässrigen Lösung sein, wodurch die Dicke der Teilchenschutzbeschichtung über einen größeren Bereich von Teilchengrößen (die Teilchen mit einer Teilchengröße im Nanometer- und/oder Mikrometerbereich umfassen) eingestellt werden kann. In bestimmten Fällen können das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze auf eine solche Weise zugegeben werden, dass die wässrige Lösung eine Salzkonzentration von größer oder gleich ungefähr 1 mM bis kleiner oder gleich ungefähr 1 M und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 1 mM bis kleiner oder gleich ungefähr 10 mM aufweist und die negativen elektroaktiven Materialteilchen nach der Zugabe des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze für einen Zeitraum von größer oder gleich ungefähr 5 Minuten bis kleiner oder gleich ungefähr 24 Stunden und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 15 Minuten bis kleiner oder gleich ungefähr 1 Stunde in die wässrige Lösung eintauchen. Das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze können zum Beispiel Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI), das Hybridsalz Lithiumfluorsulfonyl-trifluorsulfonylimid (LiFTFSI), Lithiumdifluor(oxalato)borat (LiDFOB) und Kombinationen davon umfassen.

[0070] Das Verfahren kann das Filtrieren der wässrigen Lösung nach der Zugabe des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze umfassen, um die restlichen Stoffe (z. B. HPO_2F_2 , HF) zu entfernen. Das Verfahren kann außerdem das Isolieren der beschichteten elektroaktiven Materialteilchen umfassen, beispielsweise durch ein Trocknungsverfahren. Das Trocknungsverfahren kann das Anlegen einer Temperatur von größer oder gleich ungefähr 40 °C bis kleiner oder gleich ungefähr 100 °C umfassen. Ferner kann das Verfahren das Anordnen der elektroaktiven Materialteilchen mit anderen Elektrodenmaterialien (z. B. leitenden Additiven, Bindemitteln usw.) umfassen, um eine negative Elektrode zu bilden (wie die in **Fig. 1** veranschaulichte negative Elektrode 22).

[0071] Unter erneuter Bezugnahme auf **Fig. 1** kann das negative elektroaktive Material bei bestimmten Abwandlungen optional mit einem elektronenleitenden Material (d. h. einem leitenden Additiv) vermischt werden, das einen elektronenleitenden Pfad und/oder ein polymeres Bindemittel bereitstellt, der bzw. das die strukturelle Intaktheit der negativen Elektrode 22 verbessert. Beispielsweise kann die negative Elektrode 22 größer oder gleich ungefähr 30 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 98 Gew.-% und bei bestimmten Aspekten optional größer oder

gleich ungefähr 60 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 95 Gew.-% des negativen elektroaktiven Materials, größer oder gleich 0 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 30 Gew.-% und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 0.5 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 10 Gew.-% des elektronenleitenden Materials und größer oder gleich 0 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 20 Gew.-% und bei bestimmten Aspekten optional größer oder gleich ungefähr 0,5 Gew.-% bis kleiner oder gleich ungefähr 10 Gew.-% des polymeren Bindemittels umfassen. Das in der negativen Elektrode 22 enthaltene leitende Additiv und/oder das darin enthaltene Bindemittel können mit dem in der positiven Elektrode 24 enthaltenen leitenden Additiv identisch oder davon verschieden sein.

[0072] Die vorstehende Beschreibung der Ausgestaltungen dient der Veranschaulichung und Beschreibung. Sie erhebt keinen Anspruch darauf, vollständig zu sein oder die Offenbarung einzuschränken. Einzelne Elemente oder Merkmale einer bestimmten Ausgestaltung sind im Allgemeinen nicht auf diese bestimmte Ausgestaltung beschränkt, sondern sind optional austauschbar und können in einer ausgewählten Ausgestaltung verwendet werden, auch wenn sie nicht speziell gezeigt oder beschrieben sind. Dieselben können auch auf vielerlei Weise abgewandelt werden. Solche Abwandlungen sind nicht als Abweichung von der Offenbarung zu betrachten, und alle diese Änderungen sind dazu bestimmt, in dem Umfang der Offenbarung enthalten zu sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektroaktiven Materials für eine elektrochemische Zelle, die Lithiumionen zyklisiert, wobei das Verfahren umfasst: Eintauchen einer Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen in eine wässrige Lösung; und Zugabe eines oder mehrerer fluorierten Lithiumsalze zu der wässrigen Lösung, um auf jedem der elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen eine Teilchenschutzbeschichtung zu bilden, wobei die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen das elektroaktive Material definiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei jedes der elektroaktiven Materialteilchen aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen ein volumenvergrößerndes Material umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das volumenvergrößernde Material aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Silicium, Aluminium, Wismut, Zinn, Antimon, Germanium und Kombinationen davon besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das eine oder die mehreren fluorierten Lithiumsalze aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(fluorosulfonyl)imid (LiFSI), dem Hybrid-salz Lithiumfluorsulfonyl-trifluorsulfonylimid (LiFTFSI), Lithiumdifluor(oxalato)borat (LiDFOB) und Kombinationen davon besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der wässrigen Lösung eine Menge des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze auf eine solche Weise zugegeben wird, dass die wässrige Lösung eine Konzentration des einen oder der mehreren fluorierten Lithiumsalze von größer oder gleich ungefähr 1 mM bis kleiner oder gleich ungefähr 1 M aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner umfasst:
Entfernen der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen aus der wässrigen Lösung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen für größer oder gleich ungefähr 5 Minuten bis kleiner oder gleich ungefähr 24 Stunden aus der wässrigen Lösung entfernt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Teilchenschutzbeschichtung eine durchschnittliche Dicke von größer oder gleich ungefähr 1 Nanometer bis kleiner oder gleich ungefähr 5 Mikrometer aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die durchschnittliche Teilchengröße der elektroaktiven Materialteilchen, die die Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen definieren, größer oder gleich ungefähr 20 Nanometer bis kleiner als oder gleich ungefähr 100 Mikrometer ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Teilchenschutzbeschichtungen durchgehende Beschichtungen sind, die größer oder gleich ungefähr 95 % der gesamten freiliegenden Oberfläche jedes elektroaktiven Materialteilchens aus der Vielzahl von elektroaktiven Materialteilchen bedecken.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

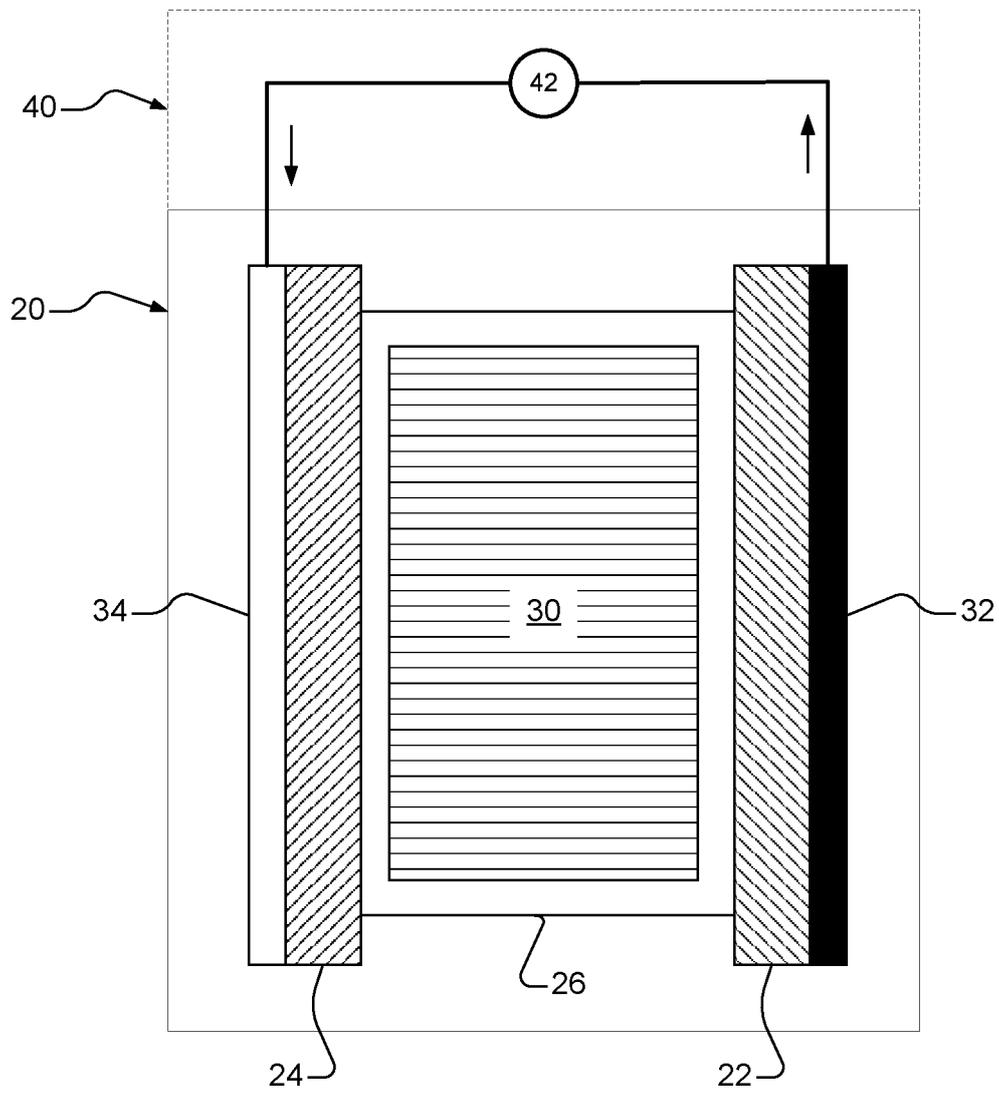


FIG. 1

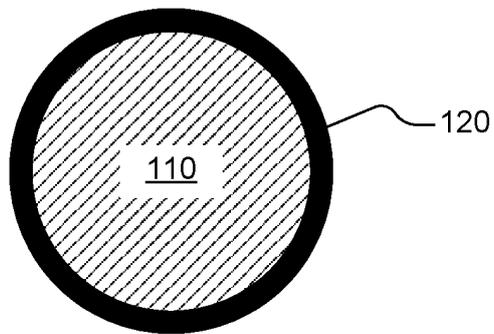


FIG. 2