

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2021 (24.06.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/121773 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/081471

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. November 2020 (09.11.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 135 049.2
19. Dezember 2019 (19.12.2019) DE

(71) Anmelder: **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AK-
TIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Petuelring 130, 80809
München (DE).

(72) Erfinder: **WOEHRLE, Thomas**; Hohenlohestr. 33, 80637
München (DE). **JUNG, Roland**; Esmarchstraße 20, 80999
München (DE). **OGIHARA, Hideki**; Am Amperberg 6,
85778 Haimhausen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM,
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** LITHIUM ION BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING A LITHIUM ION BATTERY

(54) **Bezeichnung:** LITHIUMIONEN-BATTERIE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER LITHIUMIONEN-
BATTERIE

(57) **Abstract:** The invention relates to a lithium ion battery having a cathode which comprises a composite cathode active material and an anode which comprises an anode active material. The composite cathode active material comprises at least one first and one second cathode active material, wherein the second cathode active material is a compound having a spinel structure and wherein at least one degree of lithiation of the first cathode active material is different from a lithium content of the second cathode active material. A degree of lithiation a of the first cathode active material is higher than a degree of lithiation b of the second cathode active material before the electrolyte filling and before the first discharging and/or charging process of the lithium ion battery. The anode active material is pre-lithiated before the electrolyte filling and the first discharging and/or charging process of the lithium ion battery. In addition, the invention relates to a method for producing such a lithium ion battery.

(57) **Zusammenfassung:** Eine Lithiumionen-Batterie hat eine Kathode, die ein Komposit-Kathodenaktivmaterial umfasst, und eine Anode, die ein Anodenaktivmaterial umfasst. Das Komposit-Kathodenaktivmaterial umfasst mindestens ein erstes und ein zweites Kathodenaktivmaterial, wobei das zweite Kathodenaktivmaterial eine Verbindung mit Spinellstruktur ist und wobei zumindest ein Lithiierungsgrad des ersten Kathodenaktivmaterials von einem Lithiumgehalt des zweiten Kathodenaktivmaterials verschieden ist. Ein Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials ist vor der Elektrolytbefüllung bzw. dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie höher als ein Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials. Das Anodenaktivmaterial ist vor der Elektrolytbefüllung bzw. dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert. Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Lithiumionen-Batterie angegeben.

WO 2021/121773 A1

Lithiumionen-Batterie und Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionen-Batterie

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

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

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

Eine allgemeine Beschreibung zur Lithiumionen-Technologie findet sich in Kapitel 9 (Lithium-Ionen-Zelle, Autor Thomas Wöhrle) des „Handbuchs Lithium-Ionen-Batterien“ (Herausgeber Reiner Korthauer, Springer, 2013) sowie in Kapitel
20 9 (Lithium-ion cell, Autor Thomas Wöhrle) des Buchs „Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications“ (Editor Reiner Korthauer, Springer, 2018). Geeignete Kathoden-Aktivmaterialien sind aus der EP 0 017 400 B1 bekannt.

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

Lithiumionen-Batterien werden heute im Stand der Technik im völlig ungeladenen Zustand zusammengebaut und konfektioniert. Dies entspricht einem

Zustand, in dem die Lithiumionen vollständig in der Kathode interkaliert, also eingelagert, sind, während die Anode üblicherweise keine aktiven, das heißt reversibel zyklisierbaren, Lithiumionen aufweist.

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

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

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

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

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

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

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

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Lithiumionen-Batterie mit einer Kathode, die ein Komposit-Kathodenaktivmaterial umfasst, und einer Anode, die mindestens ein Anodenaktivmaterial umfasst. Das Komposit-Kathodenaktivmaterial umfasst mindestens ein erstes und ein zweites Kathodenaktivmaterial, wobei das zweite Kathodenaktivmaterial eine Verbindung mit Spinellstruktur ist. Das erste Kathodenaktivmaterial weist einen Lithiierungsgrad a und das zweite Kathodenaktivmaterial weist einen Lithiierungsgrad b auf. Der Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials ist vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie niedriger als der Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials. Das Anodenaktivmaterial ist vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert.

Insbesondere ist der Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials vor dem Befüllen der Lithiumionen-Batterie mit Elektrolyt niedriger als der Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials. Der Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials ist vor dem Befüllen der Lithiumionen-Batterie mit Elektrolyt insbesondere kleiner als 1.

Der Begriff „Lithiierungsgrad“ bezeichnet den Gehalt an reversibel zyklisierbarem Lithium, in Form von Lithiumionen und/oder metallischem Lithium, im Verhältnis zum maximalen Gehalt an reversibel zyklisierbarem Lithium des Aktivmaterials. Mit anderen Worten ist der Lithiierungsgrad ein Maß dafür, wie viel

Prozent des maximal zyklisierbaren Lithiumgehalts innerhalb der Struktur des Aktivmaterials eingelagert beziehungsweise interkaliert ist.

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

Beispielsweise ist in einem stöchiometrischen Mangan-Spinell LiMn_2O_4 der Lithiierungsgrad gleich 1 und bei reinem $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ dementsprechend gleich 0.

Das erste Kathodenaktivmaterial kann alle im Stand der Technik bekannten positiven Aktivmaterialien umfassen oder aus diesen bestehen.

10 Bevorzugt ist das erste Kathodenaktivmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schichtoxiden, einschließlich Over-lithiated-Oxides (OLO), Verbindungen mit Olivinstruktur, Verbindungen mit Spinellstruktur und Kombinationen davon.

Das erste Kathodenaktivmaterial ist vom zweiten Kathodenaktivmaterial
15 zumindest in Bezug auf den jeweiligen Lithiierungsgrad verschieden.

In diesem Sinne können das erste und das zweite Kathodenaktivmaterial auch aus der gleichen Verbindungsklasse ausgewählt sein, beispielsweise zwei Spinelle mit unterschiedlichem Lithiumgehalt und/oder unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sein.

20 Insbesondere sind das erste und das zweite Kathodenaktivmaterial strukturell verschieden. Beispielsweise liegt das erste Kathodenaktivmaterial als Schichtoxid und das zweite Kathodenaktivmaterial als Verbindung mit Spinellstruktur vor. Das Schichtoxid kann ein Over-lithiated-Oxide (OLO) enthalten.

Das zweite Kathodenaktivmaterial kann aufgrund seiner Spinellstruktur eine
25 geringere kinetische Hemmung bezüglich der Einlagerung von Lithium aufweisen als das erste Kathodenaktivmaterial, insbesondere wenn das erste Kathodenaktivmaterial ein Schichtoxid ist.

Die Verwendung eines zweiten Kathodenaktivmaterials, das vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang einen geringeren Lithiierungsgrad und generell
30 eine geringere kinetische Hemmung zur Einlagerung von Lithium aufweist als das

erste Kathodenaktivmaterial, ermöglicht es, dass die entsprechende Menge an Lithiumionen, die nach dem ersten Ladevorgang nicht mehr in das erste Kathodenaktivmaterial eingelagert werden kann, die Anode während des Entladevorgangs bei üblichen Stromraten wieder verlassen kann und in der
5 Kathode eingelagert wird. Insbesondere wird dieser Anteil im zweiten Kathodenaktivmaterial interkaliert. Dadurch lässt sich der beim ersten Ladevorgang auftretende Formationsverlust reduzieren, woraus sich eine erhöhte Energiedichte bzw. spezifische Energie oder nominale Kapazität der Lithiumionen-Batterie mit einem solchen Komposit-Kathodenaktivmaterial ergibt.

10 Da sich die Lithiumionen nach dem Befüllen mit Elektrolyt und insbesondere beim ersten Entladezyklus auch in das zweite Kathodenaktivmaterial einlagern, kann sich das Verhältnis des Lithiierungsgrads des ersten und des zweiten Kathodenaktivmaterials nach dem Befüllen mit Elektrolyt und/oder nach dem
15 ersten Entlade- und/oder Ladevorgang vom Ausgangszustand im Komposit-Kathodenaktivmaterial unterscheiden. Da der Formationsverlust jedoch nahezu ausschließlich während des ersten Entlade- und/oder Ladevorgangs auftritt, ist insbesondere der Ausgangszustand des Komposit-Kathodenaktivmaterials zur Vermeidung von Formationsverlusten von Bedeutung. Daher beziehen sich die
20 Angaben bezüglich der Lithiierungsgrade von erstem und zweitem Kathodenaktivmaterial im erfindungsgemäßen Komposit-Kathodenaktivmaterial auf den Zustand vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang und insbesondere vor dem Befüllen mit Elektrolyt.

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

30 Das für die Vorlithiierung verwendete Lithium kann sowohl später als Lithiumreserve in den Lade- und Entladezyklen der Lithiumionen-Batterie zur Verfügung stehen als auch zur Ausbildung einer SEI noch vor oder während des ersten Entlade- und/oder Ladevorgangs der Lithiumionen-Batterie genutzt werden.

Somit kann die Vorlithierung die ansonsten auftretenden Formationsverluste wenigstens teilweise ausgleichen. Dadurch kann die Menge der kostspieligen und möglicherweise toxischen Kathodenaktivmaterialien, beispielsweise Cobalt und Nickel, weiter reduziert werden. Des Weiteren müssen die Reaktionen zur Bildung
5 der SEI nicht erst beim ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der zusammengebauten Lithiumionen-Batterie stattfinden, sondern können wenigstens teilweise bereits bei der Herstellung des Anodenaktivmaterials und/oder der Anode durchgeführt werden, insbesondere nach Einfüllen des Elektrolyten.

10 Insbesondere ist das Anodenmaterial so weit vorlithiert, dass mehr Lithium vorhanden ist als zur Ausbildung der SEI während der Anodenherstellung und/oder der Formation der Lithiumionen-Batterie benötigt wird. Bevorzugt weist das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie, insbesondere vor dem Befüllen mit Elektrolyt, einen
15 Lithierungsgrad c von größer 0 und zusätzlich eine stabile SEI auf.

Das Anodenaktivmaterial ist insbesondere unterstöchiometrisch vorlithiert, das heißt, der Lithierungsgrad c des Aktivmaterials liegt unter 1. Insbesondere kann der Lithierungsgrad c des Anodenaktivmaterials im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegen, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,30. Bei Verwendung von Graphit als
20 Anodenaktivmaterial würde dies einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,01 \leq x \leq 0,5} \text{C}_6$ bzw. $\text{Li}_{0,05 \leq x \leq 0,30} \text{C}_6$ entsprechen. Bei Verwendung von Silizium als Anodenaktivmaterial würde dies einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,0375 \leq x \leq 1,857} \text{Si}_1$ bzw. $\text{Li}_{0,1875 \leq x \leq 1,125} \text{Si}_1$ entsprechen.

Durch die Kombination eines teilweise delithierten Komposit-
25 Kathodenaktivmaterials und eines, wahlweise unterstöchiometrisch, vorlithierten Anodenaktivmaterials ist die Lithiumionen-Batterie direkt nach dem Zusammenbau bereits wenigstens teilweise geladen und somit sofort für den Einsatz geeignet.

Der erste Entlade- und/oder Ladevorgang kann entsprechend direkt in der
angedachten Anwendung erfolgen, beispielsweise beim Endkunden. Einzelne
30 elektrochemische Zellen können auch zunächst zu einem Batteriemodul verbunden und erst dann zum ersten Mal entladen und/oder geladen werden.

Auf diese Weise kann der Pre-Charge-Schritt und der Formierungsschritt, also das erstmalige Laden der Lithiumionen-Batterie, während des Herstellungsprozesses entfallen, wodurch die Produktionszeit verkürzt wird. Zudem wird der Stromverbrauch in der Herstellung sowie der Umfang und Betrieb
5 der benötigten Produktionsanlagen reduziert.

Die Differenz zwischen dem Lithiierungsgrad des ersten Kathodenaktivmaterials und dem Lithiierungsgrad des zweiten Kathodenaktivmaterials kann 0,1 oder mehr betragen.

Bevorzugt kann die Differenz zwischen dem Lithiierungsgrad des ersten
10 Kathodenaktivmaterials und dem Lithiierungsgrad des zweiten Kathodenaktivmaterials 0,5 oder mehr betragen. Durch diesen großen Unterschied im Lithiierungsgrad der beiden Kathodenaktivmaterialien wird erreicht, dass ausreichend Lithium aus der Anode kinetisch begünstigt in das zweite Aktivmaterial eingelagert werden kann. Dies kann sowohl erst nach dem ersten
15 Ladevorgang erfolgen, als auch, falls die Anode in einem entsprechenden Maß vorlithiiert ist, im ersten Entladevorgang noch vor einem ersten Ladevorgang.

In einer weiteren Variante ist das zweite Kathodenaktivmaterial vollständig delithiiert. Mit anderen Worten ist, abgesehen von unvermeidbaren Verunreinigungen, kein Lithium innerhalb des zweiten Kathodenaktivmaterials vor
20 dem ersten Entlade- und/oder Ladezyklus der Lithiumionen-Batterie vorhanden.

Teilweise oder vollständig delithiierte Kathodenaktivmaterialien sind kommerziell erhältlich oder können durch elektrochemische Extraktion von Lithium aus vollständig oder teilweise lithiierten Kathodenaktivmaterialien gewonnen werden. Auch eine chemische Extraktion von Lithium aus vollständig oder teilweise
25 lithiierten Kathodenaktivmaterialien ist möglich, bei der das Lithium mittels Säuren herausgelöst wird, beispielsweise mittels Schwefelsäure (H_2SO_4).

Der Lithiierungsgrad des Komposit-Kathodenaktivmaterials kann an die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials angepasst sein. Mit anderen Worten kann der Lithiierungsgrad des Komposit-Kathodenaktivmaterials um die Menge Lithium
30 gesenkt werden, die für die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials genutzt wird. In dieser Weise wird die Energiedichte bzw. die offene Zellspannung der Lithiumionen-Batterie weiter optimiert.

Gemäß einer Ausführungsform umfasst das erste Kathodenaktivmaterial ein Schichtoxid.

Das Schichtoxid des ersten Kathodenaktivmaterials kann Nickel und Cobalt enthalten, insbesondere ist das Schichtoxid eine Nickel-Mangan-Cobalt-
5 Verbindung oder eine Nickel-Cobalt-Aluminium-Verbindung.

Das Schichtoxid kann auch weitere Metallen enthalten wie im Stand der Technik bekannt. Insbesondere kann das Schichtoxid Dopingmetalle enthalten, beispielsweise Magnesium, Aluminium, Wolfram, Chrom, Titan oder Kombinationen davon.

10 In einer Variante ist das erste Kathodenaktivmaterial ein geschichtetes Übergangsmetall-Oxid mit α - NaCrO_2 -Struktur. Solche Kathodenaktivmaterialien werden beispielsweise in der EP 0 017 400 A1 offenbart.

Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Verbindungen sind auch unter der Abkürzung NMC bekannt, vereinzelt auch alternativ unter der technischen Abkürzung NCM.
15 NMC-basierte Kathodenaktivmaterialien werden insbesondere in Lithiumionen-Batterien für Fahrzeuge eingesetzt. NMC als Kathodenaktivmaterial weist eine vorteilhafte Kombination wünschenswerter Eigenschaften auf, beispielsweise eine hohe spezifische Kapazität, einen reduzierten Cobalt-Anteil, eine hohe Hochstromfähigkeit und eine hohe intrinsische Sicherheit, was sich beispielsweise
20 in einer ausreichenden Stabilität bei einer Überladung zeigt.

NMC können mit der allgemeinen Formeleinheit $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z = 1$ beschrieben werden, wobei α die Angabe des stöchiometrischen Anteils an Lithium bezeichnet und üblicherweise zwischen 0,8 und 1,15 liegt. Bestimmte Stöchiometrien werden in der Literatur als Zahlentripel angegeben, beispielsweise
25 NMC 811, NMC 622, NMC 532 und NMC 111. Das Zahlentripel gibt jeweils den relativen Gehalt Nickel:Mangan:Cobalt an. Mit anderen Worten ist beispielsweise NMC 811 ein Kathodenaktivmaterial, mit der allgemeinen Formeleinheit $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, also mit $\alpha = 1$. Weiterhin können auch die sogenannten lithium- und manganreichen NMCs mit der allgemeinen Formeleinheit $\text{Li}_{1+\varepsilon}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)_{1-\varepsilon}\text{O}_2$
30 verwendet werden, wobei ε insbesondere zwischen 0,1 und 0,6, bevorzugt zwischen 0,2 und 0,4 liegt. Diese lithiumreichen Schichtoxide sind auch als Overlithiated (Layered) Oxides (OLO) bekannt.

Erfindungsgemäß können alle üblichen NMC als erstes Kathodenaktivmaterial eingesetzt werden.

Alternativ können auch Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Verbindungen als erstes Kathodenaktivmaterial verwendet werden, die unter der Abkürzung NCA
5 bekannt sind und über die allgemeine Formeleinheit $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z = 1$ beschrieben werden können, wobei α die Angabe des stöchiometrischen Anteils an Lithium bezeichnet und üblicherweise zwischen 0,80 und 1,15 liegt.

Alternativ können auch Lithium-Cobalt-Verbindungen oder Lithium-Nickel-Cobalt-Verbindungen als erstes Kathodenaktivmaterial verwendet werden, die
10 unter der Abkürzung LCO beziehungsweise LNCO bekannt sind und über die allgemeine Formeleinheit $\text{Li}_\alpha\text{CoO}_2$ beziehungsweise $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ mit $x+y = 1$ beschrieben werden können, wobei α die Angabe des stöchiometrischen Anteils an Lithium bezeichnet und üblicherweise zwischen 0,80 und 1,15 liegt.

Im ersten Kathodenaktivmaterial des erfindungsgemäßen Komposit-
15 Kathodenaktivmaterials ist a insbesondere mindestens gleich 1, wobei a den Lithiierungsgrad des ersten Kathodenaktivmaterials angibt. Entsprechend ist das erste Kathodenaktivmaterial insbesondere vollständig lithiiert.

In einer weiteren Ausführungsform ist das erste Kathodenaktivmaterial ein Schichtoxid, eine Verbindung mit Olivinstruktur und/oder eine Verbindung mit
20 Spinellstruktur, und das zweite Kathodenaktivmaterial ist eine Verbindung mit Spinellstruktur. Bevorzugt ist das erste Kathodenaktivmaterial ein Schichtoxid, und das zweite Kathodenaktivmaterial ist eine Verbindung mit Spinellstruktur.

Insbesondere umfasst das zweite Kathodenaktivmaterial und wahlweise das erste Kathodenaktivmaterial eine Verbindung mit Spinellstruktur basierend auf
25 Mangan, insbesondere basierend auf $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$. Auch können nicht-stöchiometrische Spinelle verwendet werden, in denen Lithium in der Kristallstruktur auch auf den Manganplätzen lokalisiert ist. Darüber hinaus kommen auch Nickel-Manganspinelle in Frage, die ein höheres Potential gegen Lithium besitzen, beispielsweise $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 1$.

30 Derartige Spinellverbindungen weisen eine schnelle und reversible Kinetik zur Einlagerung von Lithiumionen auf, wodurch eine höhere Strombelastbarkeit und ein besseres Tieftemperaturverhalten der Lithiumionen-Batterie resultiert. Darüber

hinaus sind Verbindungen mit Spinellstruktur sehr stabil, wodurch sich die Eigensicherheit der Lithiumionen-Batterie weiter erhöht.

Bevorzugt enthält die Spinellverbindung im delithiierten Zustand ausschließlich Mangan und keine weiteren toxischen und/oder nicht beliebig verfügbaren Metalle, wie es insbesondere für Schichtoxide der Fall sein kann. Das erste und/oder zweite Kathodenaktivmaterial weist somit eine höhere mechanische und thermische Belastbarkeit auf. Gleiches gilt für die Lithiumionen-Batterie, die das Komposit-Kathodenaktivmaterial enthält.

λ - Mn_2O_4 kann durch Delithiierung von $LiMn_2O_4$ erhalten werden, wobei die Spinellstruktur des $LiMn_2O_4$ erhalten bleibt. Die Kristallstruktur von λ - Mn_2O_4 entspricht daher der Raumgruppe Nummer 227 (Fd3m).

λ - Mn_2O_4 ist kommerziell verfügbar und im Vergleich zu NMC wesentlich kostengünstiger, weit weniger toxisch und beliebig verfügbar. Zudem ist λ - Mn_2O_4 mit gängigen Elektrodenbindern, Elektrolytzusammensetzungen sowie Leitfähigkeitsadditiven, beispielsweise Leitruß, sowie mit den gängigen Herstellungsprozessen von Kathodenaktivmaterialien vollständig kompatibel, beispielsweise Misch-, Beschichtungs-, Kalandrierungs-, Stanz-, Schneide-, Wickel-, Stapel- und Laminationsprozessen.

Die Spinellverbindung kann auch ein Spinell mit Cobalt und/oder Nickel umfassen, beispielsweise den Hochvoltspinell $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$.

Die Spinellverbindung kann in einer Partikelgröße im Bereich 1 bis 35 μm eingesetzt werden, bevorzugt von 4 bis 20 μm . Derartige Partikelgrößen eignen sich optimal, um die Spinellverbindung mit weiteren Partikeln des ersten und/oder zweiten Kathodenaktivmaterials, insbesondere mit NMC, zu blenden. Dadurch kann eine homogene und hoch verdichtete Komposit-Kathoden-Elektrode erhalten werden.

Das zweite Kathodenaktivmaterial mit Spinellstruktur weist insbesondere einen Lithiierungsgrad b im Bereich 0 bis 0,9 auf, bevorzugt im Bereich 0 bis 0,5. Beispielsweise kann die Spinellverbindung des zweiten Kathodenaktivmaterials mit der allgemeinen Formeleinheit $Li_bMn_2O_4$ beschrieben werden.

Das erste Kathodenaktivmaterial kann eine Verbindung mit Olivinstruktur basierend auf Eisen, basierend auf Eisen und Mangan oder basierend auf Cobalt und/oder Nickel sein.

Insbesondere ist die Verbindung mit Olivinstruktur Eisen-Phosphat, Eisen-
5 Mangan-Phosphat, Eisen-Cobalt-Phosphat, Eisen-Mangan-Cobalt-Phosphat, Mangan-Cobalt-Phosphat, Cobalt-Phosphat, Nickel-Phosphat, Cobalt-Nickel-Phosphat, Eisen-Nickel-Phosphat, Eisen-Mangan-Nickel-Phosphat, Mangan-Nickel-Phosphat, Nickel-Phosphat oder Kombinationen davon. Die Verbindung mit Olivinstruktur kann auch jede der genannten Substanzen in Verbindung mit Lithium
10 sein, beispielsweise Lithium-Eisen-Phosphat.

Die Differenz zwischen dem Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials und dem Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials kann mindestens 0,1 betragen, bevorzugt mindestens 0,5.

Der Gewichtsanteil des zweiten Kathodenaktivmaterials ist bevorzugt niedriger
15 als der Gewichtsanteil des ersten Kathodenaktivmaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des Komposit-Kathodenaktivmaterials.

Grundsätzlich kann das Verhältnis der Gewichtsanteile vom ersten und zweiten Kathodenaktivmaterial jedoch beliebig gewählt werden.

Bevorzugt liegt das zweite Kathodenaktivmaterial in einem Anteil von 1 bis
20 50 Gew.-% vor, besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten und zweiten Kathodenaktivmaterials.

Das zweite Kathodenaktivmaterial kann vor allem danach ausgewählt werden, dass dieses eine ausreichend schnelle Kinetik der Lithium-Interkalation ermöglicht. Eine schnelle Kinetik geht jedoch üblicherweise mit einer geringeren spezifischen
25 Energie des zweiten Kathodenaktivmaterials einher. Durch die Verwendung eines geringeren Gewichtsanteils des zweiten Kathodenaktivmaterials wird eine ausreichende verbesserte Kinetik erreicht, ohne dass die insgesamt erzielbare spezifische Energie durch das Komposit-Kathodenaktivmaterial übermäßig abgesenkt würde.

30 Das Anodenaktivmaterial kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus kohlenstoffhaltigen Materialien, Silizium, Silizium-Suboxid, Siliziumlegierungen,

Aluminiumlegierungen, Indium, Indiumlegierungen, Zinn, Zinnlegierungen, Cobaltlegierungen und Mischungen davon. Bevorzugt ist das Anodenaktivmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus synthetischem Graphit, Naturgraphit, Graphen, Mesokohlenstoff, dotiertem Kohlenstoff, Hardcarbon, Softcarbon, 5 Fulleren, Silizium-Kohlenstoff-Komposit, Silizium, oberflächenbeschichteten Silizium, Silizium-Suboxid, Siliziumlegierungen, Lithium, Aluminiumlegierungen, Indium, Zinnlegierungen, Cobaltlegierungen und Mischungen davon.

Grundsätzlich eignen sich alle aus dem Stand der Technik bekannten Anodenaktivmaterialien, beispielsweise auch Niobpentoxid, Titandioxid, Titanate 10 wie Lithium-Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Zinndioxid, Lithium, Lithiumlegierungen und/oder Mischungen davon.

Enthält das Anodenaktivmaterial bereits Lithium, welches nicht an der Zyklisierung teilnimmt, also kein aktives Lithium ist, so wird dieser Anteil an Lithium erfindungsgemäß nicht als Bestandteil der Vorlithiierung angesehen. Mit anderen 15 Worten hat dieser Anteil an Lithium keinen Einfluss auf den Lithiierungsgrad b des zweiten Aktivmaterials.

Zusätzlich zum Anodenaktivmaterial kann die Anode weitere Komponenten und Zusätze aufweisen, wie beispielsweise einen Träger, ein Bindemittel und/oder einen elektrischen Leitfähigkeitsverbesserer. Als weitere Komponenten und 20 Zusätze können alle üblichen im Stand der Technik bekannten Verbindungen und Materialien eingesetzt werden.

In einer Variante ist das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie soweit vorlithiiert, dass die zusammengebaute Lithiumionen-Batterie vor dem ersten Entlade- und/oder 25 Ladevorgang einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 1 bis 30 % hat, bevorzugt von 3 bis 25 %, besonders bevorzugt von 5 bis 20 %.

Der SoC gibt die noch verfügbare Kapazität der Lithiumionen-Batterie im Verhältnis zur maximalen Kapazität der Lithiumionen-Batterie an und kann auf einfache Weise beispielsweise über die Spannung und/oder den Stromfluss der 30 Lithiumionen-Batterie bestimmt werden.

Die Menge an Lithium, die für die Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials eingesetzt werden muss, um einen bestimmten SoC vor dem ersten Entlade-

und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie zu erreichen, ist abhängig davon, ob bereits eine SEI auf dem Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie ausgebildet wird. Ist dies der Fall, so muss das Anodenaktivmaterial so stark vorlithiiert sein, dass das zugesetzte
5 Lithium sowohl für die Ausbildung der SEI als auch zum Erreichen der entsprechenden Kapazität ausreicht. Die für die Ausbildung der SEI benötigte Menge an Lithium kann anhand der verwendeten Anodenaktivmaterialien abgeschätzt werden.

Der SoC der Lithiumionen-Batterie vor dem ersten Entlade- und/oder
10 Ladevorgang ist jedoch nicht nur von der Vorlithiierung des Anodenaktivmaterials abhängig, sondern auch von der Delithiierung des Komposit-Kathodenaktivmaterials. Mindestens kann das Anodenaktivmaterial soweit vorlithiiert sein, dass das im Komposit-Kathodenaktivmaterial fehlende Lithium ausgeglichen wird. Insbesondere kann das Anodenaktivmaterial auch soweit vorlithiiert sein, dass ein
15 Lithiumüberschuss in der Lithiumionen-Batterie resultiert, gleichzeitig jedoch ein SoC vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie in den zuvor genannten Bereichen vorhanden ist.

Zwischen der Kathode und der Anode weist die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie einen Separator auf, der die beiden Elektroden voneinander
20 trennt. Der Separator ist für Lithiumionen durchlässig, aber für Elektronen ein Nichtleiter.

Als Separatoren können Polymere eingesetzt werden, insbesondere ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, insbesondere Polyethylenterephthalat, Polyolefinen, insbesondere Polyethylen und/oder
25 Polypropylen, Polyacrylnitrilen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinyliden-Hexafluorpropylen, Polyetherimid, Polyimid, Aramid, Polyether, Polyetherketon oder Mischungen davon. Der Separator kann optional zusätzlich mit keramischem Material beschichtet sein, beispielsweise mit Al_2O_3 .

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

Das Lösungsmittel ist vorzugsweise inert. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise organische Lösungsmittel wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Fluorethylencarbonat (FEC), Sulfolane, 2-Methyltetrahydrofuran, Acetonitril und
5 1,3-Dioxolan.

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

Als beispielhafte ionische Flüssigkeiten seien genannt: N-Methyl-N-propyl-piperidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, N-Methyl-N-butyl-pyrrolidinium-bis(tri-
15 fluormethyl-sulfonyl)imid, N-Butyl-N-trimethyl-ammonium-bis(trifluormethyl-sulfonyl)imid, Triethylsulfonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid und N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid.

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

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

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

Die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie kann insbesondere in einem Kraftfahrzeug oder einem tragbaren Gerät vorgesehen sein. Das tragbare Gerät kann insbesondere ein Smartphone, ein Elektrowerkzeug bzw. Powertool, ein Tablet oder ein Wearable sein.

30 Die Aufgabe der Erfindung wird des Weiteren gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Lithiumionen-Batterie, umfassend folgende Schritte: Zunächst

wird ein Komposit-Kathodenaktivmaterial durch Vermischen mindestens eines ersten Kathodenaktivmaterials und eines zweiten Kathodenaktivmaterials bereitgestellt, wobei das zweite Kathodenaktivmaterial eine Verbindung mit Spinellstruktur ist. Das erste Kathodenaktivmaterial weist einen Lithiierungsgrad a und das zweite Kathodenaktivmaterial einen Lithiierungsgrad b auf. Der Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials ist geringer als der Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials. Anschließend wird das Komposit-Kathodenaktivmaterial in einer Kathode und das Anodenaktivmaterial in einer Anode verbaut und eine Lithiumionen-Batterie unter Verwendung der Kathode und der Anode hergestellt. Das Anodenaktivmaterial wird vor oder nach Verbauen des Anodenaktivmaterials in einer Anode vorlithiiert.

Die einzelnen Bestandteile der Lithiumionen-Batterie sind insbesondere aus den zuvor beschriebenen Materialien gefertigt.

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

Das Vorlithiiere des Anodenaktivmaterials kann insbesondere durch die im Stand der Technik bekannten Techniken zur Herstellung von Lithium-Interkalationsverbindungen beziehungsweise Legierungen erfolgen.

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

In einer Variante kann das Vorlithiiere des Anodenaktivmaterials durch Vermengen des Anodenaktivmaterials mit einem Lithium-Präkursor und anschließender Umsetzung des Lithium-Präkursors zu Lithium erfolgen.

In einer weiteren Variante kann das Vorlithiiere des Anodenaktivmaterials durch Einpressen von Lithium in das Anodenaktivmaterial und/oder die Anode erfolgen.

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

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

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

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

Tabelle 1: Verwendete Substanzen und Materialien.

	Beschreibung	Hersteller
NMC 811	LiNi _{0,8} Mn _{0,1} Co _{0,1} O ₂ Kathodenaktivmaterial (vollständig lithiiert)	BASF
λ-Mn ₂ O ₄	Kathodenaktivmaterial (vollständig delithiiert)	Laborherstellung BMW Group
PVdF	Polyvinylidenfluorid, Bindemittel	Solvay
NMP (electronic grade)	N-Methyl-2-Pyrrolidon Träger-Lösungsmittel	BASF
Aluminium-Trägerfolie	Trägerfolie für Kathode	HYDRO Aluminium
Naturgraphit	Anodenaktivmaterial	Kropfmühl

SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk, Bindemittel	JSR Micro
CMC	Carboxymethylcellulose, Bindemittel	Nippon Paper Chemical
Super C65 (Leitruß)	Leitadditiv	Imerys
Kupfer-Trägerfolie	Trägerfolie für Anode	Circuit-Foil (Luxemburg)
Lithium	Vorlithierungsmittel	FMC (USA)
Celgard Separator 2500	Separator (25 µm) aus Polypropylen (PP)	Fa. Celgard (USA)
Flüssig-Elektrolyt, umfassend eine Lösung von LiPF ₆ in organischen Carbonaten (z.B. Ethylencarbonat (EC), Diethylencarbonat (DEC))	Flüssig-Elektrolyt mit Lithium-Leitsalz	BASF
Aluminiumverbundfolie	Verpackungsfolie für die Zelle	Fa. Showa (Japan)

Beispiel 1 (Referenzbeispiel)

Ein Gemenge aus 94 Gew.-% NMC 811, 3 Gew.-% PVdF, und 3 Gew.-% Leitruß wird in NMP bei 20 °C mit einem Dissolver-Mischer mit hoher Scherung suspendiert. Man erhält eine homogene Beschichtungsmasse, die auf eine auf
5 15 µm gewalzte Aluminium-Träger-Folie ausgerakelt wird. Nach Abziehen des NMP erhält man einen zusammengesetzten Kathodenfilm mit einem Flächengewicht von 22,0 mg/cm².

Analog wird eine Anoden-Beschichtungsmasse mit einer Zusammensetzung
10 von 94 Gew.-% Naturgraphit, 2 Gew.-% SBR, 2 Gew.-% CMC und 2 Gew.-% Super C65 hergestellt und auf einer 10 µm Walz-Kupfer-Träger-Folie

aufgebracht. Der so hergestellte Anodenfilm hat ein Flächengewicht von 12,2 mg/cm².

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

10 Die Zelle wird erstmalig bis 4,2 V geladen (C/10) und anschließend mit C/10 bis 2,8 V entladen.

Die Kapazität der ersten Ladung beträgt 111 mAh und die Kapazität der ersten Entladung beträgt 100 mAh. Daraus resultiert ein Formationsverlust von ca. 10% für die komplette Zelle. Dies entspricht einem erwarteten Formationsverlust von
15 ca. 10 % bei Verwendung von Naturgraphit als Anodenaktivmaterial.

Beispiel 2 (Erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie)

Ein Gemenge aus 76,5 Gew.-% NMC 811, 17,5 Gew.-% λ-Mn₂O₄, 3 Gew.-% PVdF, und 3 Gew.-% Leitruß wird in NMP bei 20 °C mit einer Mischvorrichtung mit hoher Scherung suspendiert. Man erhält eine homogene
20 Beschichtungsmasse, die auf einer auf 15 µm gewalzten Aluminium-Kollektor-Träger-Folie ausgerakelt wird. Nach Abziehen des NMP erhält man einen Kathodenfilm mit einem Flächengewicht von 22,4 mg/cm².

Das eingesetzte erste Kathodenaktivmaterial NMC 811 weist einen Lithiierungsgrad a von 1 und das eingesetzte zweite Kathodenaktivmaterial
25 λ-Mn₂O₄ einen Lithiierungsgrad b von 0 auf.

Analog wird eine Anoden-Beschichtungsmasse mit einer Zusammensetzung von 94 Gew.-% Naturgraphit, 2 Gew.-% SBR, 2 Gew.-% CMC und 2 Gew.-% Super C65 hergestellt und auf einer 10 µm Walz-Kupfer-Träger-Folie aufgebracht. Der so hergestellte Anodenfilm hat ein Flächengewicht von
30 12,2 mg/cm².

Dieser Anodenfilm wird vor Zellausbau mit 19 mAh Lithium vorlithiiert. Etwa 11 mAh Lithium davon bauen eine SEI-Schutzschicht auf, und etwa 8 mAh Lithium werden in das Graphit interkaliert. Dadurch hat der Naturgraphit eine Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,08}\text{C}_6$, weist also einen Lithiierungsgrad γ von 0,08 auf.

5 20 mAh Lithium entsprechen 0,75 mmol bzw. 5,2 mg Lithium.

Die Kathode mit dem Kathodenfilm wird unter Verwendung einer Anode mit dem Anodenfilm, eines Separators (25 μm) und eines Elektrolyten einer 1 M Lösung von LiPF_6 in EC/DMC (3:7 w/w) zu einer elektrochemischen Zelle mit 25 cm^2 Elektrodenfläche verbaut, die in Aluminiumverbundfolie (Dicke: 0,12 mm) 10 verpackt und versiegelt wird. Es resultiert eine Pouch-Zelle mit äußeren Abmessungen von etwa 0,5 mm x 6,4 mm x 4,3 mm.

Nach Dosierung des Elektrolyten und finaler Versiegelung der erfindungsgemäßen Zelle hat diese eine offene Spannung von ca. 3 bis 3,5 V, die aus der Potentialdifferenz der teils delithiierten Kathode und der vorlithiierten 15 Anode resultiert. Die Nennkapazität der Lithiumionen-Batterie beträgt 100 mAh, sodass die Lithiumionen-Batterie direkt nach der Herstellung einen State-of-charge (SoC) von 8% hat.

Die Zelle wird erstmalig bis 4,2 V geladen (C/10) und anschließend mit C/10 bis 2,8 V entladen. Da die Zelle nach Assemblierung und Aktivierung mit 20 Flüssigelektrolyt bereits einen SoC von 8% besitzt, wird bei der weiteren Formierung mit C/10 eine Ladung von 92 mAh beobachtet, während die erste C/10 Entladung bei 100 mAh liegt.

Die erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie weist entsprechend eine gleich hohe Kapazität wie das Referenzbeispiel auf.

25 Vergleich der Beispiele

Die Verwendung des Komposit-Kathodenaktivmaterials umfassend NMC 811 und $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ (Beispiel 2) in der Kathode der Lithiumionen-Batterie reduziert den Einsatz von kostenintensivem NMC 811 gegenüber dem Referenzbeispiel. Es hat sich gezeigt, dass in der erfindungsgemäßen Zelle 20,8 % weniger 30 kostenintensives NMC 811 verwendet wird, welches stattdessen durch den Einsatz von $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ substituiert werden kann.

Die Zunahme des Flächengewichts des Kathodenfilms in Beispiel 2 im Vergleich zum Referenzbeispiel ($22,4 \text{ mg/cm}^2$ statt $22,0 \text{ mg/cm}^2$) entsteht durch eine andere Kathodenzusammensetzung mit $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$, um die gleiche reversible Flächen-Kapazität der Lithiumionen-Batterie während des ersten Entladevorgangs
5 erreichen zu können. Die entsprechende Zunahme des Gesamtgewichts des Komposit-Kathodenaktivmaterials erfolgt lediglich durch das kostengünstige und nicht toxische $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$.

Die erfindungsgemäßen Lithiumionen-Batterien sind nicht auf Graphit als Anodenaktivmaterial limitiert, es können mit Vorteil auch auf Silizium basierte
10 Anodenaktivmaterialien oder andere im Stand der Technik bekannte Anodenaktivmaterialien genutzt werden.

Da zur Herstellung der Lithiumionen-Batterie eine Anode mit vorlithiiertem Anodenaktivmaterial und teils delithiiertem Komposit-Kathodenaktivmaterial verwendet wird, kann die Lithiumionen-Batterie unmittelbar nach dem Schritt des
15 Herstellens, vor einem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang, bereits einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 1 bis 30 % aufweisen.

Patentansprüche

1. Lithiumionen-Batterie mit einer Kathode, die ein Komposit-Kathodenaktivmaterial umfasst, und einer Anode, die ein Anodenaktivmaterial umfasst,

5 wobei das Komposit-Kathodenaktivmaterial mindestens ein erstes und ein zweites Kathodenaktivmaterial umfasst,

wobei das zweite Kathodenaktivmaterial eine Verbindung mit Spinellstruktur ist,

10 wobei das erste Kathodenaktivmaterial einen Lithiierungsgrad a und das zweite Kathodenaktivmaterial einen Lithiierungsgrad b aufweist,

wobei vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie der Lithiierungsgrad b des zweiten Kathodenaktivmaterials niedriger ist als der Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials, und

15 wobei das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie vorlithiiert ist.

2. Lithiumionen-Batterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Kathodenaktivmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Schichtoxiden, einschließlich Over-lithiated-Oxides (OLO), Verbindungen mit Olivinstruktur, Verbindungen mit Spinellstruktur und Kombinationen davon.

20 3. Lithiumionen-Batterie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen dem Lithiierungsgrad des ersten Kathodenaktivmaterials und dem Lithiierungsgrad des zweiten Kathodenaktivmaterials 0,1 oder mehr beträgt, bevorzugt 0,5 oder mehr.

25 4. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtoxid Nickel und Cobalt enthält, und insbesondere eine Nickel-Cobalt-Mangan-Verbindung oder eine Nickel-Cobalt-Aluminium-Verbindung ist.

5. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit Spinellstruktur im ersten

und/oder zweiten Kathodenaktivmaterial eine Verbindung basierend auf Mangan umfasst, insbesondere basierend auf λ - Mn_2O_4 .

6. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des zweiten
5 Kathodenaktivmaterials niedriger ist als der Gewichtsanteil des ersten Kathodenaktivmaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des Komposit-Kathodenaktivmaterials.

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

8. Lithiumionen-Batterie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenaktivmaterial vor dem ersten Entlade-
20 und/oder Ladevorgang der Lithiumionen-Batterie soweit vorlithiiert ist, dass die Lithiumionen-Batterie vor dem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 1 bis 30 % hat, bevorzugt von 3 bis 25 %, besonders bevorzugt von 5 bis 20 %.

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

- Bereitstellen eines Komposit-Kathodenaktivmaterials durch Vermischen eines ersten Kathodenaktivmaterials und eines zweiten Kathodenaktivmaterials, wobei das zweite Kathodenaktivmaterial eine Verbindung mit Spinellstruktur ist, wobei das erste Kathodenaktivmaterial
30 einen Lithiierungsgrad a und das zweite Kathodenaktivmaterial einen Lithiierungsgrad b aufweist, und wobei der Lithiierungsgrad b des zweiten

Kathodenaktivmaterials geringer ist als der Lithiierungsgrad a des ersten Kathodenaktivmaterials;

- Bereitstellen eines Anodenaktivmaterials;
- Verbauen des Komposit-Kathodenaktivmaterials in einer Kathode und des Anodenaktivmaterials in einer Anode; und
- Herstellen einer Lithiumionen-Batterie unter Verwendung der Kathode und der Anode;

wobei das Anodenaktivmaterial vor oder nach dem Verbauen des Anodenaktivmaterials in der Anode vorlithiiert wird.

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

15 11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithiumionen-Batterie unmittelbar nach dem Schritt des Herstellens, vor einem ersten Entlade- und/oder Ladevorgang, einen State-of-Charge (SoC) im Bereich von 1 bis 30 % aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/081471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/133</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/02</i> (2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	XIAONA LI ET AL. "The design of a high-energy Li-ion battery using germanium-based anode and LiCoO ₂ cathode" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES</i> , CH, Vol. 293, 12 June 2015 (2015-06-12), pages 868-875 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.031 ISSN: 0378-7753, XP055770091	1-3, 5-11
A	abstract figure 4a Paragraphs 1-3 and 5 of the "Introduction" last twelve lines; page 869, right-hand column page 872, left-hand column, lines 10-25 "Conclusions"	4
Y	US 2018198120 A1 (KUBOTA MASAOKI [JP] ET AL) 12 July 2018 (2018-07-12)	1-3, 5-11
A	paragraphs [0012], [0115]	4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 03 February 2021		Date of mailing of the international search report 11 February 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gregori, Giuliano Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/081471

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Z. MAO ET AL. "Calendar Aging and Gas Generation in Commercial Graphite/NMC-LMO Lithium-Ion Pouch Cell" <i>JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY</i> , Vol. 164, No. 14, 11 November 2017 (2017-11-11), pages A3469-A3483 DOI: 10.1149/2.0241714jes ISSN: 0013-4651, XP055772080 the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/081471

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2018198120 A1	12 July 2018	CN 107851834 A	27 March 2018
		JP 6163613 B2	12 July 2017
		JP WO2017002444 A1	06 July 2017
		KR 20180036715 A	09 April 2018
		US 2018198120 A1	12 July 2018
		WO 2017002444 A1	05 January 2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/081471

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/04 H01M4/131 H01M4/36 H01M4/525 H01M10/0525 H01M4/133 H01M4/134 ADD. H01M4/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	XIAONA LI ET AL: "The design of a high-energy Li-ion battery using germanium-based anode and LiCoO ₂ cathode", JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 293, 12. Juni 2015 (2015-06-12), Seiten 868-875, XP055770091, CH ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.031	1-3,5-11
A	Zusammenfassung Abbildung 4a Absätze 1-3 und 5 der "Introduction" letzte zwölf Zeilen; Seite 869, rechte Spalte Seite 872, linke Spalte, Zeilen 10-25 "Conclusions" ----- -/--	4
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Februar 2021		11/02/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gregori, Giuliano

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2018/198120 A1 (KUBOTA MASAOKI [JP] ET AL) 12. Juli 2018 (2018-07-12)	1-3,5-11
A	Absätze [0012], [0115] -----	4
A	Z. MAO ET AL: "Calendar Aging and Gas Generation in Commercial Graphite/NMC-LMO Lithium-Ion Pouch Cell", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 164, Nr. 14, 11. November 2017 (2017-11-11), Seiten A3469-A3483, XP55772080, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.0241714jes das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/081471

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2018198120 A1	12-07-2018	CN 107851834 A	27-03-2018
		JP 6163613 B2	12-07-2017
		JP W02017002444 A1	06-07-2017
		KR 20180036715 A	09-04-2018
		US 2018198120 A1	12-07-2018
		WO 2017002444 A1	05-01-2017
