



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 675 T2 2005.10.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 384 239 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **H01G 9/058**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 675.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR02/01512**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 730 380.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/091407**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **14.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(30) Unionspriorität:

**0106000 04.05.2001 FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**CNAM-Conservatoire National des Arts et Métiers,  
Paris, FR**

(72) Erfinder:

**TABERBA, Pierre-Louis, F-78490  
Montfort-l'Amaury, FR; SIMON, Patrice, F-65370  
Anla, FR; SARRAZIN, Christian, F-91370 Verrières  
Le Buisson, FR; FAUVARQUE, Jean-François,  
F-75006 Paris, FR**

(74) Vertreter:

**Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON STROMKOLLEKTOREN FÜR ELEKTROCHEMISCHE GENERATOREN IN EINEM ORGANISCHEN MEDIUM**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft elektrochemische Generatoren der Art, welche mindestens zwei Elektroden, die aus einem Stromkollektor und einer Schicht aus aktivem Material bestehen, einen ionenleitenden Separator und einen Elektrolyten umfasst, der aus einem Lösungsmittel und einem Salz besteht.

**[0002]** Unter derartigen Generatoren kennt man die Superkondensatoren mit elektrochemischer Doppelschicht, die auf der Grundlage von elektrostatischen Gesetzen funktionieren, woher ihr Name Superkondensatoren herrührt, und die als Sekundärelemente verwendet werden.

**[0003]** In derartigen Generatoren kann der Potentialunterschied an den Anschlüssen durch die Korrosion des Kollektors mit positivem Strom oder auch durch die Oxidation und/oder die Reduktion des Elektrolyten beschränkt werden.

**[0004]** Man wünscht in diesen Generatoren und insbesondere in den Superkondensatoren, den elektrischen Widerstand der Anordnung Stromkollektor/aktives Material zu beschränken und das Verhalten gegenüber der Korrosion und der Passivierung der Anordnung Kollektor/aktive Masse zu verbessern.

**[0005]** Beispielsweise ist in dem Fall, in dem der Kollektor aus Aluminium ist, dieser natürlich durch eine Passivierungsschicht geschützt, die aus hydratisiertem Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist. Aber diese Passivierungsschicht hat aufgrund ihrer ionisch und elektronisch isolierenden Eigenschaften zur Folge, dass der Widerstand der Grenzfläche Aluminium/aktives Material erhöht wird.

**[0006]** Darüber hinaus kann das Aluminium, aus dem der positive Stromkollektor besteht, erleben, dass diese Aluminiumoxidschicht im Verhältnis zu den elektrischen Zyklen, denen der Generator unterworfen wird (bei diesem Generator-Typ Zahl der Zyklen typisch über 10 000), wächst und sich verdichtet. Das Aluminium kann sogar bei gewissen Elektrolyten seinen passiven Charakter verlieren, was dann zu seiner beschleunigten Auflösung führt.

**[0007]** Die gleichen Probleme treten mit anderen Kollektormaterialien, beispielsweise mit Titan auf.

**[0008]** Um am besten die Korrosions- und Passivierungsprobleme zu verringern, hat man in der US 4 562 511 vorgeschlagen, den Aluminiumkollektor mit einem Anstrich zu bedecken, der mit leitenden Teilchen gefüllt ist. Jedoch zeigt dieser Anstrich die Tendenz, den Widerstand zu erhöhen.

**[0009]** Im US-Patent 5 949 637, das am 30. März 1998 eingereicht und am 7. September 1999 veröf-

fentlicht wurde, wird eine Technik der Herstellung von Kollektorträgern aus Aluminium in Folienform beschrieben, wobei die Technik in einem mehrfachen Durchbohren der Folie senkrecht zu dieser besteht, um den Kontaktwiderstand aktives Material/Aluminiumfolie zu verringern. Diese Technik bereitet Probleme der Stabilität des Kontakts während Kreisläufen mit langer Dauer.

**[0010]** Das Patent WO 9924995 beschreibt einen Kondensator mit Doppelschicht, der einen Überzug auf der Basis eines extrinsisch leitenden Polymers umfasst, das aus einem Melaminharz und einem leitfähigen Füllstoff zusammengesetzt ist und zwischen dem Stromkollektor und der Elektrode angeordnet ist.

**[0011]** Im US-Patent 6 191 935, das am 16. Oktober 1998 eingereicht und am 20. Februar 2001 veröffentlicht wurde, wird eine Technik zur Herstellung eines Stromkollektors aus Aluminium beschrieben, indem man mittels Kompression harte, granuläre Kohlenstoffpulver eindringen lässt, um die auf seiner Oberfläche vorliegende elektronisch isolierende Aluminiumoxidschicht zu durchdringen. Auch hier tritt das Risiko auf, dass die Stabilität des Kontakts aktives Material/Kollektor während langer Kreisläufe gefährdet wird.

**[0012]** Im US-Patent 6 094 788, das am 19. Januar 1999 eingereicht und am 1. August 2000 veröffentlicht wurde, wird eine Technik zur Herstellung eines Stromkollektors aus Kohlenstoffgewebe beschrieben, welches einen Aluminiumkollektor umgibt. Jedoch erfordert diese Anordnung eine bereits depassivierte Aluminiumfolie, um den Kontaktwiderstand aktives Material/Kollektor zu verringern. Nichts wird bezüglich einer vorexistierenden Aluminiumoxidschicht gemacht, die relativ dick sein kann und einen erhöhten Kontaktwiderstand aufweist.

**[0013]** In der Patentanmeldung JP 111 624 470, die am 25. November 1997 eingereicht und am 18. Juni 1999 veröffentlicht wurde, wird eine Technik zur Herstellung eines Stromkollektors aus Aluminiumfolie durch Verdampfen von Aluminiumoxiddkörnern auf der Oberfläche dieser Folie beschrieben, um die Oberflächenrauheit zu erhöhen und eine bessere Haftung des aktiven Materials auf der Aluminiumfolie zu verleihen. Dieses Verfahren zielt darauf ab, den Kontaktwiderstand Aluminiumfolie/aktives Material zu verringern, wobei das Verfahren, wenn es den Kontaktwiderstand zwischen dem aktiven Material und dem Kollektor verringert, eben diesen Kollektor nicht ausreichend vor einer späteren Auflösung oder Passivierung schützt.

**[0014]** In der europäischen Patentanmeldung EP 1 032 064 A1, die am 10. Februar 2000 eingereicht und am 30. August 2000 veröffentlicht wurde, wird eine

Technik zur Herstellung eines Stromkollektors aus Aluminium für einen elektrochemischen Lithium-Generator beschrieben. Dieser Kollektor ist mit einer Schutzschicht verkleidet, die aus mindestens einer Komponente, die aus Oxalaten ausgewählt ist, und mindestens einer Verbindung von mindestens einem Element, das aus Silicium, Chrom und Phosphor ausgewählt ist, besteht. Dieses Verfahren gestattet es, die Korrosion der Kollektoren aus Aluminium während des Auftragens einer Paste aus aktivem Material, die Wasser enthält, auf eben diesen Kollektor zu vermeiden. Bei dieser Technik wird darauf abgezielt, eine Herstellungsphase der Elektroden für Lithium-Akkumulatoren zu verbessern, und man erhält so gut wie keinen Effekt bei den Charakteristika im Betrieb.

**[0015]** Es ist erfindungsgemäß beabsichtigt, den Widerstand an der Grenzfläche aktives Material/Stromkollektor (üblicherweise als Kontaktwiderstand bezeichnet) zu verringern und gleichzeitig den Schutz des Stromkollektors vor Auflösung und Passivierung zu verbessern.

**[0016]** Dieses Ziel wird erfindungsgemäß mit einem Herstellungsverfahren für eine Elektrode des Typs erreicht, welcher insbesondere einen Stromkollektor und ein mit dem Kollektor assoziiertes elektrochemisch aktives Material umfasst, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, der darin besteht, eine Anstrichschicht, die leitende Teilchen einschließt, zwischen dem Kollektor und dem elektrochemisch aktiven Material anzuordnen, wobei das Verfahren nach einem Schritt der Auftragung des Anstrichs den Schritt umfasst, der darin besteht, eine Wärmebehandlung des Anstrichs bei einer Temperatur oberhalb von Umgebung durchzuführen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass der Anstrich ein Epoxid und ein Polyurethan umfasst, wobei der Anteil des Epoxids zwischen 20 und 80 Gew.-% einschließlich beträgt und der Rest im Wesentlichen aus Polyurethan zusammengesetzt ist.

**[0017]** Andere Merkmale, Ziele und Vorteile der Erfindung werden beim Lesen der detaillierten Beschreibung, die folgt, ersichtlich, welche mit Bezug auf die beigefügten Figuren gegeben wird, in denen:

**[0018]** [Fig. 1](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, die mit Stromkollektoren ohne einen mit leitenden Teilchen gefüllten Anstrich hergestellt ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0019]** [Fig. 2](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, die mit Stromkollektoren ohne Anstrich mit leitenden Teilchen zusammengebaut ist, wie sie im Beispiel 2 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0020]** [Fig. 3](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 3 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0021]** [Fig. 4](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 4 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0022]** [Fig. 5](#) die Entwicklung des Widerstands einer zusammengebauten Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 5 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0023]** [Fig. 6](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 6 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0024]** [Fig. 7](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 7 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0025]** [Fig. 8](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 8 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0026]** [Fig. 9](#) die Entwicklung des Widerstands einer Superkondensator-Zelle, wie sie im Beispiel 9 beschrieben ist, als Funktion der Zahl der Zyklen darstellt.

**[0027]** In den nachstehenden Beispielen überzieht man den Stromkollektor vorzugsweise mit einem kohlenstoffhaltigen Anstrich auf einem gewebten oder nicht-gewebten, vorzugsweise metallischen Substrat, hier aus Aluminium, der Folien-, Gitter-, Platten-Art.

**[0028]** Vor dem Aufbringen des vorgeschlagenen Anstrichs wird der Stromkollektor aus einer Folie, einem Gitter, einer Platte aus Aluminium, gewebt oder nicht-gewebt sowie aufgespannt, in diesen Beispielen häufig einer mechanischen Polierbehandlung unterzogen, gefolgt von einem basischen, dann sauren chemischen Abbeizen oder nicht, welches es gestattet, seine Oberfläche im Hinblick auf das Aufbringen des Überzugs zu präparieren.

**[0029]** Die angeführten chemischen Behandlungen bestehen zunächst in einem Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration zwischen 1 und 7 M, dann in einem Spülen des Kollektors mit ionenausgetauschtem Wasser und schließlich in einem Eintauchen in eine Lösung von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) mit einer Konzentration zwischen 10 und 50 Vol.-% (spezieller 25%) und 80 g/l Kaliumflu-

orid (KF), ebenfalls gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser.

**[0030]** Diese chemischen Behandlungen durch eine alkalische Kaliumhydroxid-Lösung dienen dazu, die Aluminiumoxidschicht zu beseitigen, die auf der Oberfläche des Aluminiums vorliegt.

**[0031]** Zwei Anstricharten werden hier für die Behandlung des zuvor abgebeizten oder nicht-abgebeizten Trägers vorgeschlagen: die erste ist ein Anstrich auf der Basis von Epoxidharz (HIM : DEP 1213), die zweite ein Anstrich auf der Basis von Polyurethanharz (HIM : DEP 1214). Man schlägt in einem vorteilhaften Beispiel vor, diese zwei Harz-Arten in einer Mischung zu verwenden, von der sich erweist, dass sie der Elektrode besonders interessante Eigenschaften verleiht.

**[0032]** Diese zwei Anstriche werden mit kohlenstoffhaltigen (Graphiten, Kohle,...) und/oder metallischen (beispielsweise Aluminiumpulver) Elektronenleitern in Verhältnissen gefüllt, die vorzugsweise von minimal 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise bis 50 Gew.-% gehen. Der Anstrich wird in einer dünnen Schicht durch die „Spray“-Technik, französisch „pulverisation“, beispielsweise Anstreichen mit Spritzpistole, auf das Substrat aus Aluminium aufgetragen.

**[0033]** Wenn die Stromkollektoren behandelt und angestrichen sind, werden sie bei einer Temperatur von mehr als 40°C unter einem dynamischen Vakuum einer Wärmebehandlung unterzogen. Obwohl man ein annehmbares Ergebnis bei Temperaturen leicht oberhalb von Umgebung erhält, stellt man klar überlegene Ergebnisse oberhalb von 40°C fest. Es hat sich erwiesen, dass diese Behandlung insbesondere den elektrischen Widerstand der Grenzfläche Kollektor/aktives Material verringert. Die Wärmebehandlung beseitigt das Lösungsmittel, und die Beseitigung des Lösungsmittels verbessert auch das elektrische Verhalten der Grenzfläche: es erweist sich, dass sie den Wert der Kapazität der Grenzfläche Kollektor/aktives Material im Verlauf der Zyklen stabilisiert. Darüber hinaus stellt man dank der Wärmebehandlung eine bessere Beständigkeit der Grenzfläche gegenüber Passivierung und Auflösung fest.

**[0034]** Die Behandlungstemperatur darf jedoch nicht zu hoch (unterhalb von 200°C) und die Dauer nicht zu groß sein, um das Wachstum der Oxidschicht der Art  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{xH}_2\text{O}$  zu vermeiden.

**[0035]** Der spezifische Widerstand dieser Schicht würde zu erhöhten inneren Widerständen führen, was den Erhalt von höheren spezifischen Leistungen in den mit diesen Elektroden hergestellten Komponenten nicht ermöglichen würde.

**[0036]** Es erweist sich auch, dass eine Behandlung

bei einer Temperatur, die nicht über 200°C liegt, es ermöglicht, eine mechanische Verschlechterung der Anstrichschicht während des Kreislaufs zu vermeiden.

**[0037]** Derartige Kollektoren sind auf klassische Weise für eine Beschichtung mit getrennt hergestellten aktiven Materialien verwendbar. Die Herstellung dieser aktiven Materialien ist insbesondere in der französischen Patentanmeldung Nr. 99/05919, eingereicht am 10. Mai 1999, beschrieben. Das aktive Material wird anschließend vorzugsweise auf die so behandelten Stromkollektoren laminiert. Dieses aktive Material besteht beispielsweise aus einem Aktivkohlepulver mit großer spezifischer Oberfläche, dem ein Bindemittel und gegebenenfalls ein elektronischer Zusatz zugesetzt ist, wie es in der bereits erwähnten Patentanmeldung beschrieben ist, oder aus einem aktivierten Kohlenstoffgewebe mit einer großen spezifischen Oberfläche.

**[0038]** Die so hergestellten Elektroden werden dann vorzugsweise so zusammengebaut, dass sie Elektroden-Bündel bilden, welche in Gehäuse mit variablen Abmessungen und Formen als Funktion der für die Kondensatoren gewünschten Kapazitäten eingeführt werden. Der Elektrolyt besteht typisch aus einem organischen Lösungsmittel oder einer Mischung von organischen Lösungsmitteln, in dem bzw. der ein oder mehrere Salze gelöst sind. Die verwendeten Salze können beispielsweise aus der folgenden Liste ausgewählt sein: Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, Lithiumtetrafluoroborat, Tetraethylammoniummethylsulfonat, Tetraethylammoniumtrifluorsulfonat. Die Lösungsmittel können beispielsweise aus der folgenden Liste ausgewählt sein: Acetonitril, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, rein oder in Mischung verwendet.

**[0039]** Die nachstehenden Beispiele gestatten es nun, die Beschreibung der vorliegenden Erfindung und ihrer Vorteile besser zu erläutern.

**[0040]** In den nachstehenden Beispielen weisen die hergestellten Elektroden eine geometrische Oberfläche von 4 cm<sup>2</sup> auf und sind in Zellen eingebaut, die eine Elektrode für jede Polarität umfassen (Laboraufbau mit zwei Elektroden).

**[0041]** Dieser Aufbau gestattet die Bestimmung der zugänglichen Charakteristika mit Bezug auf die Flächenleistung oder Leitfähigkeit des Kontakts aktives Material/Kollektor und die Stabilität beim Kreislauf oder mit Bezug auf die Verringerung der Auflösung und der Passivierung der Grenzfläche Aluminium/aktives Material während der aufeinander folgenden Ladungs- und Entladungszyklen.

**[0042]** Die Zusammensetzung der verwendeten Paste aus aktivem Material ist in allen nachstehen-

den Beispielen dieselbe, sie ist: 95% PICTACTIF-Aktivkohle der Firma PICA (BET-Oberfläche 2300 m<sup>2</sup>/g) und 5% Bindemittel (PTFE).

**[0043]** Der Elektrolyt ist eine Lösung von einmolarem Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril (1 M NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> in ACN).

**[0044]** Der Kreislauf der Zellen mit 4 cm<sup>2</sup> wird mit konstantem Strom (80 mA/cm<sup>2</sup>) zwischen 0 und 2,3 V durchgeführt.

**[0045]** Zunächst werden zwei Beispiele für Elektroden beschrieben, bei denen der Kollektor mit keinerlei Anstrich überzogen ist. Die erhaltenen Ergebnisse stellen einen Bezug dar, um die Bedeutung der Erfindung zu erläutern, die in den anderen anschließend angegebenen Beispielen für Elektroden dargelegt wird.

**[0046]** Im ersten Beispiel wurden die Superkondensator-Elektroden hergestellt, indem man einen Aluminiumkollektor ohne jegliche Behandlung verwendete. Diese wurde einfach gewaschen und getrocknet. Die Paste aus aktivem Material wurde anschließend auf den Kollektor aufgetragen.

**[0047]** In [Fig. 1](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. In diesem Fall nimmt der Widerstand zu Beginn rasch zu, tritt durch ein Maximum bei 18 Ohm·cm<sup>2</sup>, nimmt anschließend ab, um schließlich auf konstante Weise zu wachsen. Diese großen Schwankungen spiegeln eine Instabilität der Grenzfläche aktives Material/Aluminium wieder, die mit den Phänomenen der Auflösung und Repassivierung des Aluminiums verbunden sind. Diese Art von Stromkollektor ist daher in einem System der Superkondensator-Art mit elektrochemischer Doppelschicht überhaupt nicht zu verwenden.

**[0048]** Die Elektroden wurden hergestellt, indem man einen Aluminium-Kollektor verwendete, der zunächst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren mit einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich mechanisch abgeschliffen wurde, dann chemisch zunächst durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, dann durch Eintauchen in eine Lösung von 25 Vol.-% Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 18 g/l Kaliumfluorid (KF), gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, chemisch abgebeizt wurde. Nach Trocknen an Luft wurde die Paste aus aktivem Material auf diesem Kollektor aufgetragen, um Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0049]** In [Fig. 2](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentime-

ter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. In diesem Fall beträgt der Oberflächenwiderstand der Zelle 12 bis 14 Ohm·cm<sup>2</sup>. Diese reproduzierbar erhaltenen Werte zeigen eine Verbesserung um einem Faktor 2 bezüglich der Charakteristika, die mit den Elektroden des vorstehenden ersten Tests erhalten wurden. Diese Werte sind jedoch immer noch zu hoch, um hohe Werte der spezifischen Leistung erhalten zu können.

**[0050]** In einem dritten Beispiel wurden die Elektroden hergestellt, indem man einen Kollektor aus Aluminium verwendete, der zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren von einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen wurde, dann chemisch zunächst durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, dann durch Eintauchen in eine Lösung von 25 Vol.-% Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 18 g/l Kaliumfluorid (KF), gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, chemisch abgebeizt wurde. Nach dem Trocknen wird der so behandelte Träger mit Hilfe eines Anstrichs auf der Basis von Polyurethan (z.B. HIM DEP 1214) behandelt, welches mit 50 Gew.-% Acetylenruß (ACB) gefüllt ist. Der so hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 100°C eingeführt und 7 Tage lang darin belassen.

**[0051]** Nach dieser Wärmebehandlung wurde die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um die neuen Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0052]** In [Fig. 3](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. In diesem Fall stabilisiert sich der Oberflächenwiderstand der Zelle bei einem Wert von 4 Ohm·cm<sup>2</sup>. Diese ebenfalls reproduzierbar erhaltenen Werte zeigen eine klare Verbesserung (Faktor 3 bezüglich den Charakteristika, die in Beispiel 2 erhalten wurden). Diese Behandlung verbessert also den Kontakt aktives Material/Stromkollektor und schützt das Aluminium vor der Auflösung und Passivierung in dem verwendeten elektrolytischen Medium.

**[0053]** In einem vierten Beispiel wurden die Elektroden hergestellt, indem man einen Kollektor aus Aluminium verwendete, der zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren von einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen wurde, dann chemisch zunächst durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, dann durch Eintauchen in eine Lösung von 25 Vol.-% Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 18 g/l Kaliumfluorid (KF), gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, che-

misch abgebeizt wurde.

**[0054]** Nach Trocknen wird der so behandelte Träger mit Hilfe eines Anstrichs auf der Basis von Polyurethan (z.B. HIM DEP 1214) angestrichen, welches mit 50 Gew.-% Acetylenruß (ACB) gefüllt ist. Der so hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 200°C eingeführt und 7 Tage dort belassen.

**[0055]** Wie im vorangehenden Beispiel wird nach dieser Wärmebehandlung die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um neue Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0056]** In [Fig. 4](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. In diesem Fall stabilisiert sich der Oberflächenwiderstand der Zelle bei einem Wert von 3 Ohm·cm<sup>2</sup>. Diese reproduzierbar erhaltenen Werte zeigen eine leichte Verbesserung bezüglich Beispiel 3.

**[0057]** In einem fünften Beispiel wurden die Elektroden hergestellt, indem man einen Kollektor aus Aluminium verwendete, der zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren von einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen wurde, dann chemisch zunächst durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, dann durch Eintauchen in eine Lösung von 25 Vol.-% Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 18 g/l Kaliumfluorid (KF), gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, chemisch abgebeizt wurde.

**[0058]** Nach Trocknen wird der so behandelte Träger mit Hilfe eines Anstrichs auf der Basis von Epoxid (z.B. HIM DEP 1213) angestrichen, welches mit 50% Acetylenruß (ACB) gefüllt ist. Der so hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 50°C eingeführt und 7 Tage darin belassen.

**[0059]** Wie im vorangehenden Beispiel wird nach dieser Wärmebehandlung die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um neue Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0060]** In [Fig. 5](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. In diesem Fall neigt sich der Oberflächenwiderstand der Zelle zu einem Wert von 4 Ohm·cm<sup>2</sup> hin. Dieser reproduzierbar erhaltene Wert zeigt wiederum eine klare Verbesserung bezüglich Beispiel 2.

**[0061]** In einem sechsten Beispiel wurden die Elektroden hergestellt, indem man einen Kollektor aus Aluminium verwendete, der zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren

von einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen wurde, dann chemisch zunächst durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, dann durch Eintauchen in eine Lösung von 25 Vol.-% Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 18 g/l Kaliumfluorid (KF), gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, chemisch abgebeizt wurde.

**[0062]** Nach Trocknen wird der so behandelte Träger mit Hilfe einer Mischung behandelt, die 50 Gew.-% Anstrich auf der Basis von Epoxid (z.B. HIM DEP 1213) und 50 Gew.-% Anstrich auf der Basis von Polyurethan (z.B. HIM DEP 1214) enthält. Diese Anstrichmischung ist mit 50% Acetylenruß (ACB) gefüllt. Der so hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 200°C eingeführt und 7 Tage dort belassen.

**[0063]** Wie im vorangehenden Beispiel wird nach dieser Wärmebehandlung die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um neue Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0064]** In [Fig. 6](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. Der Oberflächenwiderstand der Zelle stabilisiert sich bei einem Wert von 3 Ohm·cm<sup>2</sup>. Diese reproduzierbar erhaltenen Werte zeigen wiederum eine klare Verbesserung bezüglich Beispiel 2 und erlauben die Herstellung von Leistungssystemen.

**[0065]** Die Verwendung einer Anstrichmischung aus Epoxid und Polyurethan verleiht der Schutzschicht ein besonders vorteilhaftes elektrisches Verhalten.

**[0066]** In der Tat konnten die Erfinder entdecken, dass der Polyurethan-Anstrich es gestattet, der Grenzfläche Kollektor/aktives Material einen geringeren Widerstand als eine Epoxid-Schicht zu verleihen.

**[0067]** Die Erfinder konnten auch entdecken, dass eine Epoxid-Schicht den Vorteil mit sich bringt, im Fall des Epoxids ein besseres Verhalten bezüglich der mechanischen und physikochemischen Stabilität im Verlauf der Zyklen zu verleihen.

**[0068]** Vorteilhaft erweist es sich, dass eine Mischung von Epoxid und Polyurethan der Schicht gleichzeitig die Vorteile des Epoxids und des Polyurethans verleiht, d.h. einen geringen elektrischen Widerstand und eine gute Beständigkeit im Verlauf der Zyklen bezüglich der Stabilität. Die Entwicklung des Potentials als Funktion der Zeit während des galvanostatischen Kreislaufs ist darüber hinaus gut linear.

**[0069]** Diese Vorteile werden mit einer Mischung erhalten, in der das Epoxid 20 bis 80 Gew.-% und das Polyurethan in etwa den Rest („in etwa“ bedeutet hier

mindestens 80% des Rests) ausmacht.

**[0070]** Man bevorzugt, um die stärkste Synergie zwischen den beiden Vorteilen zu erhalten, eine Gewichtsgehalt an Epoxid zwischen 30 und 70% einschließlich, wobei der Rest in etwa Polyurethan ist, ein Bereich, in dem die Ergebnisse besonders vorteilhaft sind (gleiche bevorzugte Bedeutung des Ausdrucks „in etwa“).

**[0071]** In einem siebten Beispiel wurden die Elektroden hergestellt, indem man einen Kollektor aus Aluminium verwendete, der zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren von einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen wurde, dann chemisch zunächst durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, dann durch Eintauchen in eine Lösung von 25 Vol.-% Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und 18 g/l Kaliumfluorid (KF), gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser, chemisch abgebeizt wurde.

**[0072]** Nach Trocknen wird der so behandelte Träger mit Hilfe eines Anstrichs auf der Basis von Polyurethan (z.B. HIM DEP 1214) angestrichen, welches mit 50 (Gew.-%) Aluminiumpulver gefüllt war. Der so hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 50°C eingeführt und 7 Tage dort belassen.

**[0073]** Wie im vorangehenden Beispiel wurde nach dieser Wärmebehandlung die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um neue Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0074]** In [Fig. 7](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. Der Oberflächenwiderstand der Zelle neigt sich gegen einen Wert von etwa 2,5 Ohm·cm<sup>2</sup> hin.

**[0075]** Dieser reproduzierbar erhaltene Wert zeigt wiederum eine klare Verbesserung bezüglich Beispiel 2 und gestattet die Herstellung von Leistungssystemen.

**[0076]** In einem achten Beispiel werden die Elektroden hergestellt, indem man einen Kollektor aus Aluminium verwendet, der zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren der Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen wurde, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser (ohne chemisches Abbeizen).

**[0077]** Nach Trocknen an Luft wird der so behandelte Träger mit Hilfe eines Anstrichs auf der Basis von Polyurethan (z.B. HIM DEP 1214) angestrichen, welches mit 50% Acetylenruß (ACB) gefüllt ist. Der so

hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 40°C eingeführt und 7 Tage dort belassen.

**[0078]** Wie in den vorangehenden Beispielen wird nach dieser Wärmebehandlung die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um neue Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0079]** In [Fig. 8](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. Wir können bemerken, dass sich in diesem Fall der Oberflächenwiderstand der Zelle bei einem Wert von weniger als 2 Ohm·cm<sup>2</sup> stabilisiert.

**[0080]** Diese reproduzierbar erhaltenen Werte ermöglichen die Herstellung von Komponenten mit hoher spezifischer Leistung.

**[0081]** In einem neunten Beispiel haben wird Elektroden hergestellt, indem wir einen Kollektor aus Aluminium verwendeten, den wir zuerst mechanisch durch Abrasion mit Hilfe von Siliciumcarbid- (SiC-) Papieren mit einer Güte zwischen 100 und 800 einschließlich abgeschliffen, dann chemisch durch Eintauchen in eine Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5 M abgebeizt haben, gefolgt von einem Spülen mit ionenausgetauschtem Wasser.

**[0082]** Nach Trocknen an Luft wird der so behandelte Träger mit Hilfe eines Anstrichs auf der Basis von Polyurethan (z.B. HIM DEP 1214) angestrichen, welches mit 50% Acetylenruß (ACB) gefüllt ist.

**[0083]** Der so hergestellte Träger wird dann in einen Ofen bei 40°C eingeführt und 7 Tage darin belassen.

**[0084]** Nach dieser Wärmebehandlung wird die Paste aus aktivem Material auf den Kollektor laminiert, um Superkondensator-Elektroden herzustellen.

**[0085]** In [Fig. 9](#) ist die Entwicklung des Oberflächenwiderstands der Zelle (in Ohm-Quadratzentimeter) als Funktion der Zahl der Zyklen dargestellt. In diesem Fall neigt sich der Oberflächenwiderstand der Zelle zu einem Wert von 2 Ohm·cm<sup>2</sup> hin.

**[0086]** Wie zuvor ermöglichen diese reproduzierbar erhaltenen Werte die Herstellung von Komponenten mit hoher spezifischer Leistung.

**[0087]** Man bevorzugt demgemäß eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb von 40°C.

**[0088]** Die vorliegende Erfindung liefert Kollektoren, insbesondere Kollektoren aus Aluminium, welche in Superkondensatoren verwendbar sind, die in organischem Medium arbeiten. Diese Behandlung ermöglicht die Herstellung von zuverlässigen und wirksamen Kollektoren für Superkondensator-Elektroden,

die kohlenstoffhaltige aktive Materialien oder elektronenleitende Polymere umfassen.

**[0089]** Schließlich können diese Elektroden leicht zu Elektroden-Bündel zusammengestellt werden, um Superkondensatoren mit verbesserten Leistungen zu bilden.

**[0090]** Die vorliegende Erfindung ist im Falls von Superkondensatoren mit elektrochemischer Doppelschicht von besonderer Bedeutung.

**[0091]** Die Erfindung bietet auch einen großen Vorteil bei der Herstellung von Kathoden für Lithium- (z.B. Lithium-Ionen- oder Lithium-Polymer-) Akkumulatoren.

Generators, der einen Elektrolyten und mindestens zwei Elektroden umfasst, wobei mindestens eine Elektrode einen Stromkollektor und einen gesonderten Teil aus elektrochemisch aktivem Material einschließt, das mit dem Kollektor assoziiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass es das Verfahren zur Elektrodenherstellung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6 einschließt.

8. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Generators nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Generator ein Superkondensator ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Generators nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Generator ein Lithiumakkumulator ist.

### Patentansprüche

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

1. Verfahren zu Herstellung einer Elektrode der Art, die insbesondere einen Stromkollektor und ein mit dem Kollektor assoziiertes elektrochemisch aktives Material umfasst, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, der darin besteht, eine Anstrichschicht, die leitende Teilchen einschließt, zwischen dem Kollektor und dem elektrochemisch aktiven Material anzuordnen, das Verfahren nach dem Schritt der Auftragung des Anstrichs den Schritt umfasst, der darin besteht, eine Wärmebehandlung des Anstrichs bei einer Temperatur oberhalb von Umgebung durchzuführen, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass der Anstrich ein Epoxid und ein Polyurethan umfasst, wobei der Anteil des Epoxids zwischen 20 und 80 Gew.% einschließlich beträgt, der Rest im Wesentlichen aus Polyurethan zusammengesetzt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Epoxid zwischen 30 und 70 Gew.% einschließlich liegt, wobei der Rest im Wesentlichen aus Polyurethan zusammengesetzt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt der Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 40°C und 200°C einschließlich durchgeführt wird.

4. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anstrich ein Anstrich auf der Basis von Epoxid ist.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anstrich ein Anstrich auf der Basis von Polyurethan ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kollektor aus Aluminium ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen

Anhängende Zeichnungen

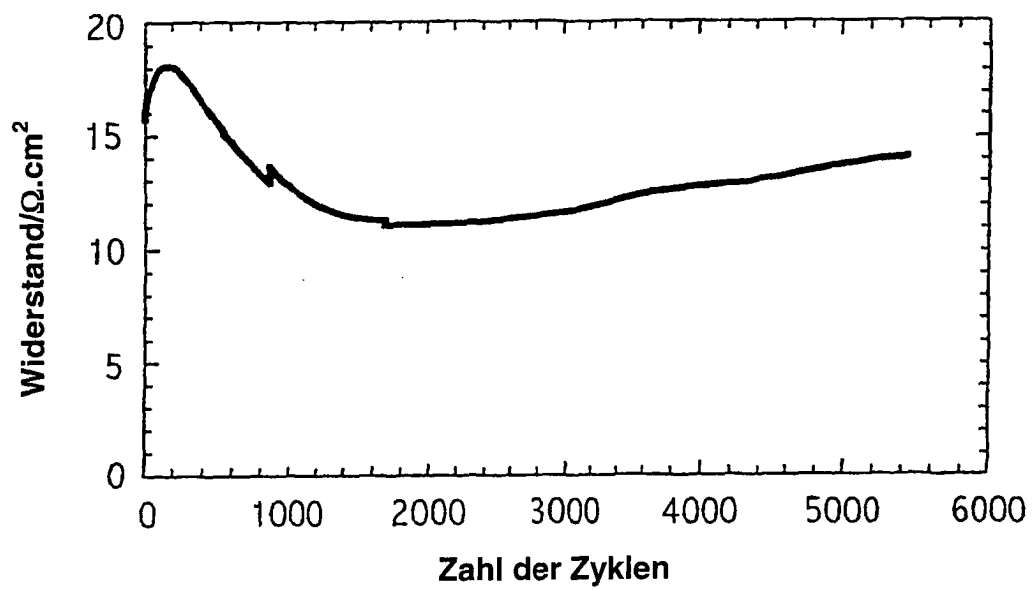


FIG-1

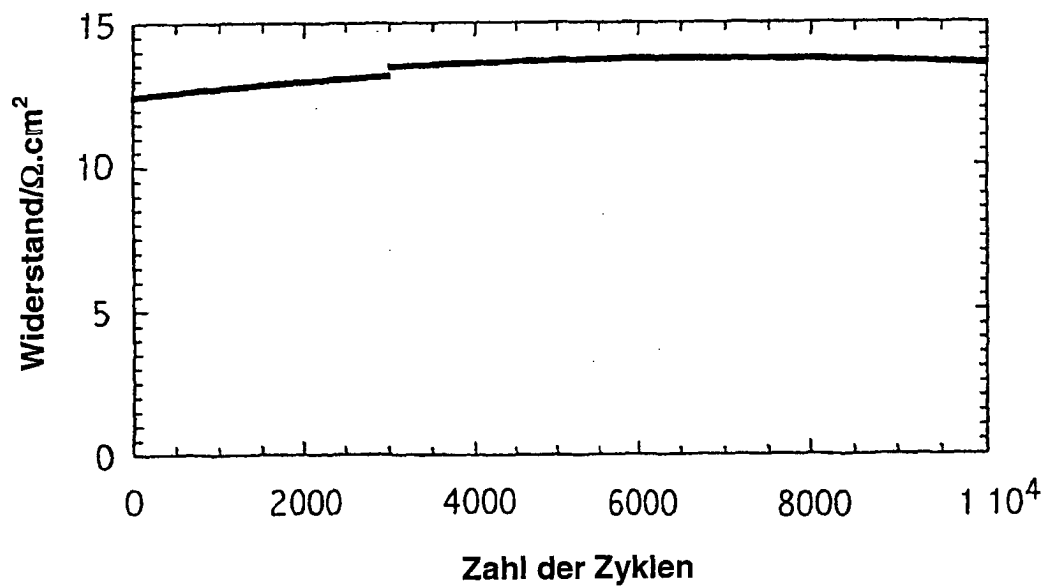


FIG-2

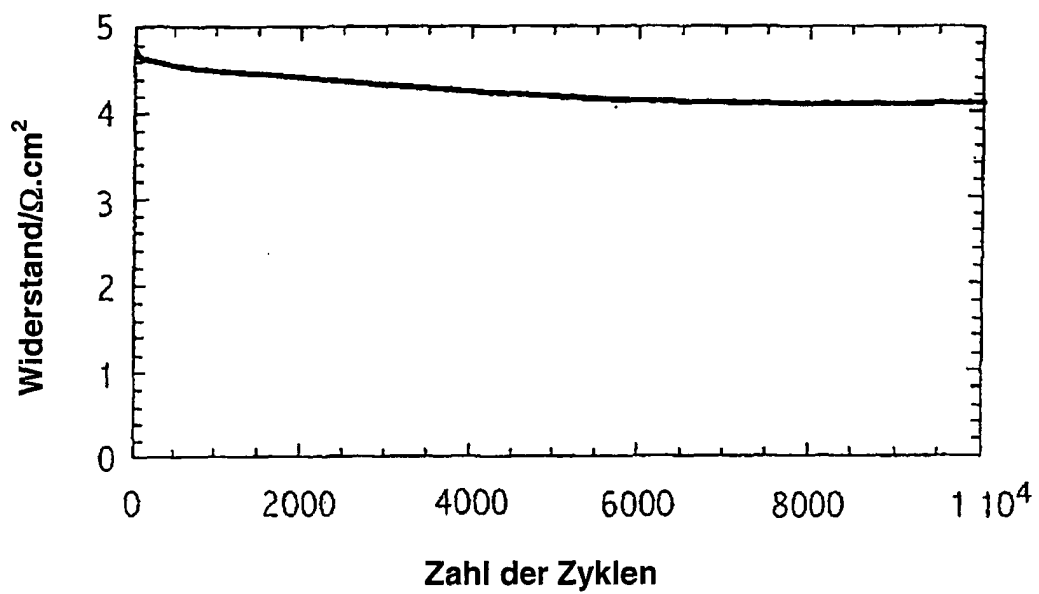


FIG-3

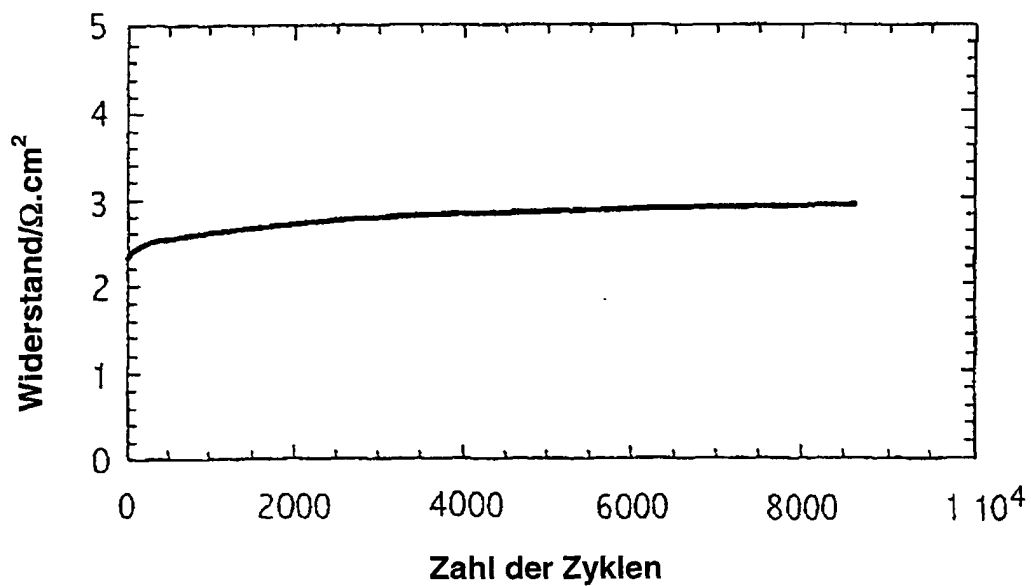


FIG-4

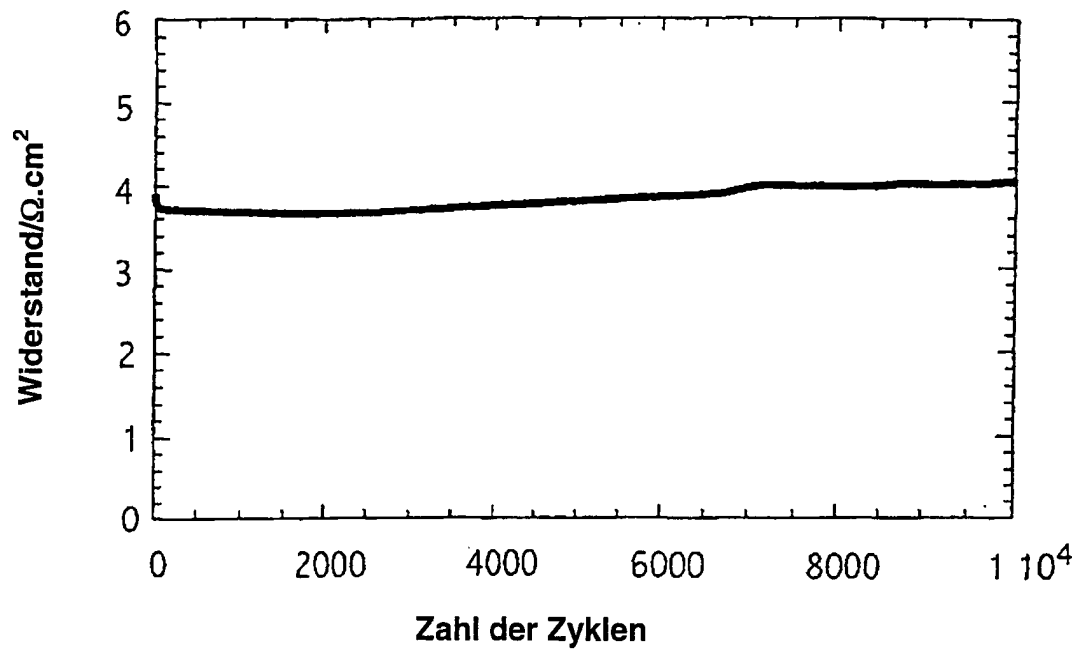


FIG-5

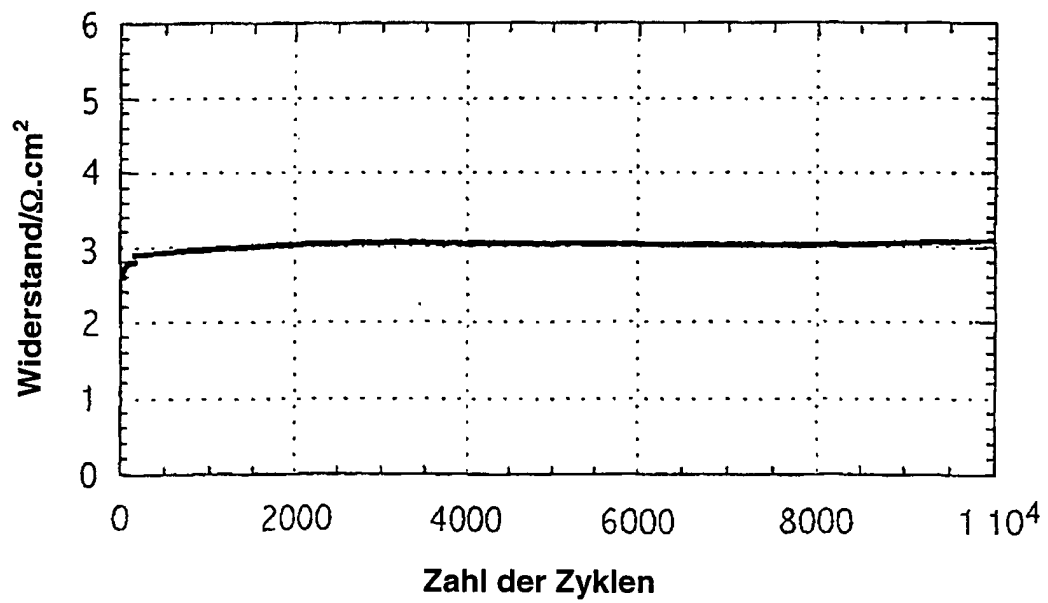


FIG-6

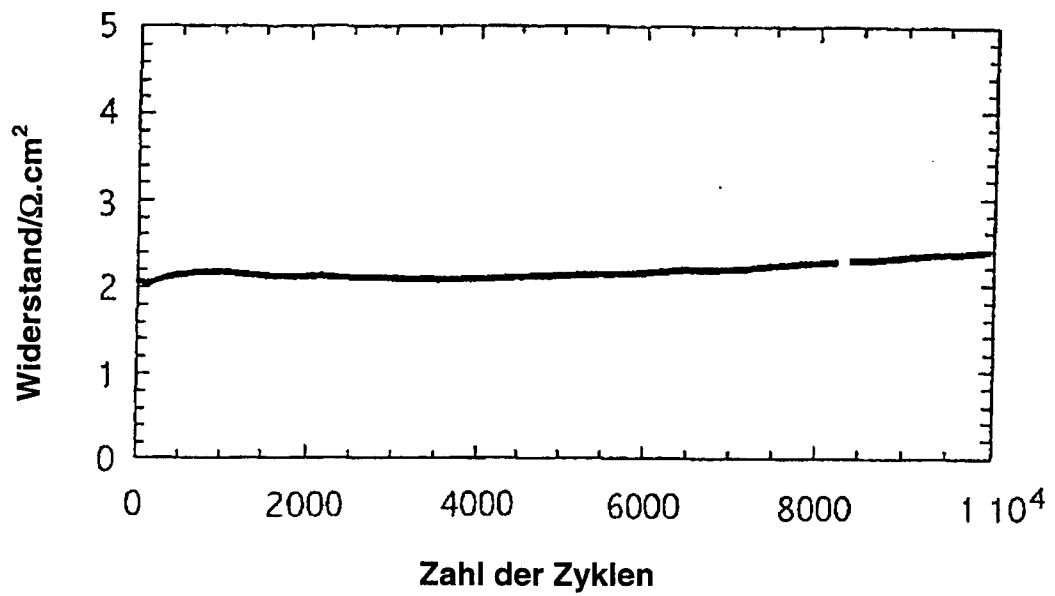


FIG-7

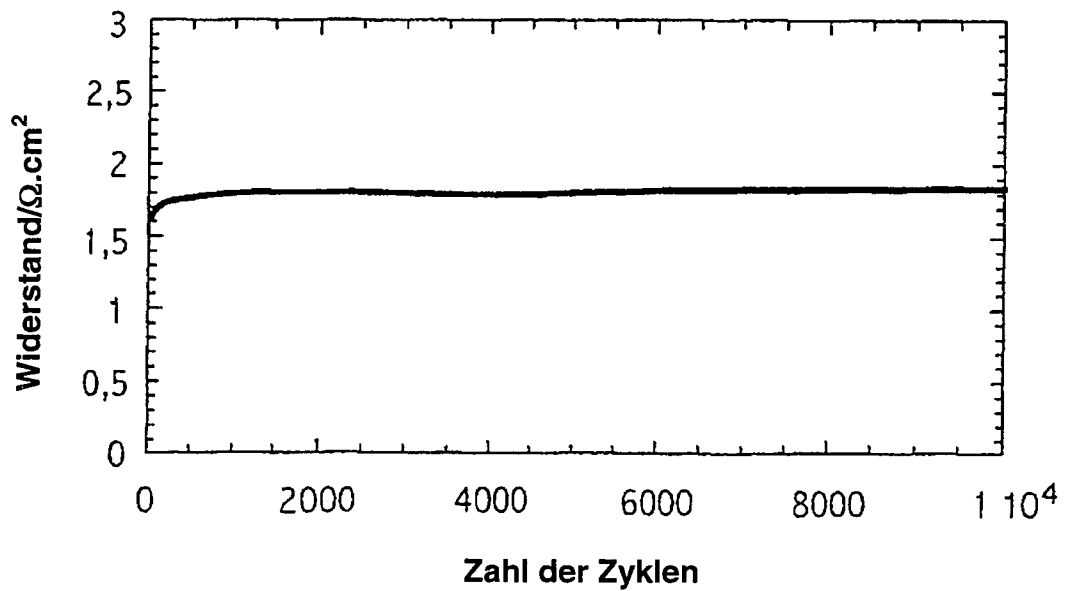


FIG-8

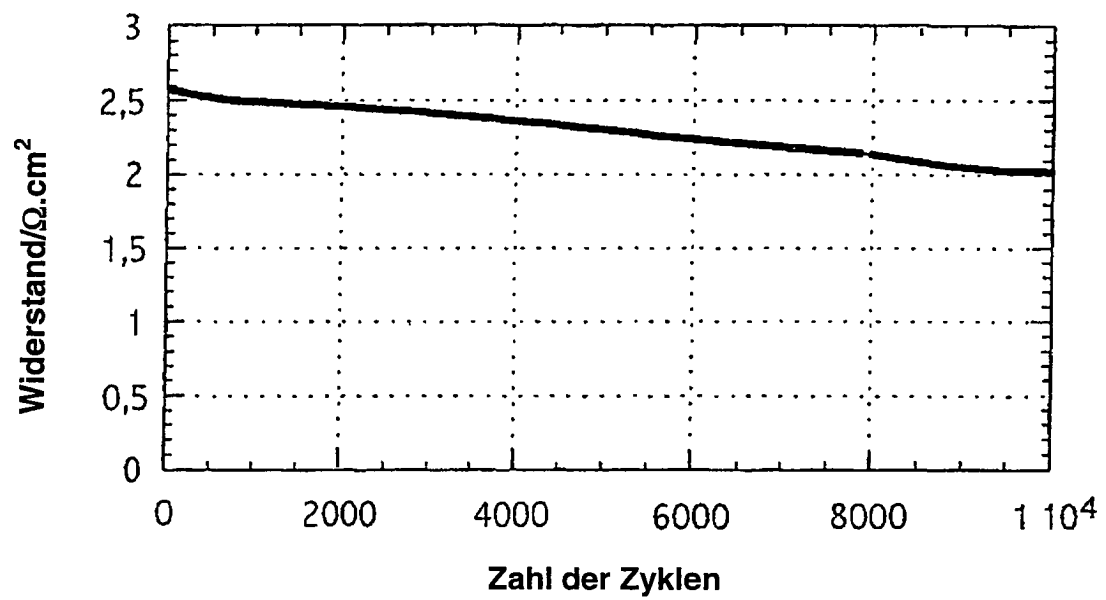


FIG-9