

WO 2014/095561 A1

(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
26. Juni 2014 (26.06.2014)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/095561 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22F 1/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

HARTNIG, Christoph; Goethestr. 1, 65817 Eppstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/076364

(74) Anwalt: **UPPENA, Franz**; c/o Chemetall GmbH, Trakehner Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 2013 (12.12.2013)

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

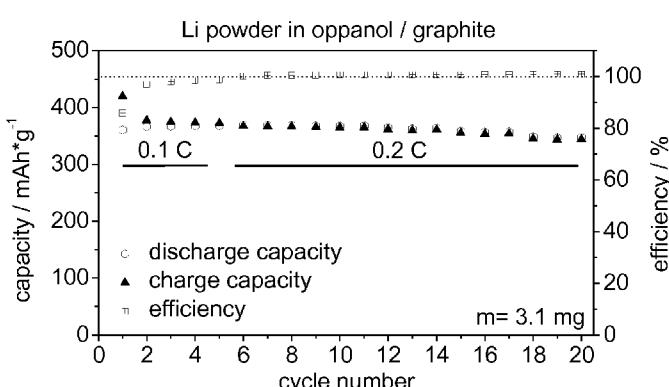
10 2012 223 826.3
 19. Dezember 2012 (19.12.2012) DE
 10 2013 202 769.9
 20. Februar 2013 (20.02.2013) DE

(71) Anmelder: **ROCKWOOD LITHIUM GMBH** [DE/DE]; Industriepark Höchst, Gebäude G 879, 65926 Frankfurt am Main (DE).(72) Erfinder: **WIETELMANN, Ulrich**; Rodheimer Straße 19, 61381 Friedrichsdorf (DE). **EMMEL, Ute**; Ludwig-Hensler Straße 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LITHIUM POWDER ANODE

(54) Bezeichnung : LITHIUMPULVERANODE



AA

Abb. 8: Zyklentest (CCCV) einer mit OPPANOL B200 (Lieferant: BASF) gebinderten Lithiummetallanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte ist 1,2 mA/cm².

AA... Cycle test (CCCV) of a lithium metal anode bonded with OPPANOL B200(supplier: BASF) and graphite as the backing electrode. The capacity refers to the capacity of the carbon electrode. Current density is 1.2 mA/cm².

fluorfreies kautschukartiges Bindemittel ausgewählt aus den Gruppen gesättigte Polyolefine

(57) **Abstract:** The invention relates to a lithium anode containing spherical lithium metal particles with an average diameter of between 5 and 200 µm, and a fluorine-free rubber-like binding agent selected from the group of saturated polyolefins and polyolefin copolymers, such as EPM (ethylene-propylene copolymers), EPDM (ethylene-propylene terpolymers) and polybutenes, and also unsaturated polymers (diene polymers and diene copolymers), such as natural rubbers (NR), butadiene rubbers (BR), styrol-butadiene rubbers (SBR), polyisoprene rubbers and butyl rubbers (IIR), such as polyisobutyleneisoprene rubber, PIBI, and also heteroelement-containing copolymers, for example saturated copolymer rubbers, such as ethylene vinylacetate (EVM), hydrated nitrile-butadiene rubber (HNBR), epichlorhydrines rubber (ECO), acrylate rubbers (ACM) and silicon rubbers (SI), and also unsaturated copolymers, such as nitrile rubbers (NBR), for example.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Lithiumanode enthaltend sphärische Lithiummetallpartikel mit einem mittleren Durchmesser zwischen 5 und 200 µm, und ein

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, Veröffentlicht:
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

und Polyolefin-Copolymere wie EPM (Ethylen- Propylen-Copolymere), EPDM (Ethylen-Propylen-Terpolymere) und Polybutene sowie ungesättigte Polymere (Dienpolymere und Diencopolymere) wie Naturkautschuke (NR), Butadienkautschuke (BR), Styrol-Butadien- Kautschuke (SBR), Poyisoprenkautschuke und Butylkautschuke (IIR, wie Polyisobutyleneisoprenkautschuke, PIBI) sowie heteroelementhaltige Copolymere, beispielsweise gesättigte Copolymerkautschuke wie Ethylen-Vinylacetate (EVM), Hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke (HNBR), Epichlorhydrin-Kautschuke (ECO), Acrylat-Kautschuke (ACM) und Silikon-Kautschuke (SI) sowie ungesättigte Copolymere wie beispielsweise Nitril-Kautschuke (NBR)

LITHIUMPULVERANODE

Wiederaufladbare elektrochemische Speichersysteme erlangen gegenwärtig für viele Bereiche des täglichen Lebens eine steigende Bedeutung. Neben den schon seit längerem bestehenden Anwendungen als Automobilstarterbatterie und als Energiequelle für die portable Elektronik werden in der Zukunft starke Zuwächse für den Antrieb von Elektroautos und für die stationäre Energiespeicherung vorhergesagt. Für die neuen Anwendungen kommen traditionelle Blei/Schwefelsäureakkumulatoren nicht in Frage, weil sie eine viel zu geringe Kapazität aufweisen und sie nicht genügend häufig zyklisierbar sind. Beste Chancen werden dagegen Lithiumbatterien eingeräumt.

Während primäre (d.h. nicht wiederaufladbare Lithiumbatterien) in der Regel eine Lithiummetallanode aufweisen, enthalten wiederaufladbare Lithiumbatterien, das sind im allgemeinen Lithiumionenbatterien, aus Gründen der Sicherheit kein metallisches Lithium, sondern ein graphitisches Material als Anode. Die Verwendung von Graphit, das im geladenen Zustand bis zur Grenzzusammensetzung LiC_6 geladen werden kann, hat jedoch zur Folge, dass die Kapazität gegenüber der Verwendung von metallischem Lithium deutlich niedriger ist. Die Verwendung von metallischem Lithium als Anodenmaterial brächte gegenüber Graphiten eine beträchtlich Steigerung sowohl der volumetrischen als auch der gravimetrischen Kapazitäten:

Theoretische Kapazitäten	Graphit	Lithiummetall
gravimetrisch (Ah/kg)	372	3.860
volumetrisch (Ah/L)	841	2.061

Die Verwendung von Lithiumanoden bestehend aus blechförmigem Lithium ist vor allem deshalb nicht möglich, weil das Lithium sich insbesondere bei hohen Stromdichten beim Ladevorgang in der Regel nicht planar, sondern dendritisch, d.h. nadelförmig abscheidet. Dadurch ist es möglich, dass Teile des Lithiums abgeschnürt werden, d.h. den elektronischen Kontakt zum Rest der Anode verlieren. Die Folge ist ein relativ schneller Kapazitätsabfall bei fortgesetztem Zyklisieren der galvanischen Zelle. Ein zusätzliches Problem besteht darin, dass Dendriten den Separator durchwachsen können. Dies kann einen Kurzschluss mit hoher Wärmefreisetzung bewirken. Der Lithiumschmelzpunkt kann dann leicht überschritten werden. Geschmolzenes Lithium ist enorm reaktiv und im Kontakt mit entzündlichen Batteriekomponenten (z.B. organischer Elektrolyt) kann ein

explosionsartiges Durchgehen der Zelle („thermal runaway“) nicht ausgeschlossen werden (M. Winter, J.O. Besenhard, Chemie in unserer Zeit 33 (1999) 320-331. Es ist bekannt, dass die Tendenz zur Dendritenbildung von der flächenbezogenen Stromstärke abhängt. Ein blechförmiges Lithium (Lithiumfolie) weist eine deutlich geringere spezifische Oberfläche auf als eine Elektrode, die aus pulverförmigem Lithiummetall besteht. Bei BET-Messungen (Analysenverfahren nach Brunauer, Emmet, Teller) konnte gezeigt werden, dass mechanisch bei einem Druck von 15 MPa kompaktierte Li-Partikel (Durchmesser 20 µm) eine spezifische Oberfläche von ca. 0,4 m²/g aufweisen, während ein blechförmiges Lithium nur ca. 0,1 m²/g aufweist (M.S. Park, W.Y. Yoon, J. Power Sources 114 (2003) 237-243). Die Folge ist, dass solchermaßen hergestellte Pulveranoden wesentlich zyklenfester sind. So sind mit einer gepressten Pulveranode bei einer Zyklrate von C/2 mindestens 100 Zyklen ohne signifikanten Kapazitätsverlust zu beobachten, während mit einer Folienelektrode ab dem 40. Zyklus ein drastischer Kapazitätseinbruch beobachtet wird (J.S. Kim, S. Baek, W.Y. Yoon, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A984-A987). Nachteilig am Preßverfahren für die Herstellung einer Lithiumpulveranode ist jedoch, dass dieses Verfahren nicht oder nur mit hohen Kosten scale-up-fähig ist. Moderne, rationelle Verfahren der Elektrodenbandproduktion bestehen darin, eine Suspension von Aktivmaterialien unter Zusatz eines Bindemittels in einem Lösungsmittel herzustellen und diese Suspension durch ein Beschichtungsverfahren (Gießen, Drucken, etc) auf die Stromableiterfolie aufzubringen. Als Binder eignen sich beispielsweise teilfluorierte Polymere wie Polyvinylidendifluorid (PVdF). Dieses Polymer löst sich aber nur in sehr stark polaren Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO), ferner (bedingt) in Aceton oder Tetrahydrofuran (THF). So wurde die Herstellung einer Li-Pulveranode im Suspensionsverfahren unter Verwendung von PVdF-Binder und THF als Lösemittel beschrieben (C.W. Kwon, et al., J. Power Sources 93 (2001) 145-150).

Die Verwendung stark polarer Lösemittel ist für die Dispergierung von Lithiumpulver nur bedingt möglich bzw. sinnvoll. Aufgrund der relativ hohen Reaktivität selbst von gecoatetem (also geschütztem) Lithiumpulver ist die Möglichkeit heftiger Reaktionen (häufig runaway) bei der Anodenherstellung nicht ausgeschlossen. Um also ein thermisches Ereignis zu vermeiden, ist die Anodenfertigung bei möglichst tiefen Temperaturen (Raumtemperatur oder darunter) durchzuführen; dazu muss das Lösemittel den PVdF-Binder bereits bei milden Temperaturen lösen und es muss sich bei der anschließenden Anodentrocknung möglichst leicht entfernen lassen. Leider haben alle bekannten solchermaßen wirksamen Lösemittel einen relativ hoch liegenden Siedepunkt. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Lösemittel ^a	Siedetemperatur [°C]	Flammpunkt [°C]
Dimethylformamid	153	67
Dimethylacetamid ^b	166	70
Tetramethylharnstoff	177	65
Dimethylsulfoxid	189	35
Triethylphosphat	215	116
N-Methyl-2-pyrrolidon ^b	202	95

^a aktive Lösemittel, die mindestens 5 bis 10 % (KYNAR® Harz) PVdF bei Raumtemperatur auflösen

^b Gebräuchlichste Lösemittel

Die Reaktivität gegenüber Lithiummetall lässt kein sicheres Arbeiten unter Verwendung der o.g. Solvenzien zu. In der vorliegenden Anmeldung werden einige Daten gezeigt.

Es gibt polare, weniger reaktive Solvenzien für PVdF, beispielsweise THF, die gegenüber Lithiumpulver etwas weniger reaktiv sind. Diese lösen PVdF aber nur bei höheren Temperaturen:

Lösemittel ^c	Siedetemperatur [°C]	Flammpunkt [°C]
Aceton	56	-18
Tetrahydrofuran	65	-17
Methylethylketon	180	-6

Methylisobutylketon	118	23
Glykolether ^d	118	40
Glykoletherester ^d	120	30
n-Butylacetat	135	24
Cyclohexanon	157	54
Diacetonalkohol	167	61
Diisobutylketon	169	49
Acetessigester	180	84
Butyrolacton	204	98
Isophoron	215	96
Carbitolacetat	217	110
Propylencarbonat	242	132
Glycerintriacetat	258	146
Dimethylphthalat	280	149

^c latente Lösemittel lösen oder quellen (KYNAR[®]) PVdF-Homopolymer bei Raumtemperatur im wesentlichen nicht; sie lösen (KYNAR[®] Harz) PVdF bei erhöhten Temperaturen, aber beim Abkühlen kristallisiert das Harz (z.B. das Harz fällt aus der Lösung aus)

^d Basierend auf Ethylenglycol, Diethyleneglycol und Propylenglycol

Durch den Zwang zur Verwendung höherer Temperaturen wird der Vorteil geringerer Reaktivität gegenüber metallischem Lithium aufgehoben.

Es ist weiterhin bekannt, Elektroden aus einer Mischung umfassend Partikel aus einem elektrochemisch aktiven Material, einem Binder und einem Lösungs- und/oder Dispergiermittel herzustellen, wobei es sich bei dem Binder zumindest anteilig um ein Polyisobuten handelt und das Lösungs- und/oder Dispergiermittel zumindest anteilig aus mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoff besteht und wobei das elektrochemisch

aktive Material u.a. Lithium in passivierter metallischer Form sein kann (WO2012/100983). Dieses Verfahren hat allerdings ebenfalls Nachteile. Zum einen sind viele aromatische Lösungsmittel, z.B. der Grundkörper Benzol, als giftig einklassifiziert. Weiterhin sind Aromaten gegenüber metallischem Lithium zumindest bei höheren Temperaturen noch reaktionsfähig. Schließlich ist es bekannt, dass Aromaten wie z.B. Cyclohexylbenzol oder Biphenyl elektrochemisch aktiv sind, sie nämlich bei Überschreiten eines bestimmten Potentials polymerisieren und auch reduktiv insbesondere im Kontakt mit einer Lithiummetallanode empfindlich sind (z.B. Y. Watanabe, J.Power Sources 154 (2006) 246). Es ist deshalb notwendig, die unter Verwendung aromatischer Lösemittel hergestellten Elektrodenbänder außerordentlich sorgfältig zu trocknen. Dieser Prozeß ist langwierig und entsprechend kostenintensiv.

Die vorliegende Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, ein Bindersystem für die Herstellung von Lithiummetallpulveranoden aufzuzeigen, das

- eine sichere Handhabung auch bei höheren Temperaturen gewährleistet
- die Verwendung von möglichst ungiftigen Lösemitteln mit anwendungstechnisch optimaler Flüchtigkeit zulässt
- Lösemittel verwendet, die in Lithiumbatterien keine negativen Folgen haben, d.h. die elektrochemisch nicht aktiv sind und
- mindestens gleich gute Bindeeigenschaften gewährleistet wie PVdF-Binder.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass fluorfreie Bindersysteme und Lösemittel, die gegenüber Lithium nicht reaktiv sind, eingesetzt werden. Als Binder werden gesättigte oder ungesättigte kautschukartige Polymere verwendet. Diese Binder sind im allgemeinen in flüssigen Kohlenwasserstoffen quellbar und z.T. löslich.

Es wurde überraschend gefunden, dass Lithiumpulver sowohl gegenüber den erfindungsgemäßen Bindern als auch gegenüber den eingesetzten Lösemitteln thermisch außerordentlich stabil ist, in der Regel bis deutlich über der Temperatur des Lithiumschmelzpunktes (180°C).

Die kautschukartigen Polymere enthalten vorzugsweise nur die Elemente C und H. Es sind gesättigte Polyolefine und Polyolefin-Copolymere wie Ethylen-propylen-copolymere (EPM), Ethylen-propylen-Terpolymer (EPDM) und Polybutene. Weiterhin eignen sich ungesättigte Polymere, die sind Dienpolymere und Diencopolymere wie Naturkautschuk (NR), Butadienkautschuk (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polyisoprenkautschuk und

Butylkautschuke (IIR, wie Polyisobutylene-isoprenkautschuke, PIBI). Je nach genauer Polymerstruktur (Kettenlänge, Taktizität etc) weisen Vertreter der genannten Polymergruppen unterschiedliche Löslichkeiten auf. Es sind solche Produkte bevorzugt, die sich in gegenüber Lithiummetall unreaktiven Lösungsmitteln (beispielsweise Kohlenwasserstoffen) lösen.

Weiterhin können auch heteroelementhaltige Copolymeren Verwendung finden, beispielsweise gesättigte Copolymerkautschuke wie Ethylen-Vinylacetate (EVM), Hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke (HNBR), Epichlorhydrin-Kautschuke (ECO), Acrylat-Kautschuke (ACM) und Silikon-Kautschuke (SI) sowie ungesättigte Copolymeren wie beispielsweise Nitril-Kautschuke (NBR).

Besonders bevorzugt sind EPDM-Terpolymere (z. B. unter dem Markennamen Nordel IP 4570 von Firma Dow erhältlich) oder Polyisobutene (z.B. OPPANOL-Typen wie OPPANOL B200, von Firma BASF lieferbar). Es wurde gefunden, dass diese Bindemittel in gegenüber Lithiummetall inerten Lösemitteln, das sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, löslich sind und diese Binderlösungen gegenüber Lithiummetall eine sehr hohe Stabilität aufweisen. Außerdem wurde überraschend gefunden, dass mit erfindungsgemäßen Bindersystemen hergestellte Lithiumpulveranoden deutlich bessere Zykeleigenschaften aufweisen als solche, die mit einem Fluorpolymer (PVdF) hergestellt wurden.

In der nachfolgenden Tabelle wird der Beginn der per DSC-Tests bestimmten Zersetzungreaktion zwischen verschiedenen Lösemitteln sowie Lösemittel-Binderkombinationen und Lithiummetallpulver aufgezeigt:

Lösemittel/ Binder	NMP	NMP/ PVdF	THF	THF/ PVDF	Xylol	Decan	Decan/ OPPANOL
Beginn therm. Zers. (°C)	90	110	140	140	ca. 300	>350	>250
Reaktions- wärme	stark	extrem stark	mittel	stark	mild	keine	keine

Der Versuchsaufbau ist wie folgt: ca. 2 ml Lösungsmittel bzw. ca. 2ml Lösungsmittel und 100 mg des jeweiligen Binders sowie 100 mg gecoatetes Lithiummetallpulver wurden in einer Argon-gefüllten Handschuhbox in Stahlautoklaven des RADEX-Systems der Firma Systag (Schweiz) gefüllt und hermetisch verschlossen. Diese Mischungen wurden dann mit einer Heizrate von 45 K/h bis zu Endtemperaturen von 200°C (NMP-haltige Mischungen) bzw. 250 oder 350°C (Kohlenwasserstoff-haltige Mischung) aufgeheizt und die thermischen Ereignisse registriert.

Im Vergleich zum fluorierten Polymer PVdF erkennt man ganz klare Stabilitätsvorteile für die Verwendung von OPPANOL B200: OPPANOL-haltige Mischungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen sind bis mindestens 250°C gegenüber metallischem Lithium stabil. Während im Falle des gesättigten Kohlenwasserstoffs Decan bis zur Endtemperatur von 350°C kein signifikantes Exotherm registriert wird, beobachtet man im Falle der Mischung von Lithiummetall mit dem aromatischen Lösungsmittel Xylol beginnend bei 300°C ein deutliches Exotherm.

Die Herstellung flächiger Lithiumpulver-basierter Anoden unter Verwendung erfindungsgemäßer Bindersysteme erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Verwendung von PVdF.

Der Binder wird zunächst in einem gegenüber Lithiummetall inerten, flüchtigem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch gelöst. Das Lösungsmittel enthält bevorzugt einen oder mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten zwischen 25 und 300°C, bevorzugt 60 und 200°C. Dies können gesättigte offenkettige oder zyklische Verbindungen wie z.B. Hexane, Heptane, Oktane, Dekane oder Dodekane sein. Es können auch handelsübliche Kohlenwasserstoff-Siedeschnitte wie z.B. Shellsol D70 oder D100 verwendet werden. Das Lösemittel oder Lösemittelgemisch kann darüber hinaus Ether, z.B. Diethylether, Dibutylether, Diphenylether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran oder Glymes (Ethylenglykoldialkylether) enthalten oder daraus bestehen. Bevorzugt sind Lösungsmittel, die ausschließlich gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Aufgrund der Vielzahl auch kommerziell erhältlicher Kohlenwasserstoffprodukte unterschiedlicher Kettenlänge kann ein breiter Bereich für den Siedepunkt und die Flüchtigkeit des Lösemittels ausgewählt werden.

Die Konzentration des Binders richtet sich nach der jeweiligen Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel sowie der Viskosität der entstehenden Lösung. Im allgemeinen schwankt die Konzentration zwischen 0,1 und 20 Gew.%, bevorzugt 1 und 10 Gew.%.

Das Lithiumpulver wird zusammen mit eventuellen weiteren Hilfsstoffen, das sind beispielsweise leitfähigkeitsverbessernde Additive (Ruße, feinverteilte Graphite oder nicht mit Lithium legierbare Metallpulver, wie Ti- und Ni-Pulver) mit der Binderlösung gemischt. Das Lithiumpulver besteht aus sphärischen Lithiummetallpartikeln, die einen mittleren Partikeldurchmesser (D_{50}) (Partikelgrößenbestimmung durch Laserlichtstreuungsmessung mittels Lasentec FBRM von Firma Mettler Toledo) zwischen 5 und 200 µm, bevorzugt 10 und 100 µm aufweisen. Die Lithiumpartikel weisen bevorzugt eine inertisierende Beschichtung nach Stand der Technik auf (z.B. US 8,021,496; WO 2012/052265).

Je nach Konsistenz der Mischung wird eventuell noch weiteres gegenüber Lithium unreaktives oder inertes Lösungsmittel dazugegeben. Der Mischvorgang erfolgt durch Schütteln, Rühren oder ein sonstiges fest/flüssig-Mischverfahren. Das Gewichtsverhältnis (Gew. : Gew.) zwischen trockenem Bindermaterial und Lithiumpulver liegt im allgemeinen zwischen 1 zu 1 – 1.000, bevorzugt 1 zu 10 - 200.

Bevorzugt erfolgt der Mischvorgang schonend, d.h. in einer Art und Weise, die verhindert, dass die Lithiumkügelchen mechanisch deformiert oder beschädigt werden.

Die homogenisierte Suspension wird dann nach Stand der Technik durch Gießen, Drucken u. dgl. auf eine Stromableiterfolie bestehend aus einem gegenüber Lithium inerten elektronisch leitfähigen Material aufgebracht. Bei diesem Material handelt es sich bevorzugt um eine dünne Nickel- oder Kupferfolie.

Nach dem Beschichtungsprozess wird die feuchte Anodenschicht getrocknet. Dies erfolgt durch Verdampfen des Lösungsmittels, entweder bei Raumtemperatur (RT) oder leicht erhöhter Temperatur (maximal 80°C), gegebenenfalls unter reduziertem Druck.

Die Suspensionsherstellung und –verarbeitung erfolgt in einer Umgebung, mit der die verwendeten Anodenmaterialien kompatibel sind. Das ist entweder trockene Luft (Taupunkt bevorzugt $\leq -40^{\circ}\text{C}$) oder eine Inertatmosphäre (bevorzugt Helium oder Argon). Nach Trocknung der Anodenbeschichtung kann sich ein Verdichtungsprozess anschließen, für den in der Regel ein Kalander eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellte Lithiummetallanode weist eine Schichtdicke zwischen 10 und 500 μm , bevorzugt 15 bis 100 μm auf. Erfindungsgemäß hergestellte Lithiummetallanoden werden im Sinne der Erfindung als gebinderte Lithiumanoden bezeichnet.

Die erfindungsgemäße Lithiumanode wird als Elektrode für Lithiumbatterien verwendet. Bevorzugt wird sie gegen lithiumarme oder lithiumfreie Kathodenmaterialien verschaltet. Solche Kathodenmaterialien sind Schwefel, Übergangmetalloxide (z.B. Manganoxid, Vanadiumoxide, Kupferoxid), Konversionskathodenmaterialien (z.B. nanoskalige Metallfluoride und Metalloxyfluoride). Weiterhin kann sie als negative Elektrode für Lithium-Luft-Batterien eingesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden vier Beispielen und vier Vergleichsbeispielen sowie den Abbildungen 1 bis 11 erläutert.

Es zeigen:

Abb. 1: Stabilität von Li-Pulver in Kontakt mit Decan bzw. Decan-OPPANOL B200

Abb.2: Stabilität von Lithiummetallpulver in Kontakt mit Decan bis 350°C

Abb. 3: Stabilität von Li-Pulver in Kontakt mit Xylol bis 350°C

Abb. 4: Stabilität von Li-Pulver in Gegenwart von NMP bzw. NMP-PVdF

Abb. 5: Stabilität von Li-Pulver in Gegenwart von THF bzw. THF-PVdF

Abb. 6: REM-Bild (Vergrößerung 200 µm] einer mit OPPANOL/Hexan gebinderten Lithiumanode

Abb. 7: Zyklovoltrogramm (CV) einer mit OPPANOL B200 gebinderten Lithiumanode. Potentialbereich von 0,025 – 1,5 V, Scanrate 25 µV. Gegenelektrode: Graphit MAGD

Abb. 8: Zyklentest (CCCV) einer mittels OPPANOL B200 (Lieferant: BASF) gebinderten Lithiumanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Die Stromdichte beträgt 1,2 mA/cm²

Abb. 8: C-Raten-Untersuchung einer mit OPPANOL gebinderten Lithiumanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte ist 1,2 mA/cm²

Abb. 10: REM-Bild (Vergrößerung 200 µm] einer mit PVdF/NMP gebinderten Lithiumanode

Abb. 11: CV einer mittels PVdF/NMP gebinderten Lithiumanode. Potentialbereich von 0,025 – 1,5 V, Scanrate 25 µV, Gegenelektrode: Graphit

Abb. 12: Zyklentest einer mittels PVdF/NMP gebinderten Lithiumanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Die Stromdichte beträgt 1,2 mA/cm²

Alle Operationen wurden in einer Ar-gefüllten Handschuhbox oder in einem Trockenraum vorgenommen. Die Zyklisieruntersuchungen wurden mit Hilfe eines Potentiostaten der Firma Maccor durchgeführt.

Beispiel 1: Stabilität von Lithiummetallpulver im Kontakt mit Decan und einer Lösung von Oppanol in Decan (Auslagerungstemperatur bis 250°C)

Ca. 2 ml Decan bzw. ca. 2 ml Decan und 100 mg Oppanol B200 (Lieferant: BASF) wurden mit jeweils 100 mg Lithiummetallpulver in einer Argon-gefüllten Handschuhbox in Stahlautoklaven des RADEX-Systems der Firma Systag (Schweiz) gefüllt und hermetisch verschlossen. Diese Mischungen wurden dann mit einer Heizrate von 45 K/h bis zu Endtemperaturen von 250°C aufgeheizt und die thermischen Ereignisse registriert (s. Abb. 1).

Beispiel 2: Stabilität von Lithiummetallpulver im Kontakt mit Decan (Auslagerungstemperatur bis 350°C)

Versuchsaufbau wie in Beispiel 1 (s. Fig.2).

Vergleichsbeispiel 1: Stabilität von Lithiummetallpulver im Kontakt mit Xylool (Auslagerungstemperatur bis 350°C)Versuchsaufbau wie in Beispiel 1 (s. Fig.3).

Vergleichsbeispiel 2: Stabilität von Lithiummetallpulver im Kontakt mit N-Methylpyrrolidon (NMP) und einer Lösung von PVdF in NMP

In demselben RADEX-Aufbau wurden NMP und NMP/PVdF auf thermische Stabilität gegenüber Lithiumpulver geprüft (Abb. 4). Das eingesetzte PVdF war ein Produkt der Firma Solvay Plastics (SOLEF®).

Vergleichsbeispiel 3: Stabilität von Lithiummetallpulver im Kontakt mit Tetrahydrofuran und einer Lösung von PVdF in Tetrahydrofuran

In demselben RADEX-Aufbau wurden THF und THF/NMP auf thermische Stabilität gegenüber Lithiumpulver geprüft (Abb. 5).

Beispiel 4: Herstellung einer mit OPPANOL® B200 gebinderten Lithiumanode unter Verwendung des Lösungsmittels Hexan

Variante. 1: 1-20 Gew.% OPPANOL B200 werden unter Rühren in Hexan gelöst. Dieser Vorgang dauert je nach Temperatur und Konzentration etwa 1 h bis 1 Tag. Lithiummetallpulver wird unter Rühren hinzugefügt und die Suspension wird mit einem

Vortex homogenisiert. Die so gewonnene Elektrodensuspension wird mit Hilfe eines Streichmessers (Rakel) auf eine Kupferfolie aufgetragen. Alle Operationen unter Verwendung von Lithiummetallpulver werden entweder in einer Ar-gefüllten Handschuhbox oder in einem Trockenraum mit einem Taupunkt von maximal -40°C vorgenommen.

Je nach Gewichtsanteil des Lithiummetallpulvers kann die Schichtdicke der Elektrode variiert werden. Die minimale Schichtdicke wird dabei von der Partikelgröße des Lithiummetallpulvers bestimmt. Die Nass-Schichtdicke der Elektrode kann zwischen 10 und 500 µm variieren. Abb. 6 zeigt eine nach dem angegebenen Verfahren hergestellte Metallpulveranode.

Variante 2: Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zur Hexan/OPPANOL-Lösung zusätzlich ein Leitfähigkeitsadditiv, beispielsweise ein graphitisches Pulver wie Timrex® SFG oder Timrex® SLP oder Leitruße wie Super P® oder ENASCO® 250G (alle diese Produkte sind von Firma Timcal, Schweiz, lieferbar) hinzuzufügen. Die Leitfähigkeitsadditive werden im allgemeinen in Konzentrationen im Bereich von 1 – 10 Gew.% (bezogen auf die Lithiumpulvermenge) verwendet.

Variante. 3: Alternativ kann die Hexan/OPPANOL- Lösung direkt auf eine Kupferfolie aufgebracht und das Lithiummetallpulver auf die Lösung gestreut werden. Hierdurch kann eine Monolage der Lithiummetallpartikel aufgebracht werden.

Die beschichteten, feuchten Elektroden werden im Vakuum bei 80°C getrocknet, gewünschte Formen ausgestanzt und elektrochemisch untersucht.

Beispiel 5: Zyklentest mit der nach Beispiel 3 (Variante 1) hergestellten gebinderten Lithiumanode

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Anode aus Beispiel 3 wurden elektrochemische Zellen (Swagelock-Design) hergestellt. Die Zellen enthielten als Kathode einen Graphit MAGD der Firma Hitachi Kasai, Japan, Elektrolyt LP30® (Merck, Deutschland) und einen Polyolefin-Separator der Firma Celgard, USA (Celgard+FS2226®). Es wurden jeweils mehrere Lade- Entlade-Zyklen unter Verwendung eines Potentiostaten der Firma Maccor (4300 Batterie Testsystem, Maccor Inc., Tulsa, OK, USA) gefahren. Die angegebenen Kapazitäten beziehen sich jeweils auf die Kapazität der Graphitelektrode.

Die erzielten Ergebnisse sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen:

Abb. 6: REM-Bild (Vergrößerung 200 µm] einer mit OPPANOL/Hexan gebinderten Lithiumanode.

Abb. 7: CV einer mit OPPANOL B200 gebinderten Lithiumanode. Potentialbereich von 0,025 – 1,5 V, Scanrate 25 µV. Gegenelektrode: Graphit MAGD.

Abb. 8: Zyklentest (CCCV) einer mittels OPPANOL B200 (Lieferant: BASF) gebinderten Lithiumanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Die Stromdichte beträgt 1,2 mA/cm².

Abb. 9: C-Raten-Untersuchung einer mit OPPANOL gebinderten Lithiumanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte ist 1,2 mA/cm².

Vergleichsbeispiel 4: Herstellung einer mit PVdF gebinderten Lithiumanode unter Verwendung des Lösungsmittels NMP

1-20 Gew.% PVdF (Lieferant Solvay, Frankreich, PVdF 1013) werden unter Rühren in NMP gelöst. Danach werden die Lithiummetallpartikel hinzugefügt, wobei die Metallkonzentration in der PVdF/NMP-Suspension im Allgemeinen zwischen 50 und 90 Gew.% beträgt. Die so gewonnene Elektrodensuspension wird mit Hilfe eines Streichmessers (Rakel) auf eine Kupferfolie aufgetragen. Die Elektrodenfertigung erfolgte in einem Trockenraum.

Je nach Gewichtsanteil des Lithiummetallpulvers kann die Schichtdicke der Elektrode variiert werden. Die minimale Schichtdicke wird dabei von der Partikelgröße des Lithiummetallpulvers bestimmt. Die Nass-Schichtdicke der Elektrode kann zwischen 10 und 500 µm variieren.

Die lösemittelfeuchten Elektroden werden im Vakuum getrocknet und die gewünschten Formen ausgestanzt.

Vergleichsbeispiel 5: Zyklenuntersuchungen mit der nach Vergleichsbeispiel 3 hergestellten gebinderten Lithiumanode

Unter Verwendung der PVdF-gebundenen Anode aus Vergleichsbeispiel 3 wurden elektrochemische Zellen (Swagelock-Design) hergestellt. Die Zellen enthielten als Kathode einen Graphit MAGD der Firma Hitachi Kasai, Japan, als Elektrolyt LP30® (Merck, Deutschland) und einen Polyolefin-Separator der Firma Celgard, USA (Celgard+FS2226®). Es wurden jeweils mehrere Lade-Entlade-Zyklen unter Verwendung eines Potentiostaten der Firma Maccor (4300 Batterie Testsystem, Maccor Inc., Tulsa, OK, USA) gefahren. Die angegebenen Kapazitäten beziehen sich jeweils auf die Kapazität der Graphitelektrode.

Die erzielten Ergebnisse sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen:

Abb. 10: REM-Bild (Vergrößerung 200 µm) einer mit PVdF/NMP gebinderten Lithiumanode.

Abb. 11: CV einer mittels PVdF/NMP gebinderten Lithiumanode. Potentialbereich von 0,025 – 1,5 V, Scanrate 25 µV. Gegenelektrode: Graphit.

Abb. 12: Zyklentest einer mittels PVdF/NMP gebinderten Lithiumanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte beträgt 1,2 mA/cm².

Der Vorteil der mit OPPANOL/gesättigtem Kohlenwasserstoffdispergiermittel gebinderten Lithiumanode besteht darin, dass wesentlich höhere Lade- und Entladeraten realisiert werden können als bei der Verwendung von PVdF-Binder, vergleiche Abb. 8 und Abb. 11. Außerdem treten bei der Verwendung von OPPANOL weniger Schwankungen zwischen nachfolgenden Zyklen auf, d.h. das Zyklenverhalten ist stabiler.

Patentansprüche

1. Lithiummetallanode für eine galvanische Zelle, dadurch gekennzeichnet, dass sie sphärische Lithiummetallpartikel, die einen mittleren Durchmesser zwischen 5 und 200 µm aufweisen, enthält und dass diese mit Hilfe eines fluorfreien kautschukartigen Bindemittels gebunden sind.
2. Lithiummetallanode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärischen Lithiummetallpartikel bevorzugt einen mittleren Durchmesser zwischen 10 und 100 µm aufweisen.
3. Lithiummetallanode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine aromatischen Lösungsmittel enthält.
4. Lithiummetallanode nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das fluorfreie Bindemittel ausgewählt ist aus den Gruppen
 - gesättigte Polyolefine und Polyolefin-Copolymere wie Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Terpolymere und Polybutene sowie
 - ungesättigte Polymere (Dienpolymere und Diencopolymere) wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Poyisoprenkautschuke und Butylkautschuke sowie
 - heteroelementhaltige Copolymere, beispielsweise gesättigte Copolymerkautschuke wie Ethylen-Vinylacetate, hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke, Epichlorhydrin-Kautschuke, Acrylat-Kautschuke und Silikon-Kautschuke sowie ungesättigte Copolymere wie beispielsweise Nitril-Kautschuke.
5. Lithiummetallanode nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel bevorzugt EPDM-Terpolymere oder Polyisobutene eingesetzt werden.
6. Lithiummetallanode nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenschicht leitfähigkeitsverbessernde Additive (beispielsweise Ruße, feinverteilte Graphite oder nicht mit Lithium legierbare Metallpulver, wie Ti- und Ni-Pulver) enthält.
7. Lithiummetallanode nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis (Gew.:Gew.) zwischen Bindermaterial und Lithiumpulver im allgemeinen zwischen 1 zu 1 – 1.000, bevorzugt 1 zu 10 – 200 liegt.

8. Lithiummetallanode nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schichtdicke zwischen 10 und 500 µm, bevorzugt 15 bis 100 µm aufweist.
9. Galvanische Zelle, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine gebinderte Lithiumanode enthaltend sphärische Lithiummetallpartikel mit einem mittleren Durchmesser zwischen 5 und 200 µm aufweist, enthält und dass diese Partikel mit Hilfe eines fluorfreien kautschukartigen Bindemittels gebunden sind.
10. Galvanische Zelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das fluorfreie Bindemittel ausgewählt ist aus den Gruppen
 - gesättigte Polyolefine und Polyolefin-Copolymere wie Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Terpolymere und Polybutene sowie
 - ungesättigte Polymere (Dienpolymere und Diencopolymere) wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Poyisoprenkautschuke und Butylkautschuke sowie
 - heteroelementhaltige Copolymere, beispielsweise gesättigte Copolymerkautschuke wie Ethylen-Vinylacetate, hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke, Epichlorhydrin-Kautschuke, Acrylat-Kautschuke und Silikon-Kautschuke sowie ungesättigte Copolymere wie beispielsweise Nitril-Kautschuke.
11. Verfahren zur Herstellung einer Lithiummetallanode, dadurch gekennzeichnet, dass sphärische Lithiummetallpartikel mit einem mittleren Durchmesser zwischen 5 und 200 µm in der Lösung eines fluorfreien Bindemittels in einem gegenüber Lithiummetall inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch suspendiert werden, diese Suspension auf eine elektronisch leitfähige Folie aufgebracht wird und das Lösungsmittel aus der Anodenschicht abgedampft wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das fluorfreie Bindemittel ausgewählt ist aus den Gruppen
 - gesättigte Polyolefine und Polyolefin-Copolymere wie Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Terpolymere und Polybutene sowie
 - ungesättigte Polymere (Dienpolymere und Diencopolymere) wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Styrol-Butadien-Kautschuke, Poyisoprenkautschuke und Butylkautschuke sowie

- heteroelementhaltige Copolymeren, beispielsweise gesättigte Copolymerkautschuke wie Ethylen-Vinylacetate, hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke, Epichlorhydrin-Kautschuke, Acrylat-Kautschuke und Silikon-Kautschuke sowie ungesättigte Copolymeren wie beispielsweise Nitril-Kautschuke.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein oder mehrere flüssige, gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten zwischen 25 und 300°C, bevorzugt 60 und 200°C, beispielsweise gesättigte offenkettige oder zyklische Verbindungen oder handelsübliche Kohlenwasserstoff-Siedeschnitte verwendet werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel oder Lösemittelgemisch darüber hinaus Ether, oder Glymes (Ethylenglykoldialkylether) enthält oder daraus besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension weitere Hilfsstoffe, beispielsweise leitfähigkeitsverbessernde Additive (Ruße, feinverteilte Graphite oder nicht mit Lithium legierbare Metallpulver, wie Ti- und Ni-Pulver) enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithiummetallanode in einer Schichtdicke zwischen 10 und 500 µm, bevorzugt 15 bis 100 µm auf die elektrisch leitfähige Folie aufgetragen wird.
17. Verfahren nach Anspruch 11 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass nach Trocknung der Anodenbeschichtung ein Verdichtungsprozess vorgenommen wird, für den in der Regel ein Kalander eingesetzt wird.

Li-Pulver mit Decan und Decan-OPPANOL B 200

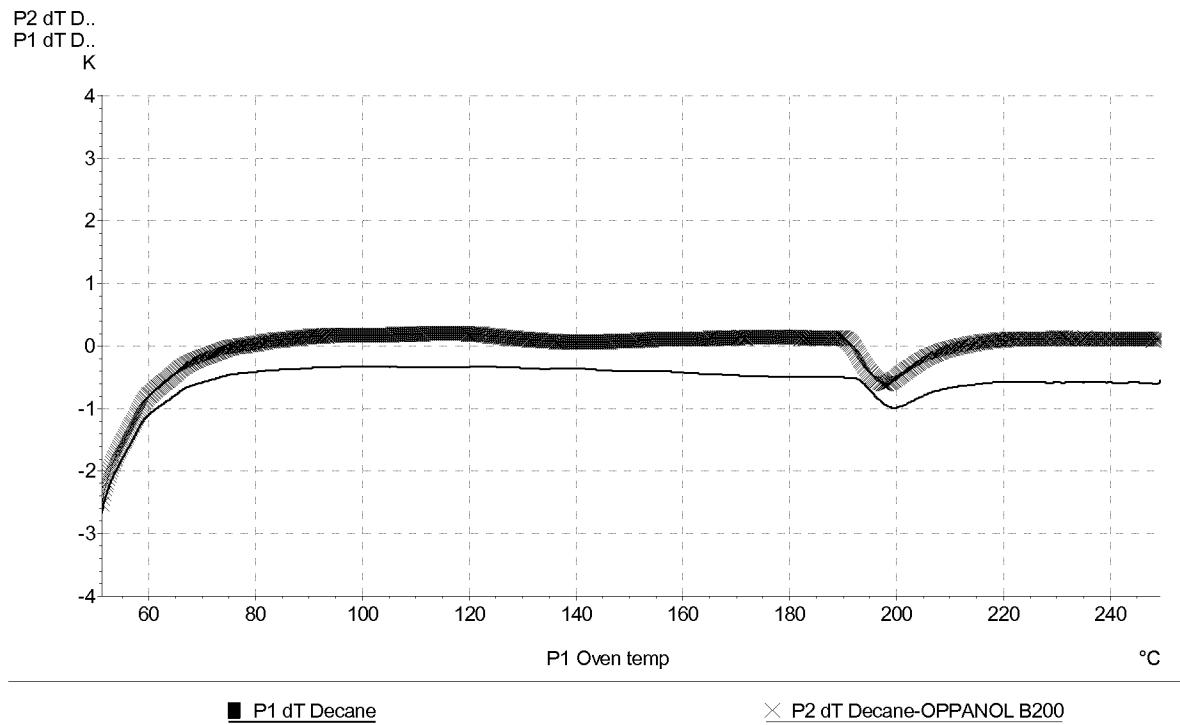


Abb. 1: Stabilität von Li-Pulver in Kontakt mit Decan bzw. Decan-OPPANOL B200

Radex-Test Lithiummetall mit Decan

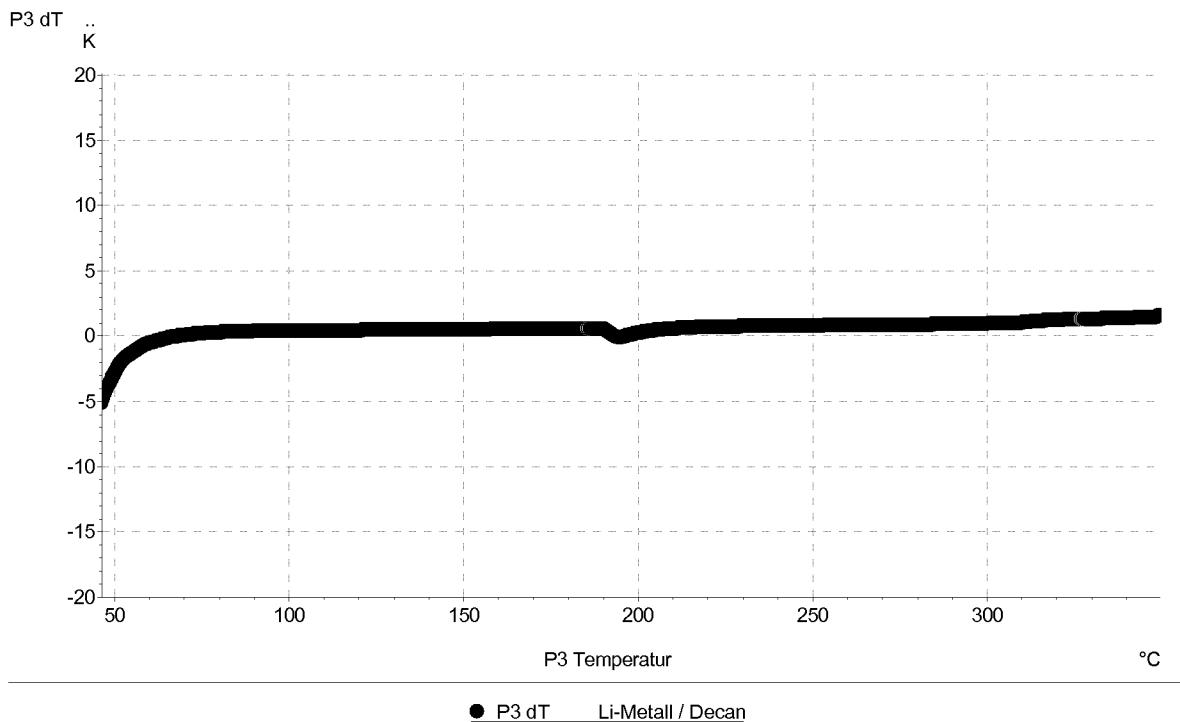


Abb. 2: Stabilität von Li-Pulver in Kontakt mit Decan bis 350°C

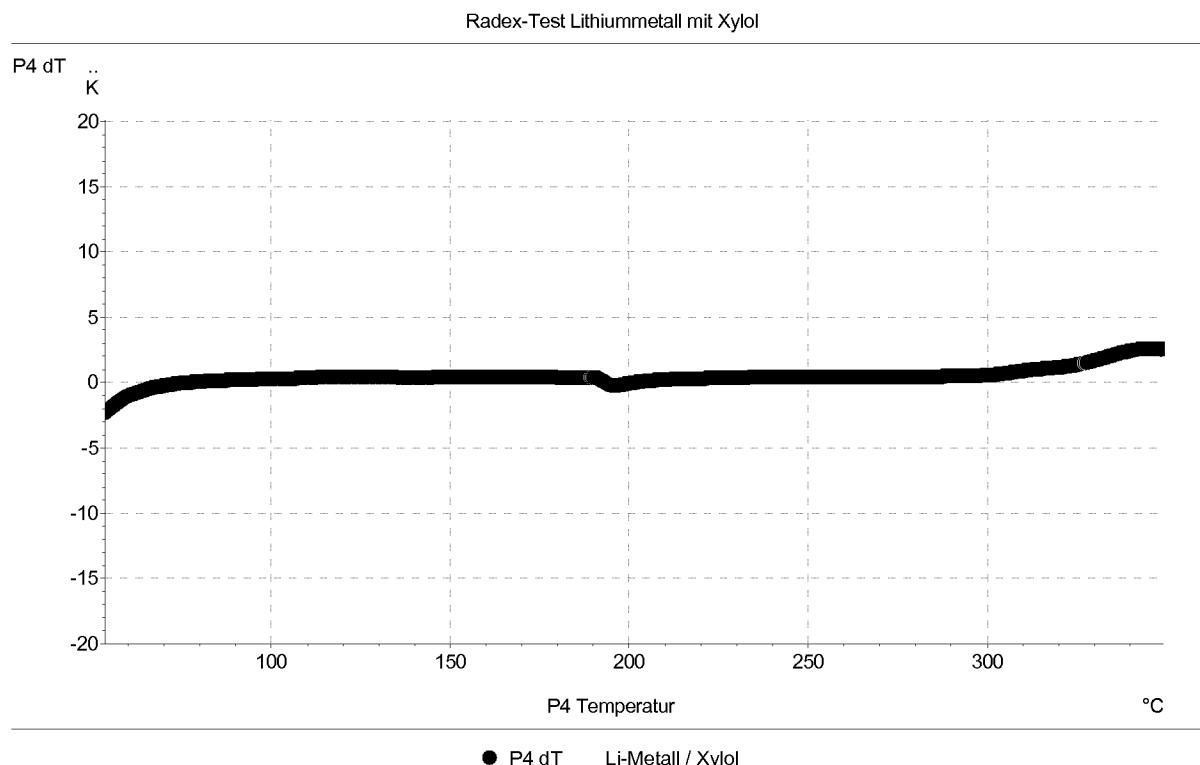


Abb. 3: Stabilität von Li-Pulver in Kontakt mit Xylool bis 350°C

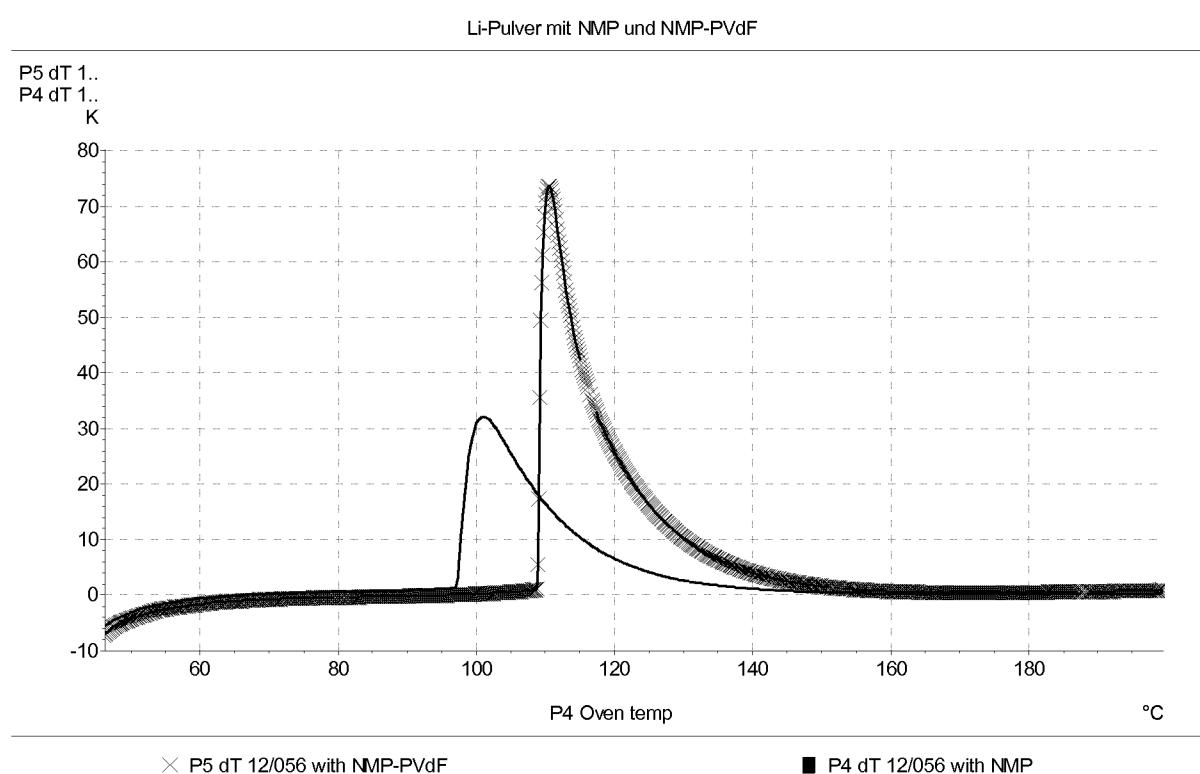


Abb. 4: Stabilität von Li-Pulver in Gegenwart von NMP bzw. NMP-PVdF

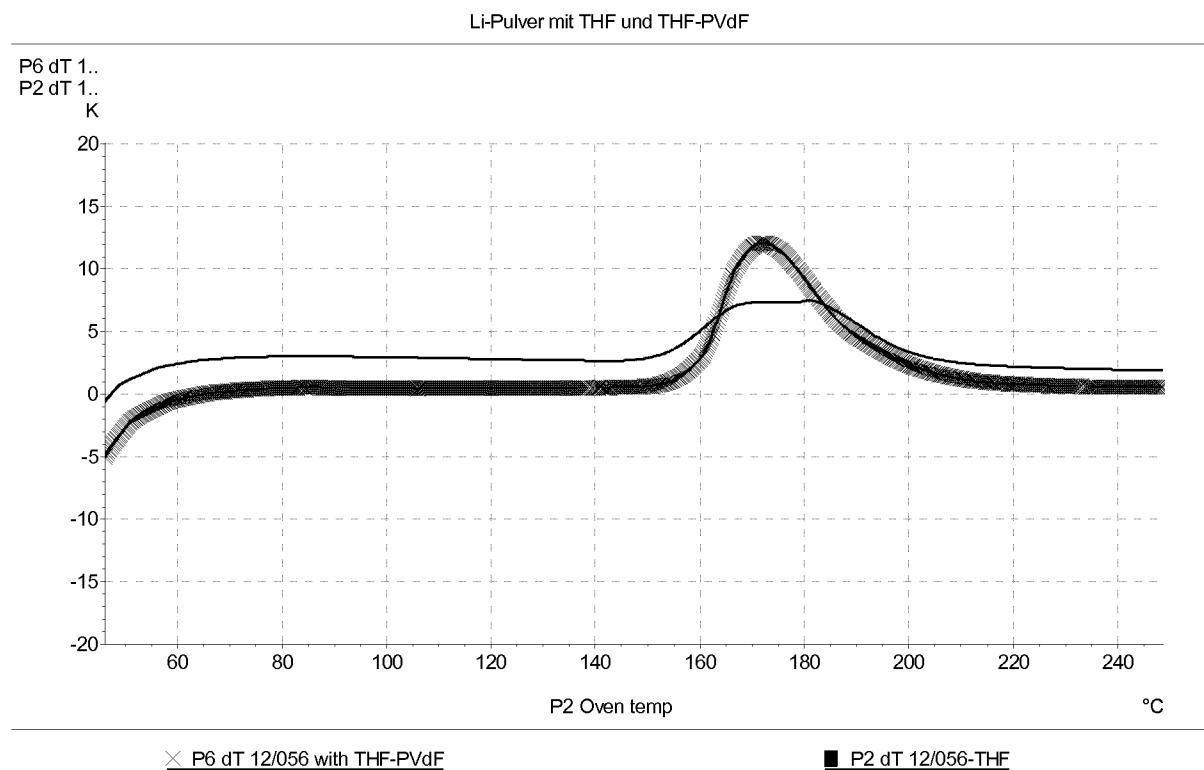


Abb. 5: Stabilität von Li-Pulver in Gegenwart von THF bzw. THF-PVdF

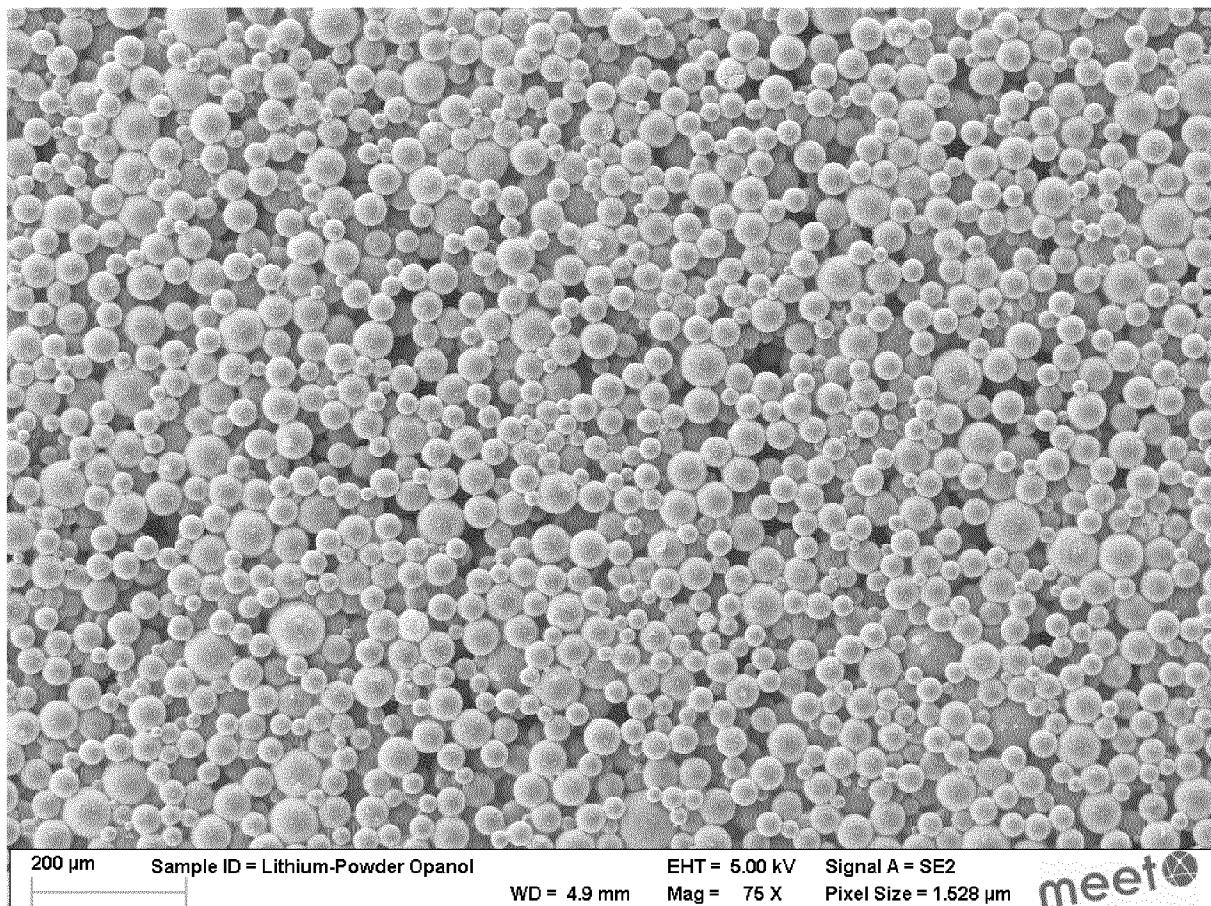


Abb. 6: REM-Bild [Vergrößerung 200 μm] einer mit OPPANOL/Hexan gebinderten Lithiummetallanode.

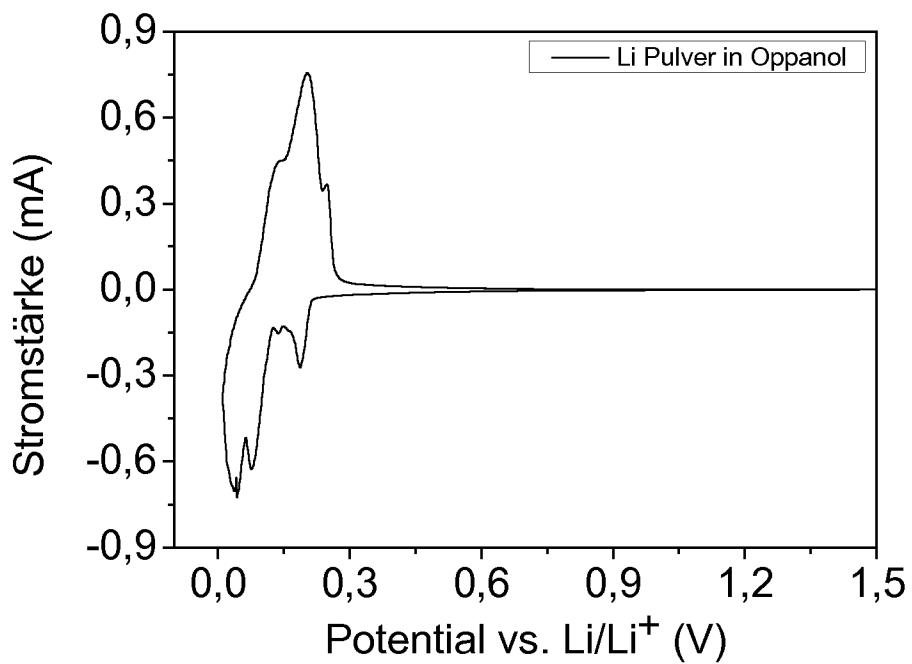


Abb. 7: CV einer mit OPPANOL B200 gebinderten Lithiummetallanode. Potentialbereich von 0,025 – 1,5 V, Scanrate 25 µV. Gegenelektrode: Graphit MAGD.

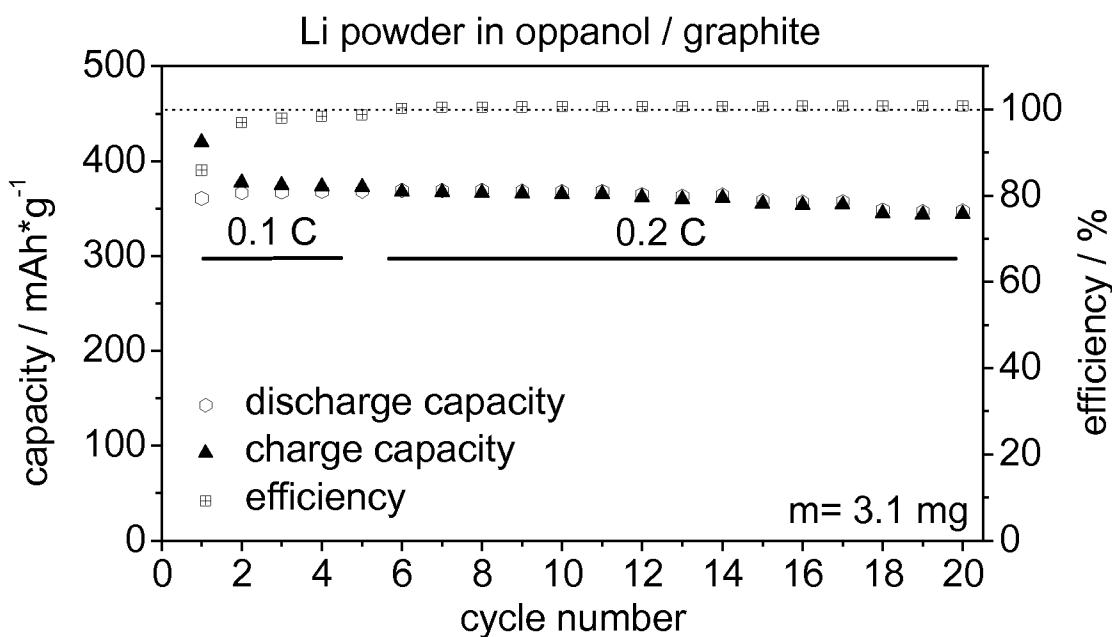


Abb. 8: Zyklentest (CCCV) einer mit OPPANOL B200 (Lieferant: BASF) gebinderten Lithiummetallanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte ist 1,2 mA/cm².

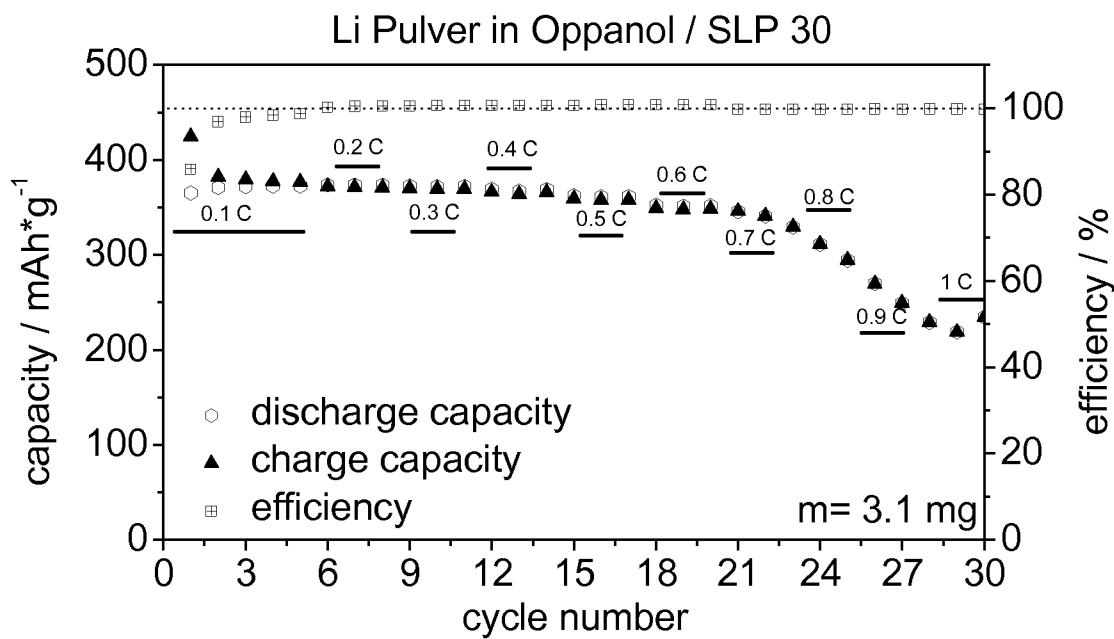


Abb. 9: C-Raten-Untersuchung einer mit OPPANOL gebinderten Lithiummetallanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte ist $1,2 \text{ mA/cm}^2$.

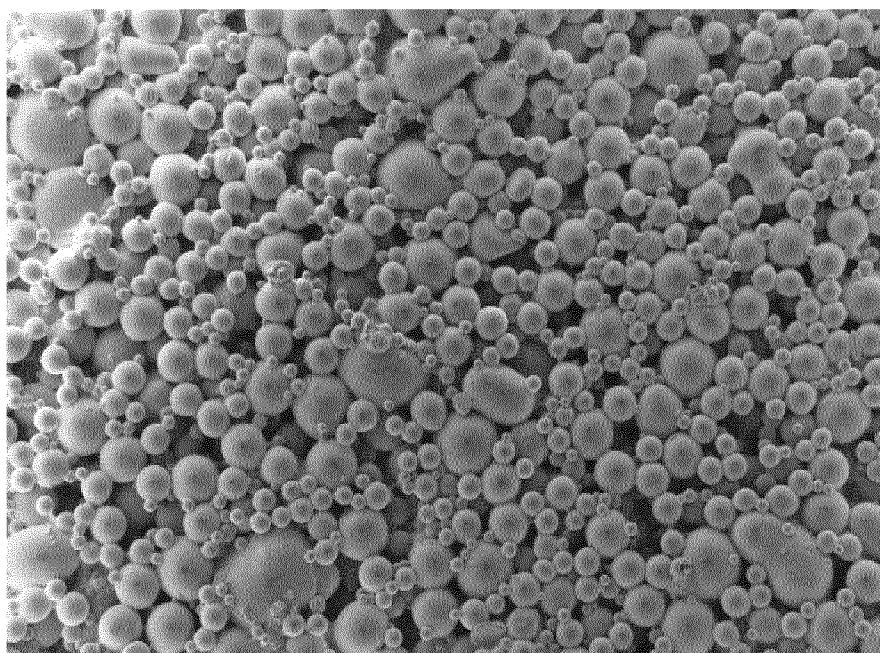


Abb. 10: REM-Bild (Vergrößerung 200 μm] einer mit PVdF/NMP gebinderten Lithiummetallanode.

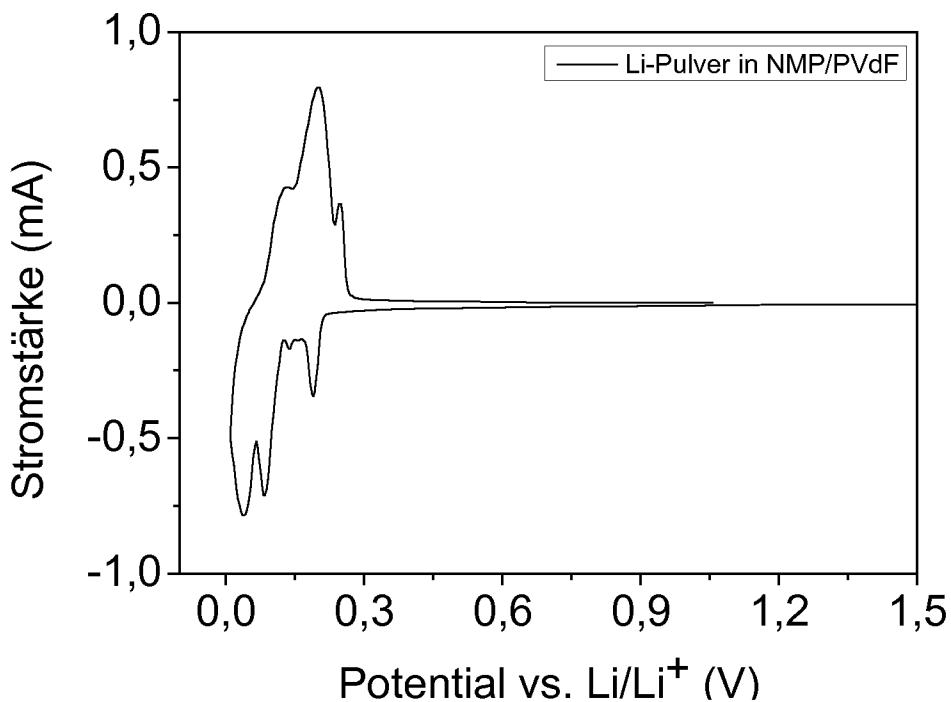


Abb. 11: CV einer mittels PVdF/NMP gebinderten Lithiummetallanode. Potentialbereich von 0,025 – 1,5 V, Scanrate 25 µV. Gegenelektrode: Graphit.

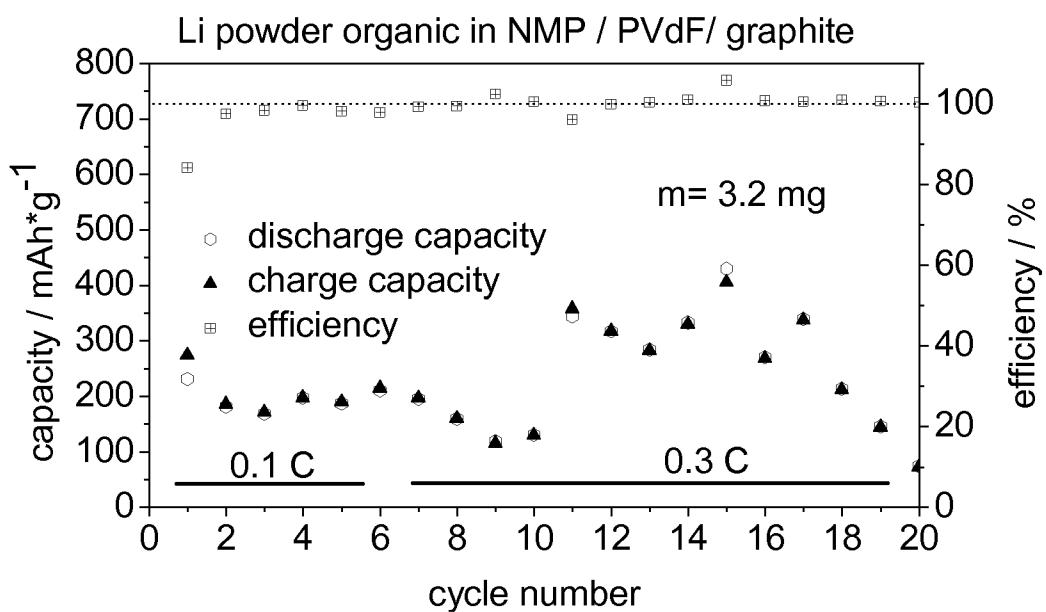


Abb. 12: Zyklentest einer mittels PVdF/NMP gebinderten Lithiummetallanode und Graphit als Gegenelektrode. Die Kapazität bezieht sich auf die Kapazität der Kohlenstoffelektrode. Stromdichte beträgt 1,2 mA/cm².

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/076364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	B22F1/00	H01M4/134	H01M4/1395	H01M4/38
		H01M4/04		H01M4/62
ADD.	H01M10/052			

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)

B22F 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/100983 A1 (VARTA MICRO INNOVATION GMBH [AT]; SCHARFECKER MICHAELA [AT]; KREN HARA) 2 August 2012 (2012-08-02) cited in the application page 5, line 18 - line 21; claim 1 page 11, line 16 - line 17 -----	1-17
A	WO 2008/143854 A1 (FMC CORP LITHIUM DIVISION [US]; YAKOVLEVA MARINA [US]; GAO YUAN [US];) 27 November 2008 (2008-11-27) cited in the application figures 1-2 -----	1-17
A	DE 196 42 878 A1 (BASF MAGNETICS HOLDING GMBH [DE]) 7 May 1997 (1997-05-07) page 4, line 55 - line 56; example 5 -----	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 March 2014	04/04/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076364

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2012100983	A1	02-08-2012	DE 102011003016 A1 EP 2668685 A1 WO 2012100983 A1		26-07-2012 04-12-2013 02-08-2012
<hr/>					
WO 2008143854	A1	27-11-2008	CA 2683204 A1 CN 101678459 A CN 103447541 A DE 112008001008 T5 EP 2144723 A1 GB 2460380 A JP 5258878 B2 JP 2010535936 A KR 20100022006 A RU 2009146567 A US 2008283155 A1 US 2011300385 A1 WO 2008143854 A1		27-11-2008 24-03-2010 18-12-2013 15-04-2010 20-01-2010 02-12-2009 07-08-2013 25-11-2010 26-02-2010 27-06-2011 20-11-2008 08-12-2011 27-11-2008
<hr/>					
DE 19642878	A1	07-05-1997	DE 19642878 A1 FR 2740613 A1 GB 2306761 A JP H09219200 A KR 100433813 B1 US 5891593 A		07-05-1997 30-04-1997 07-05-1997 19-08-1997 20-10-2004 06-04-1999
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076364

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B22F1/00 H01M4/134 H01M4/1395 H01M4/38 H01M4/62
H01M4/04
ADD. H01M10/052

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B22F 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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/100983 A1 (VARTA MICRO INNOVATION GMBH [AT]; SCHARFECKER MICHAELA [AT]; KREN HARA) 2. August 2012 (2012-08-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 18 - Zeile 21; Anspruch 1 Seite 11, Zeile 16 - Zeile 17 -----	1-17
A	WO 2008/143854 A1 (FMC CORP LITHIUM DIVISION [US]; YAKOVLEVA MARINA [US]; GAO YUAN [US]);) 27. November 2008 (2008-11-27) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 1-2 -----	1-17
A	DE 196 42 878 A1 (BASF MAGNETICS HOLDING GMBH [DE]) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Seite 4, Zeile 55 - Zeile 56; Beispiel 5 -----	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

27. März 2014

04/04/2014

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

Steinreiber, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076364

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012100983 A1	02-08-2012	DE 102011003016 A1 EP 2668685 A1 WO 2012100983 A1	26-07-2012 04-12-2013 02-08-2012
<hr/>			
WO 2008143854 A1	27-11-2008	CA 2683204 A1 CN 101678459 A CN 103447541 A DE 112008001008 T5 EP 2144723 A1 GB 2460380 A JP 5258878 B2 JP 2010535936 A KR 20100022006 A RU 2009146567 A US 2008283155 A1 US 2011300385 A1 WO 2008143854 A1	27-11-2008 24-03-2010 18-12-2013 15-04-2010 20-01-2010 02-12-2009 07-08-2013 25-11-2010 26-02-2010 27-06-2011 20-11-2008 08-12-2011 27-11-2008
<hr/>			
DE 19642878 A1	07-05-1997	DE 19642878 A1 FR 2740613 A1 GB 2306761 A JP H09219200 A KR 100433813 B1 US 5891593 A	07-05-1997 30-04-1997 07-05-1997 19-08-1997 20-10-2004 06-04-1999
<hr/>			