

(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
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

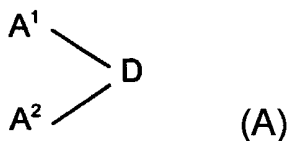
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/33656 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 10/40**, 4/62, 4/02
- (74) Anwälte: **OLGEMÖLLER, Luitgard** usw.; Leonhard Olgemöller Fricke, Postfach 10 09 57, 80083 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10259
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Oktober 2000 (18.10.2000)
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 52 335.5 29. Oktober 1999 (29.10.1999) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BIRKE, Peter** [DE/DE]; Drosselweg 2, 25524 Itzehoe (DE). **SALAM, Fatima** [DE/DE]; Pasleker Strasse 5, 25524 Itzehoe (DE).
- Veröffentlicht: — Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FILMS FOR ELECTROCHEMICAL COMPONENTS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: FOLIEN FÜR ELEKTROCHEMISCHE BAUELEMENTE SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a past-like mass that can be used in electrochemical components. Said mass comprises a heterogeneous mixture from (1) a matrix (A) that comprises at least one organic polymer, the precursors thereof or the prepolymers thereof and a plasticizer or that consists of these components and (2) an inorganic material in the form of a solid substance (B) that can be electrochemically activated and that is not soluble in the matrix and in water, with the proviso that the mixture does not contain a conductor that is soluble in the plasticizer and that is different from (B). The invention

also relates to layers (films) and electrochemical interlaminar structures (for example electrochemical cells). The plasticizer used is preferably at least one substance that carries the group (a), wherein A¹ and A² may independently represent R¹, OR¹, SR¹ or NHR¹, with R¹ equal C₁-C₆ alkyl, or A¹ and A² together with D form a 5-membered heterocyclic ring and D may represent C=O, S=O, C=NH or C=CH₂ and may also represent O, S, NH or CH₂ if D together with A¹ and A² forms a 5-membered heterocyclic ring. The invention also relates to methods for producing the inventive films and interlaminar structures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine in elektrochemischen Bauelementen verwendare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus (1.) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere sowie einen Plastifizierer enthaltenden oder aus den genannten Bestandteilen bestehenden Matrix (A) und (2.) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix und in Wasser nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz (B), mit der Massgabe, dass ein im Plastifizierer löslicher, von (B) verschiedener Leiter in der Mischung nicht vorhanden ist, sowie daraus hergestellte Schichten (Folien) und elektrochemische Schichtverbünde (z.B. elektrochemische Zellen). Bei dem eingesetzten Plastifizierer handelt es sich bevorzugt um mindestens eine Substanz, die die Gruppierung (a) trägt, wobei A¹ und A² unabhängig voneinander R¹, OR¹, SR¹ oder NHR¹ mit R¹ gleich C₁-C₆-Alkyl bedeuten können oder A¹ und A² mit D zusammen einen Hetero-5-Ring ausbilden und D C=O, S=O, C=NH oder C=H₂ bedeuten kann und ausserdem dann, wenn D mit A¹ und A² einen Hetero-5-Ring bildet, auch O, S, NH oder C₂ bedeuten kann. Die vorgliegende Erfindung stellt darüber hinaus Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemässen Folien und Schichtverbünde bereit.

WO 01/33656 A1



— *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Folien für elektrochemische Bauelemente sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Materialien mit elektrochemischen Eigenschaften, und zwar insbesondere Folien und daraus hergestellte Schichtverbünde sowie pastöse Massen, die für die Herstellung dieser Folien geeignet sind. Die Erfindung eignet sich für die Herstellung von Batterien, Akkumulatoren, elektrochromen Elementen oder dergleichen, insbesondere für wiederaufladbare Systeme in Folientechnologie, die nachstehend auch als Zellen oder ganz allgemein als "Systeme" bezeichnet werden. Diese Systeme sollen unter anderem auch solche umfassen, die im angelsächsischen Sprachraum mit *primary* und *secondary batteries, systems* und *cells* bezeichnet werden.

Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Ziel ist es, Folienverbünde zu erhalten, die einerseits so flexibel sind, daß man sie beispielsweise aufrollen oder einer anderen gewünschten Form anpassen kann, und die andererseits durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften aufweisen. Diese Bauweise (Folientechnologie) sollte mit wenigen Ausnahmen wesentliche Vorteile bieten. Nicht anwenden wird man sie meist nur dann nicht, wenn (a) extreme Anforderungen an das System zu stellen sind oder (b) besondere elektrochemische Vorteile vorliegen.

In der Patentliteratur ist eine Reihe von Verfahren zum Herstellen solcher Folien beschrieben. Das US-Patent 5,009,970 beschreibt die Herstellung eines festen Polymerelektrolyten für die Verwendung in einer elektrochemischen Zelle (beispielsweise einer wiederaufladbaren Lithiumzelle). Als Polymer wird Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt, das mit einem geeigneten Lithiumsalz in Wasser versetzt wird, wodurch ein Komplex aus den beiden Bestandteilen gebildet wird. Durch Bestrahlen wird das PEO vernetzt. Man erhält ein Hydrogel, das anschließend im Vakuum getrocknet werden soll. Das US Patent 5,041,346 beschreibt ebenfalls eine oxymethylenvernetzte Variante eines Ethylenoxid-Polymerelektrolyten, in der zusätzlich ein Weichmacher enthalten ist, der vorzugsweise ionensolvatisierende Eigenschaften aufweist, z.B. ein dipolares aprotisches Solvens wie γ -Butyrolacton sein kann. Allerdings ist berichtet worden, daß die Ionenleitfähigkeit solcher Komplexe im Vergleich zu reinem festem Lithiumsalz zwar drastisch erhöht ist, für den Einsatz als Elektrolytschicht in elektrochemischen Bauelementen jedoch nicht ausreicht.

Die US 5,707,759 beschreibt ein Anodenmaterial, ebenfalls für eine wiederaufladbare Lithiumzelle, wobei das polymere Material in diesem Falle aus Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral erzeugt wird. Diese Materialien werden in einem Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, N-Methylpyrrolidon) gelöst und mit dem elektrochemisch aktivierbaren Material (Graphit) versetzt. Die entstandene Paste wird auf einem Träger ausgestrichen und getrocknet.

Die US 5,456,000 beschreibt wiederaufladbare Batteriezellen, die durch Laminierung von Elektroden- und Elektrolytzellen aus selbsttragenden Folien erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus LiMn_2O_4 -Pulver in einer Matrix-Lösung aus einem Copolymeren hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix-Lösung eines Copolymeren. Zwischen den Elektrodenschichten wird eine Elektrolyt/Separatormembran angeordnet. Hierfür wird ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluorpropylen-Copolymeres in Aceton oder THF oder dgl. mit einer großen Menge einer Substanz wie Propylencarbonat oder Dimethylphthalat oder einem anderen höhersiedenden Plastifizierer umgesetzt, die sich als Lösungsmittel für Elektrolytsalze eignet. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt. Um die Batterie zu aktivieren, wird sie in die entsprechende Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die Separatormembran mit der Elektrolytlösung vollsaugt. Der hohe Anteil an Plastifizierer bewirkt, daß die Folien eine sehr schlechte Alterungsbeständigkeit aufweisen; nach Lagerzeiten von mehreren Wochen werden Konsistenzänderungen und Brüchigkeit bis zum Zerfall zu Pulver beobachtet, was möglicherweise aufgrund einer Interaktion mit der Umgebungsfeuchte beruht. In der als bevorzugt beschriebenen Variante wird daher das Plastifiziermittel zuvor ausgetrieben, was durch aufwendige Waschschriffe erfolgen muß. Außerdem wird die Aufnahmefähigkeit für den Elektrolyten verringert. Durch den Waschschriff entstehen außerdem Spannungen und Dekontaktierungen in einer mit dieser Folie hergestellten Zelle; die mechanische Stabilität ist stark beeinträchtigt. Auch beobachtet man elektrochemische Zersetzungen, wenn die Zelle später aktiviert wird. Da die Folien vor dem Entfernen des Plastifizierers laminiert werden, kann die Lamination nur bei einer gegenüber dem Schmelzpunkt des Polymers (ca. 145-150°C) reduzierten Temperatur erfolgen, die je nach Anteil an Plastifizierer 80-130 °C nicht überschreiten darf. Ein weiterer Nachteil ist der durch die Porenstruktur entstandene direkte Kontakt des sodann eingefüllten Flüssigelektrolyten mit den Kontaktnetzen, bei denen es sich in der Regel um Aluminium auf der positiven Seite und Kupfer auf der

negativen Seite handelt. Es kann hierdurch in der Folge zu Zersetzungen des Elektrolyten zwischen zwei Metallen ohne Referenz kommen.

Alle Folien des voranstehend diskutierten Standes der Technik weisen einen oder mehrere der folgenden Nachteile auf:

(I) Die Druck- bzw. Hitze-Laminierung der einzelnen Folien zu einem elektrochemischen Schichtverbund ist unzureichend.

(II) Die elektrochemische Stabilität der aus dem Folienlaminat erzeugten Elemente ist ungenügend.

(III) Die Folien schrumpfen, reißen oder verkleben nach Extraktion des Lösungsmittels.

(IV) Die Alterungsstabilität der anwendungsbereiten Folien ist unzureichend, insbesondere bei chemischen oder mechanischen Belastungen, selbst wenn diese nur sehr gering sind.

(V) Eine Reihe der vorgeschlagenen Plastifizierer wie Dialkylphthalate sind giftig bzw. gewässertoxisch. Andere sind nicht oder nur schwer recycelbar.

(VI) Manche der Folien sind hygroskopisch. In einem solchen Falle wird das Laminat bei der Lamination aufgrund von Wärme- und Druckeinwirkung durch Wasserdampfblasen dekontaktiert und teilweise zerstört. Insbesondere Folien für Lithiumzellen und für alle Systeme, bei denen selbst unter Ausnutzung eines möglichen Überspannungspotentials Wasser zersetzt werden kann, dürfen nicht hygroskopisch sein.

(VII) Die Flexibilität und Stabilität der erhaltenen Folie ist nicht ausreichend, um aufgerollte elektrochemisch aktive Systeme daraus herzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Folien mit verbesserten Eigenschaften, aus denen sich elektrochemische Bauelemente in Form dünner Schichtverbünde herstellen lassen. Die so hergestellten Folien sollen die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Außerdem sollen pastöse Massen bereitgestellt werden, aus denen sich derartige Folien herstellen lassen.

Insbesondere soll die Erfindung Folien mit sehr hoher Flexibilität und Reißfestigkeit bereitstellen, wobei die daraus laminierten Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften Produkte wie wiederaufladbare Batterien (Akkumulatoren), elektrochrome Bauelemente oder dergleichen liefern, die ebenfalls eine hohe Flexibilität und sehr gute Elektronen- und Ionenleitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß in elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen bereitgestellt werden, die eine

heterogene Mischung aus einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere sowie einen Plastifizierer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix (A) und einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz (B) umfaßt. Aus diesen Massen lassen sich Folien mit den gewünschten Eigenschaften fertigen, die dann ihrerseits zu entsprechenden elektrochemischen Bauelementen verbunden werden können.

Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert dabei, daß das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material in Form einer Festsubstanz ein ionenleitendes oder elektronenleitendes Material sein muß, das sich als Elektrodenmaterial oder Festelektrolyt eignet.

Einen im Plastifizierer löslichen, von (B) verschiedenen Leiter (unabhängig davon, ob Ionen-, Elektronen- oder gemischter Leiter) soll diese Mischung nicht aufweisen.

Die Erfindung wird auch durch Figuren näher erläutert, wobei die **Figuren 1-3** die Zykeldaten dreier Zellen zeigen, die gemäß Beispiel 1 hergestellt wurden.

Die Masse erhält ihre pastöse Konsistenz durch die Verwendung einer geeigneten Matrix (A). Der Ausdruck "pastös" soll dabei bedeuten, daß die Masse nach ihrer Herstellung mit Hilfe von gängigen Pastenauftragsverfahren verarbeitbar ist, beispielsweise kalandriert, extrudiert, gegossen, aufgestrichen, aufgespachtelt, aufgerakelt oder mit diversen Druckverfahren auf einem Untergrund aufgebracht werden kann, wobei vor allem, aber nicht ausschließlich selbsttragende Schichten erzeugt werden sollen. Je nach Bedarf kann die Masse dabei relativ dünnflüssig bis sehr zäh gehalten werden.

Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, flüssige oder pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren Additionspolymeren oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes endvernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Pfropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-Epoxiharz,

kalt gehärtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Die pastöse Masse wird dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer und dem
5 Plastifizierer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente (B), gebildet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer. Im Prinzip
10 besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymere sein; die Copolymere können statistische Copolymere, Pfropfcopolymere, Blockcopolymere oder
15 Polyblends sein; eine Beschränkung ist hier nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluorierte Kohlenwasserstoff-Polymere wie Teflon, Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende
20 Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind Polystyrol oder Polyurethan. Als besonders bevorzugte Beispiele für Copolymere seien Copolymere von Teflon und amorphem Fluorpolymer sowie Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als
25 Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysaccharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose, Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat,
30 Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

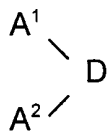
Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann
35 bekannt.

Ein wesentlicher Bestandteil der Matrix (A) ist ein Plastifizierungsmittel (auch als Weichmacher bezeichnet) für das bzw. die eingesetzten Polymere. Unter "Plastifizierer"

oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmoleküle gebunden werden und die dadurch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolekülen verringern und damit die Erweichungstemperatur und die Sprödigkeit und Härte der Kunststoffe herabsetzen. Damit soll hier auch eine Reihe von Substanzen mit umfaßt sein, die üblicherweise als Quellmittel bezeichnet werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers im erfindungsgemäßen Sinn bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Erfindungsgemäß ist das elektrochemisch aktivierbare Material der pastösen Masse (B) nicht im Plastifizierer (und selbstverständlich auch nicht im gegebenenfalls eingesetzten Lösungs- oder Quellmittel für das Polymere) löslich.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich alle oben aufgelisteten Nachteile gleichzeitig vermeiden und weitere, weiter unten aufgelistete besondere Vorteile erzielen lassen, wenn der Plastifizierer unter Substanzen und Mischungen von Substanzen ausgewählt ist, die die Gruppierung



tragen, wobei A^1 und A^2 unabhängig voneinander R^1 , OR^1 , SR^1 oder NHR^1 bedeuten oder A^1 und A^2 mit D zusammen einen Hetero-5-Ring ausbilden und D $C=O$, $S=O$, $C=NH$ oder $C=CH_2$ bedeuten kann und außerdem dann, wenn D mit A^1 und A^2 den genannten Hetero-5-Ring bildet, auch O, S, NH oder CH_2 bedeuten kann. R^1 stellt einen C_1 - C_6 -Alkylrest (gerad- oder verzweigt-kettig, ggf. auch cyclisch) dar. Bevorzugt ist R^1 gleich Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n- oder iso-Butyl.

Unter die vorstehend genannten Kriterien fallen vor allem Carbonate bzw. Ester und deren Schwefel- und Amino-Analoga.

Die räumliche Struktur der erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft aufgefundenen Plastifizierer umfaßt, wie aus der obigen Formel leicht erkennbar, die Gruppe A^1 -D- A^2 , in der die Bindungen von D entweder durch einen Ringschluß zwischen A^1 und A^2 unter Ringspannung stehen oder worin D ein vierbindiges Atom enthält, das eine Doppelbindung und zwei Einfachbindungen ausbildet. Daraus resultiert, daß die

Gruppe A¹-D-A² eine tetraedrische, planartetraedrische oder planare Grundstruktur aufweist.

In einer bevorzugten Ausgestaltung sind A¹ und A² aus den Gruppen O, CHR², NH oder S gebildet, wobei R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, und bilden mit D zusammen einen Hetero-5-Ring. Stärker bevorzugt sind A¹ plus A² in diesem Ring -E¹-CHR²-CHR²-E²-, worin E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und S, O, CHR² oder NH bedeuten. Ganz besonders bevorzugte Plastifizierer sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt, die gleichzeitig die Einstufung der Substanz(en) in die jeweilige chemische Gefahrenklasse auflistet.

Tabelle 1

Name	Aussehen	Summenformel	Einstufung
Dimethylsulfoxid*	tetraedrisch	C_2H_6OS	X_i
Dimethylcarbonat Ethylmethylcarbonat Diethylcarbonat Methylpropylcarbonat	tetraedrisch, lineare Anteile	$C_3H_6O_3$ $C_4H_8O_3$ $C_5H_{10}O_3$ $C_5H_{10}O_3$	unbedenklich
Ethylencarbonat	tetraedrisch, Fünfeckring etherartig	$C_3H_4O_3$	X_i
1* Ethylensulfit		$C_2H_4O_3S$	unbedenklich
2* N-N'- Ethylenharnstoff		$C_3H_6N_2O$	X_n
3* Propylencarbonat CH₃-Gruppe		$C_4H_6O_3$	X_i
4* Dioxolan		$C_3H_6O_2$	unbedenklich
5* Tetrahydrofuran	Fünfeckring, etherartig	C_4H_8O	X_i
6* γ -Butyrolacton O-Gruppe		$C_4H_6O_2$	X_n

* Das Dimethylsulfoxid ist aus dem Dimethylcarbonat strukturell ableitbar, indem man die zwei Sauerstoffatome, die mit Einfachbindungen an das zentrale C-Atom des Tetraeders geknüpft sind, wegläßt, und das zentrale C-Atom gegen Schwefel substituiert, 1* Beim Ethylensulfit ist gegenüber dem Ethylencarbonat das zentrale C-Atom im Tetraeder gegen Schwefel substituiert, 2* Beim N-N'-Ethylenharnstoff sind gegenüber dem Ethylencarbonat die zwei Sauerstoffatome, die mit Einfachbindungen

an den Tetraeder geknüpft sind, durch NH-Gruppen ersetzt, 3* Das Propylencarbonat verfügt gegenüber dem Ethylencarbonat über eine zusätzliche CH₃-Methylgruppe, die gegen ein Wasserstoff der CH₂-Gruppe substituiert ist, 4* Beim Dioxolan ist gegenüber dem Ethylencarbonat das Sauerstoffatom, das mit einer Doppelbindung an das C-Atom des Tetraeders geknüpft ist, durch eine H₂-Gruppe ersetzt der Charakter wird dadurch in Richtung eines Ethers verschoben, 5* Das Tetrahydrofuran leitet sich vom Ethylencarbonat ab, indem man das zentrale C-Atom des Tetraeders durch ein Sauerstoffatom sowie die Sauerstoffatome, die durch Einfachbindungen mit dem Tetraeder verknüpft waren durch CH₂-Gruppen substituiert, der Tetraeder verschwindet dadurch und es bleibt die Fünfeckringstruktur, der chemische Charakter verschiebt sich in Richtung eines zyklischen Ethers, 6* Das γ -Butyrolacton wiederum leitet sich vom Tetrahydrofuran durch den Ersatz zweier Wasserstoffe einer CH₂-Gruppe, die mit dem Sauerstoffatom des Rings direkt verbunden ist, durch ein Sauerstoffatom ab.

Der Plastifizierer in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besitzt einen direkten Einfluß auf Konsistenz, Homogenität und Flexibilität der Folie. Besonders bevorzugt sind dabei Substanzen mit einer asymmetrischen Ringstruktur; bei einer symmetrischen Ringstruktur werden ebenfalls sehr gut Ergebnisse erzielt, die nur äußerst geringfügig ersterer Gruppe nachstehen. Ohne geschlossenen Ring fällt das Ergebnis etwas zurück, möglicherweise wegen einer höheren Flüchtigkeit. Besonders überraschend sind die Lagerfähigkeit und die Flexibilität des Materials auch bei sehr geringem Plastifiziereranteil deutlich verbessert. Diese Eigenschaften sind umso verblüffender, als viele Substanzen, die unter die Definition des erfindungsgemäß einzusetzenden Plastifizierers fallen, bisher eher als Quellmittel bekannt waren.

Die erfindungsgemäß verbesserte elektrochemische Stabilität der aus den voranstehend beschriebenen Pasten und Schichten bzw. Folien hergestellten elektrochemischen Bauelemente kann möglicherweise dadurch zustandekommen, daß durch eine elektrochemische Seitenreaktion beim Formieren (erstmaligem Laden und Cyclen) der Zelle auf beiden oder lediglich nur einer der beiden Seiten (i.e. der positive/negative Elektrode) eine dünne, ionen- oder gemischtleitende feste Schicht als Reaktionsprodukt des Plastifizierers mit Lithium und/oder anderen Elektrodenbestandteilen gebildet wird. Insbesondere Schwefel und Stickstoff im Plastifizierer scheinen die Bildung einer solchen Schicht verknüpft mit guter ionischer Leitfähigkeit auf der negativen Seite zu fördern. Die elektrochemische Stabilität gegen Oxidation (positive Seite) wird durch einen Tetraeder und/oder durch einen Ring in der Molekülstruktur des Plastifizierers extrem begünstigt. Substitutionen mit Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff oder hieraus gebildeten Gruppen im Molekül scheinen

gegenläufig zu sehr hohen Oxidationsstabilitäten zu sein.

Es ist bevorzugt, daß der Plastifizierer in einer nicht zu großen Menge eingesetzt wird. Brauchbar können 0,05-50 Gew.-%, sein, bevorzugt sind bis zu 15 Gew.-%, stärker
5 bevorzugt sind etwa 12 Gew.-% oder darunter, noch stärker bevorzugt etwa bis zu 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 5 Gew.-% in der Matrix vorhanden, wobei die Menge auf die Menge des elektrochemisch aktivierbaren Materials bezogen ist. Empfehlenswert ist es dabei, die Menge an Plastifizierer immer so gering wie für das jeweilige System möglich zu halten. Wenn es wünschenswert ist,
10 aus verarbeitungstechnischen Überlegungen heraus eine relativ große Menge in die pastöse Masse einzuarbeiten, kann ein Teil des Plastifizierers anschließend (z.B. nach Ausformen der Folie) wieder entfernt werden, beispielsweise durch Vakuumextraktion bei z.B. bis zu 10^{-2} mbar, ggf. bei erhöhter Temperatur (bis etwa 150°C, vorzugsweise bei 65-80°C). Alternativ kann die Extraktion bei Umgebungsdruck durch Trocknen und
15 Erwärmen bei vorzugsweise 120°C, ggf. auch bis zu 200°C, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen werden üblicherweise durch Vermischen der erforderlichen Bestandteile, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels für das organische Polymer oder dessen Vorstufe oder dessen Präpolymere der Matrix (A),
20 hergestellt. Die Anwendung von Druck, z.B. durch Einsatz eines Extruders, ist dabei in der Regel nicht erforderlich, kann aber gegebenenfalls ins Auge gefaßt werden.

Die erfindungsgemäße Feststellung, daß die Anwesenheit von Plastifizierer, besonders der bevorzugten Strukturen, die Eigenschaften der erzeugten Folie deutlich verbessert,
25 wobei aber die Menge dieses Plastifizierers in vorteilhafter Weise möglichst gering gehalten werden sollte, war überraschend. Möglich ist, daß eine unerwartete Eigenschaft der Polymer-Weichmacher-Gemische hierfür mitverantwortlich ist: Wird eine für die Konsistenz der Folie gerade noch tolerierbare Minimalmenge verwendet, so kann die Lamination der Folien erstaunlicherweise bei Temperaturen im Bereich des
30 Schmelzpunkts des Polymeren oder etwas darüber erfolgen, obwohl Polymer-Weichmacher-Gemische in der Regel eine Schmelzpunktdepression zeigen sollten. Hierdurch resultieren Lamine, die über das Polymer laminiert sind und die daher besonders dauerhaft sind und besonders gute Kontakteigenschaften aufweisen. Erfolgt dagegen die Laminierung teilweise über den Plastifizierer, was bei hohen Plastifizierer-
35 Anteilen in der Matrix zwangsläufig der Fall ist, so hat dies nachteilige Folgen u.a. deshalb, weil der Plastifizierer mit der Zeit im Laminat diffundieren kann.

Ein weiterer Vorteil geringer Plastifizierungsmengen ist die Verminderung des Wassereintrages in die Folien (Plastifizierer sind meist hygroskopisch), das ggf. dort verbleiben und eingeschlossen werden kann. Es resultiert erfindungsgemäß ein extrem geringer Wassereinschluß bei der Fertigung, und die so hergestellten Folien lassen sich leicht und elegant nach Standardmethoden trocknen.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen eignen sich wie erwähnt für das Erzeugen von dünnen Schichten, z.B. Folien, aus denen Dünnschicht-Batterien und andere entsprechende elektrochemische Bauelemente wie z.B. elektrochrome Bauelemente hergestellt werden können. Die einzelnen Schichten oder Folien dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten aufeinander aufgebracht und in innigen Kontakt gebracht.

Die vorliegende Erfindung umfaßt daher weiterhin selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten oder Folien, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen erzeugt werden können. Die Schichten sind vorzugsweise flexibel.

Die Folien erhalten ihre Konsistenz über die oben näher beschriebene Matrix, die aus stützenden Polymeren wie voranstehend beschrieben, die gegebenenfalls (und vorzugsweise) in einem Lösungsmittel wie Aceton löslich sind, sowie einem oder mehreren Plastifizierer(n) (Weichmacher(n)) wie oben beschrieben besteht. Während das gegebenenfalls für die Herstellung der Paste eingesetzte Lösungsmittel während oder nach der Verfestigung der Paste in Folienform vorzugsweise wieder entfernt wird (z.B. durch Ausgasen im Vakuum und/oder durch Wärme), verbleibt der Plastifizierer zumindest anteilig in der entstandenen Folie. Der Verbleib des Plastifizierers trägt dazu bei, daß eine Sedimentation pulverförmiger Bestandteile während der Folienherstellung vermieden wird. Zwar besitzen viele der oben beschriebenen polymeren Zusammensetzungen (z.B. eine bevorzugte Zusammensetzung aus oder unter Verwendung wesentlicher Anteile eines Copolymeren aus Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen, (PVDF/HFP, Kynarflex)) einen nur geringen Kristallinitätsgrad, hohe Flexibilität und neigen nur wenig zum Verspröden. Eine mögliche Entmischung und Sedimentation bei der Folienherstellung läßt sich damit jedoch nicht sicher verhindern.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien, Tapes) als auch der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden

Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Wichtige Techniken sind das sog. Tape-Casting, das sog. „reverse-roll-on-coating“, Gießen, Spraysen, Pinseln oder Rollern. Die Verfestigung der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material beispielsweise durch Härten (von Harzen oder anderen Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymerisaten oder linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel oder auf ähnliche Art und Weise. Um selbsttragende Folien zu erhalten, kann beispielsweise eine geeignete pastöse Masse auf Kalandern in der geeigneten Dicke ausgeformt werden. Hier kann auf Standardtechnologie verwiesen werden. Selbsttragende Schichten können auch durch Auftragen der pastösen Masse auf ein Substrat und Abziehen der erzeugten Schicht nach ihrer Verfestigung gebildet werden. Die Beschichtung kann mit üblichen Pastenauftragsverfahren durchgeführt werden. Beispielhaft sei hier das Aufstreichen, Aufrakeln, Aufspritzen, Spincoating und dergleichen genannt. Auch Drucktechniken sind möglich. Die Laminierung von Folien zum Verbund erfolgt bei einer geeigneten Temperatur, für das vorerwähnte System PVDF/HFP z.B. in geeigneter Weise bei 100-250°C, bevorzugt im Bereich von 135-150°C. Gegebenenfalls können Temperaturgradienten gefahren werden. Endlosfolien können dynamisch-kontinuierlich laminiert werden. Der Druck dabei beträgt bevorzugt etwa 0,5 kg/20 cm².

In einer Ausgestaltung der Erfindung werden vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine Härtung kann natürlich auch thermisch oder chemisch (beispielsweise durch Eintauchen der erzeugten Schicht in ein entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

Die Herstellung von für elektrochemische Bauelemente vorgesehene Folien gemäß der vorliegenden Erfindung bietet eine Reihe von Vorteilen: (a) Die Fertigung hoher Stückzahlen mit Lagerfähigkeit der Ausgangsmaterialien ist günstig (die noch nicht zum elektrochemischen Schichtverbund verbundenen Schichten lassen sich sehr sicher lagern). (b) Eine flexible und variationsreiche Formgebung ist möglich. (c) Die Folien lassen sich raumsparend lagern (z.B. durch gestapelte und/oder aufgerollte Folienbahnen). (d) Durch die Abwesenheit niedrig siedender Materialien und Einsatz fester Ionenleiter ist eine höhere Temperaturbeständigkeit gegeben. (e) Die Folien sind aufgrund des festen Aggregatzustands der elektrochemisch aktivierbaren Bestandteile auslaufsicher und korrosionsbeständig. (f) Da in bevorzugter Weise im wesentlichen gesundheitlich unbedenkliche Matrices und Plastifizierer eingesetzt werden, können

nach dem Gebrauch der Binder wieder extrahiert und die Ausgangsmaterialien durch Filtern rückgewonnen und wiederverwertet werden. (g) Es lassen sich verschiedene Elektroden- und Elektrolytmaterialien unabhängig von ihrer Korngröße und -geometrie, ihrer Dichte und ihren funktionalen Gruppen an der Oberfläche in die Folien
5 einarbeiten. Dies gilt auch für Metallpulver, das als elektronischer Leitfähigkeitsverbesserer, auch mit speziellen Oberflächen (z.B. in Form von Flakes wie Nickelflakes) eingesetzt werden kann.

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung werden die erfindungsgemäß aus den
10 pastösen Massen hergestellten Folien anschließend mit einem zweiten, gelösten Elektrolyten imprägniert. Das kann beispielsweise dadurch geschehen, daß Elektrolytlösung auf die Folie oder den laminierten Folienverbund aufgesprüht oder die Folie bzw. der Folienverbund in die entsprechende Lösung eingetaucht wird. Dies kann
15 in besonders bevorzugter Weise bei solchen Folien/Folienverbünden erfolgen, aus denen ein Überschuß an Plastifizierer zuvor wie voranstehend beschrieben entfernt wurde oder bei denen bereits ursprünglich nur sehr wenig Plastifizierer eingesetzt wurde. Nach dem Befüllen der Folie oder des Folienverbundes wird dieser in vorteilhafter Weise getrocknet, z.B. einige Stunden lang auf 70-90°C gehalten. Bei
20 dieser "Konvertierung" bildet sich eine sehr dünne, flexible, ionenleitende Schicht aus Umsetzungsprodukten von Polymer, Weichmacher und Elektrolyt. Der Elektrolyt wird dabei infolge des beschriebenen Aufnahmeprinzips gelifiziert oder solidifiziert; das so hergestellte Tape oder die Zelle (also die Folie bzw. der Folienverbund) besitzen trotz Verwendung eines gelösten Elektrolyten eine besonders hohe Auslaufsicherheit. Als
25 Elektrolyte eignen sich beispielsweise Salze des Lithiums gut. Besonders vorteilhaft werden LiClO_4 , LiNO_3 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiSO_3CF_3 oder $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ oder Mischungen hiervon eingesetzt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Plastifizierer, wie voranstehend als erfindungsgemäßer Bestandteil der Matrix (A) definiert, eingesetzt, darunter bevorzugt solche mit Gruppierung $\text{A}^1\text{-D-A}^2$ wie ebenfalls voranstehend definiert, allein oder in Mischung. Der gewählte Plastifizierer bzw. die gewählte
30 Plastifizierermischung sollte bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sein.

Die erfindungsgemäßen Folien sind in ihrer Dicke nicht im besonderen beschränkt; der Fachmann wird die der Anwendung gemäße Dicke jeweils entsprechend auswählen. Geeignet sind beispielsweise Dicken von etwa 10 µm, stärker bevorzugt von etwa
35 50 µm, bis etwa 1 bis 2 mm und gegebenenfalls auch darüber (z.B. bis ca. 10 mm, wobei derartige Folien auch vorgesehen sein können, um kleindimensionierte Formen daraus auszustanzen, z.B. für Batterien und Akkumulatoren zur Verwendung in der Medizin wie Hörgerätebatterien). Folien zur Herstellung von elektrochemischen

Bauelementen in der sogenannten "Dickschicht-Technologie" weisen bevorzugt eine Dicke im Bereich von etwa 50 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von etwa 100-200 µm auf. Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnschicht-Bauelemente herzustellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu einigen µm). Diese Anwendung dürfte aber
5 beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere wiederaufladbare Akkumulatoren und andere Batterien oder elektrochrome Bauelemente, die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese umfassen.

15 Für die Herstellung von Schichtverbünden können die einzelnen pastösen Massen Lage für Lage aufeinander mittels Pastenauftragsverfahren aufgebracht werden. Dabei kann entweder jede einzelne Lage für sich vernetzt oder von Lösungsmittel befreit oder auf sonstige Weise in die Schichtform gebracht werden; es kann aber auch eine Verfestigung der einzelnen Matrices durch Vernetzung oder Abdampfen des Lösungs-
20 oder Quellmittels oder dergleichen nach Beendigung des Auftrags aller benötigten Schichten vorgenommen werden. Letzteres ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn die einzelnen elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem Druckverfahren aufgetragen werden, das analog zu einem Vielfarbendruck erfolgt. Als Beispiel hierfür sei die Flexodruck-Technik erwähnt, mit deren Hilfe kontinuierlich mehrere
25 Meter/Sekunde eines Substrats mit den erforderlichen elektrochemisch aktivierbaren Schichten bedruckt werden können.

Alternativ kann jede Schicht oder Folie einzeln in ihren endverfestigten Zustand überführt werden. Handelt es sich um selbsttragende Folien, so können die
30 entsprechenden Bestandteile des zu bildenden Bauelementes getrennt z.B. als gerollte Folien aufbewahrt und anschließend durch Laminierung miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle Laminiertechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite Schicht durch Anpreßwalzen mit einer Trägerschicht verbunden wird, Kalandersbeschichten mit zwei
35 oder drei Walzspalten, worin neben der pastösen Masse die Trägerbahn mit einläuft, oder Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden Techniken ohne weiteres auffinden,

die sich durch die Wahl der Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder anbieten.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellten

5 Folien oder Schichten eignen sich, wie bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente. Der Fachmann kann hierfür dieselben Festsubstanzen (B) auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente, d.h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

10 Insbesondere für Lithiumsysteme, die die höchsten praktischen volumetrischen sowie gravimetrischen Energiedichten liefern können, ist man aufgrund der Notwendigkeit der Schaffung großer Kontaktflächen zur Kompensation der gegenüber wäßrigen Systemen um drei Größenordnungen geringeren ionischen Leitfähigkeit auf Folien angewiesen. Märkte mit hohen Stückzahlen in Millionen wie der 3C-Markt fordern ein
15 Endloserstellungsverfahren über Folien von der Rolle, da sonst die benötigten Taktzeiten unerreichbar werden.

Nachstehend soll beispielhaft eine Reihe derartiger Lithiumsysteme genannt werden:

- | | | |
|----|--------------------------|--|
| 20 | - untere Ableitelektrode | Al, Cu, Pt, Au, C |
| | - positive Elektrode | alle möglichen Kombinationen und multinären Verbindungen von Lithiumcobalt-Lithiumnickel- und Lithiummanganoxiden, ggf. substituiert mit Magnesium, Aluminium oder Fluor |
| 25 | - Elektrolyt | $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$,
$\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$,
$\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$, |
| 30 | - Negative Elektrode | Kohlenstoff (in beliebiger Modifikation), TiO_2 , TiS_2 , WO_2 , MoO_2 , Lithiumtitanat, ein lithiumlegierbares Metall, Oxid, Iodid, Sulfid oder Nitrid, ein lithiumlegierbarer Halbleiter und heterogene Mischungen hiervon |
| | - obere Ableitelektrode | Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni |

35

Anwendungsbeispiele sind Lithiumzellen, Lithiumpolymerzellen, Lithiumplastikzellen, Lithiumfestkörperzellen oder Lithiumionenzellen.

Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt, sondern umfaßt, wie bereits oben erwähnt, alle diejenigen Systeme, die sich auch "konventioneller" Technik, d.h. ohne Einarbeiten einer organischen Polymermatrix, herstellen lassen.

Nachstehend sollen einige spezielle Ausgestaltungen der pastösen Massen beschrieben werden, die sich für spezielle Bauelemente oder Bauelement-Bestandteile eignen. Soweit die darin eingesetzten elektrochemisch aktivierbaren Bestandteile noch nicht Stand der Technik sind, sollte klar sein, daß diese Substanzen auch in "Bulk-Form", d.h. ohne Polymermatrix, in entsprechenden elektrochemischen Bauelementen eingesetzt werden können.

Durch geeignete Wahl der elektrochemisch aktiven Substanzen lassen sich elektrochemische Bauelemente, beispielsweise Akkumulatoren herstellen, die in den Lade-/Entladekurven Charakteristika aufweisen, mittels derer eine gezielte Kontrolle von Be- und Entladezustand des Akkumulators möglich ist. So können als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B) für die positive oder die negative Elektrode Mischungen zweier der voranstehend erwähnten Elektrodenmaterialien oder entsprechender anderer Elektrodenmaterialien eingesetzt werden, die unterschiedliche Oxidations-/Reduktionsstufen besitzen. Eine der beiden Substanzen kann alternativ durch Kohlenstoff ersetzt sein. Dies führt zu charakteristischen Verläufen der Be- und Entladekurven, die eine vorteilhafte Detektion des Be- bzw. Entladezustandes eines unter Verwendung solcher Massen hergestellten Akkumulators ermöglichen. Die Kurven weisen dabei zwei verschiedene Plateaus auf. Wird das dem Entladezustand nähere Plateau erreicht, kann dieser Zustand dem Benutzer angezeigt werden, so daß er weiß, daß er bald eine Wiederaufladung vornehmen muß, und vice versa.

Wird in eine für eine negative Elektrode vorgesehen pastöse Masse Kohlenstoff und ein mit Lithium legierbares Element eingearbeitet, so verleiht dies der daraus herstellbaren Elektrode (mit Eigenschaften einer Legierungs- und einer Interkalationselektrode) eine besonders hohe Kapazität bei verbesserter elektrochemischer Stabilität. Außerdem ist die Volumenausdehnung geringer als bei einer reinen Interkalationselektrode.

Wenn die pastöse Masse der vorliegenden Erfindung für eine Elektrode vorgesehen ist, kann vorgesehen sein, daß zusätzlich ein Leitfähigkeitsverbesserer zugesetzt wird. Hierfür eignen sich Graphit oder amorpher Kohlenstoff (Ruß) bzw. eine Mischung aus beidem, aber auch ein Metallpulver oder ein Nitrid. Insbesondere sind hier Gewichtsanteile von etwa 2,5 bis etwa 35 Gewichts-% amorphem Kohlenstoff, bezogen

auf die elektrochemisch aktivierbare Komponente, vorteilhaft. Ist die Masse für eine positive Elektrode vorgesehen, so ist als vorteilhafte Eigenschaft die Schmierwirkung des Kohlenstoffs zu erwähnen, die die mechanische Flexibilität einer aus der pastösen Masse erzeugten Schicht verbessert. Ist die Masse für eine negative Elektrode
5 vorgesehen, so wird zusätzlich die elektrochemische Stabilität und die elektronische Leitfähigkeit verbessert, wie bereits voranstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäße pastöse Masse kann auch für andere Elektroden als Interkalationselektroden verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von
10 Metallpulver in Kombination mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B). Eine hiermit erzeugte pastöse Masse kann für die Herstellung von Zersetzungselektroden dienen. Damit entfällt die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung, was zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit führt. Als Beispiel hierfür sei die Kombination Kupfer plus
15 Lithiumsulfat genannt.

Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, daß die Einarbeitung eines Phasengemischs aus $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ in die erfindungsgemäße pastöse Masse, unabhängig von deren vorgesehenem elektrochemischem Verwendungszweck, zu
20 einer Verbesserung der Plastizität der daraus erzeugten Elektroden oder Festelektrolyte führt. Voraussetzung hierfür ist, daß das Phasengemisch äußerst fein gemahlen ist. Die extrem geringen Korngrößen dürften die Ursache für eine verbesserte innere Gleitwirkung sein.

Unabhängig davon, ob die Festsubstanz (B) ein Elektrodenmaterial oder ein Elektrolytmaterial ist, kann es aus einem Lithiumionenleiter und einem oder mehreren weiteren Ionenleitern (Li, Cu, Ag, Mg, F, Cl, H) bestehen. Hiermit hergestellte Elektroden und Elektrolyt-Schichten weisen besonders günstige elektrochemische Eigenschaften wie Kapazität, Energiedichte, mechanische und elektrochemische
30 Stabilität auf.

Die vorstehend beschriebenen Bestandteile, aus denen die erfindungsgemäße pastöse Masse hergestellt wird, können auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Bevorzugt
35 werden das organische Polymer oder seine Vorstufen mit dem Plastifizierer in einem Lösungs- oder Quellmittel vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponente (B) zugegeben wird.

Durch das Einbetten der Festsubstanzen (B) in die Matrix (A) entfällt das Sintern der Pulver der elektrochemisch aktivierbaren Substanzen bei hohen Temperaturen, wie es für "konventionelle" elektrochemische Bauelemente üblich ist. Ein solches Sintern würde keine pastöse Konsistenz der Ausgangssubstanzen liefern.

Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu verstehen.

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d.h. mit einzelnen, elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa 100-200 µm. Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Festsubstanzen für die jeweiligen Elektroden bzw. Elektrolytschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisierung langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei 1 mA/cm². Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von 10⁻⁴ S/cm besitzt, so ist es besonders vorteilhaft, wenn die Elektrolytschicht etwa 100 µm dick ist. Eine Stromdichte von 1 mA/cm² ruft dann nämlich einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbaren 0,1 V hervor. Wenn die Leitfähigkeit des Elektrolyten dagegen beispielsweise 10⁻⁵ S/cm beträgt, kann die Dicke der Elektrolytschicht auf etwa 10 µm gesenkt werden. Es ist daher empfehlenswert, die Schichtdicke d im Verhältnis zur Leitfähigkeit σ_{ion} und einem ionischen Widerstand (Ω) und in Bezug auf die Fläche A so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 \, \Omega < d/(\sigma_{ion} \cdot A).$$

Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit Ableitelektroden versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffschicht ("Zwischentape") eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse der vorliegenden Erfindung hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffschicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffschicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll. Wenn sie zwischen negativer Elektrode und Ableitelektrode angeordnet werden soll, sind als Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Mangan, Niob, Tantal, Kobalt oder Kohlenstoff zu nennen. Für die Konzentration und den Aufbau der pastösen Massen, aus denen diese Schichten gebildet werden, gilt das voranstehend für die Elektroden und Elektrolyte Gesagte selbstverständlich ebenfalls.

Die elektrochemischen Bauelemente der vorliegenden Erfindung können beispielsweise in einem kunststoffbasierten Gehäuse, vorzugsweise einer kunststoffbeschichteten Aluminiumfolie, versiegelt werden. Gegenüber Metallgehäusen wird hier das Gewicht vorteilhaft verringert; Vorteile ergeben sich weiterhin für die Energiedichte.

Der elektrochemische Schichtverbund (das elektrochemische Bauelement) kann auch zwischen zwei oder mehr Folien aus einem mit Wachs oder Paraffin beschichteten Kunststoff eingebettet werden. Diese Materialien wirken als Versiegelung und können zusätzlich aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften mechanischen Druck auf den Schichtverbund ausüben, wodurch in vorteilhafter Weise eine Kontaktverbesserung im Schichtverbund durch Preßwirkung erzielt wird.

Während das elektrochemische Bauelement wie vorstehend oder auf andere Weise versiegelt wird, kann man das Innere mit einem vorgegebenen Wasser-/Sauerstoff-Partialdruck beaufschlagen, der eine hohe elektrochemische

Stabilität bewirkt. Dies läßt sich beispielsweise durch das Versiegeln des elektrochemischen Elementes in einer solchen Umgebung mit entsprechend eingestellten und gewählten Parametern bewirken.

5 In einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird als Elektrolytschicht eine Schicht gewählt, die aus zwei miteinander laminierten Folien unterschiedlicher Zusammensetzung besteht, die jeweils an die Elektrode angepaßt sind, mit der sie Kontakt haben. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Stabilität der Phasengrenzen zwischen positiver Elektrode und Elektrolyt 1 sowie negativer Elektrode und Elektrolyt 2 aus. Als
10 konkretes Beispiel für diese Ausgestaltung sei die Verwendung von Lithiumjodid als Elektrolytmaterial der ersten Schicht und $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ als Elektrolytmaterial der zweiten Schicht aus.

Als Beispiel für eine galvanische Zelle mit elektrochromen Eigenschaften sei eine
15 Schichtenfolge genannt, die aus der folgenden Sequenz besteht:

Leiter 1/Y/MeX-Alkoholat/ WO_3 /Leiter 2.

20 In dieser Sequenz kann das Metall Me z.B. unter Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium ausgewählt werden, dessen Anion X z.B. unter den Halogeniden Chlorid, Bromid und Jodid. Der Leiter 1 kann z.B. ausgewählt sein unter Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zink-Aluminium-Oxid ($\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$) und Silber. Der Leiter 2 kann z.B. ausgewählt sein unter Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Zink-Aluminium-Oxid ($\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$).

25 Die erfindungsgemäßen Schichtfolgen der elektrochemischen Bauelemente können in beliebiger Form angeordnet werden. Beispielsweise können die flexiblen Schichtverbünde aufgerollt werden, wodurch eine besonders vorteilhafte Geometrie für kompakte Akkumulatoren erzielt wird. Bei kleinem Bauvolumen des Akkumulators ist hier eine sehr große batterieaktive Fläche vorhanden.

30 Nicht-selbsttragende Schichtverbünde können auch auf festen Untergründen wie Wänden zur integrierten Energiespeicherung aufgetragen werden (selbsttragende Folienverbände können natürlich ebenfalls aufgebracht bzw. aufgeklebt werden). Hier können große Flächen ausgenutzt werden; ein eigener Raumbedarf für die
35 Akkumulatoren ist nicht gegeben. Ein spezielles Beispiel für eine derartige Ausgestaltung ist die Integration von Schichtverbünden für Akkumulatoren in Substrate für Solarzellen. Hierdurch können autarke Energieversorgungseinheiten geschaffen werden. Schichtsequenzen für Akkumulatoren können auch auf feste oder flexible

Substrate aufgebracht werden, um in elektronischen Aufbauten der integrierten Energiespeicherung zu dienen.

Nachstehend sollen konkrete Beispiele die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

Eine Batteriefolie (negative Elektrode) wird hergestellt, indem 5 g fein pulverisiertes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 1,0 g Acetylenruß (Batteriequalität), 0,5 g Ethylencarbonat mit 1,25 g Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen in ca. 50 g Aceton mindestens 4 h entweder mit einem Magnetrührer oder einem Dissolver gerührt werden. Die Mischung wird dabei zunächst auf 100°C erhitzt, nach Erreichen dieser Temperatur auf 50°C abgekühlt und sodann bei dieser Temperatur gehalten. Nach Ende der Rührzeit wird auf Gieß- bzw. Rakelfähigkeit eingedickt, und die Folie wird mit einer Tape-Casting Anlage ausgezogen. Der Rakelschlitz ist dabei so gewählt, daß nach dem Trocknen eine Foliendicke von 150-200 µm erreicht wird. Die Folie wird über Nacht bei 70°C und 1 mbar Enddruck in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 2

Eine Batteriefolie (Elektrolyt) entsteht aus 9 g fein pulverisiertem $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Spodumen), 0,9 g Ethylencarbonat, 3,0 g Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen, aufbereitet in ca. 30 g Aceton wie die negative Elektrode und ausgezogen auf eine Dicke von 70-100 µm.

Beispiel 3

Eine Batteriefolie (positive Elektrode) entsteht aus 8 g fein pulverisiertem LiCoO_2 , 1,2 g Acetylenruß (Batteriequalität), 0,8 g Ethylencarbonat, 2,0 g Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen und ca. 30 g Aceton wie die negative Elektrode.

In allen Folien sollte die Reinheit der Ausgangsmaterialien 99% nicht wesentlich unterschreiten.

Nach Zurechtschneiden werden die einzelnen Folien gemäß Tabelle 2 zu einer kompletten Einzelzelle laminiert.

Tabelle 2

Schritt		Folien	Temperatur	Kraft auf 6x3 cm ²	Haltezeit
1a	Lamination auf Cu-Netz	Negative Elektrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	150°C	15 kN	20 sec
1b	Lamination auf Al-Netz	Positive Elektrode LiCoO_2	150°C	10 kN	10 sec
2	Lamination Elektrolyt auf neg. Elektrode	Elektrolyt $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Spodumen) +neg. Elektrode	130°C	4 kN	60 sec
3	Symmetr. Lamination von 2 pos. Elektroden auf Laminat aus Schritt 2	Pos. Elektroden +Laminat aus 2	130°C	4 kN	60 sec

Insgesamt sind 4 Laminationsschritte aus Gründen des Wärmeeintrags besonders vorteilhaft, 1a und 1b sind von der Reihenfolge her austauschbar, bei 2 und 3 wurde die Zeitdauer für die Laminierung im Vergleich zu 1a und 1b gesteigert, da der Elektrolyt Wärme weitaus schlechter leitet als die Elektroden. Die Netze, auf die die Elektroden in den Schritten 1a und 1b laminiert werden, sind mit einem Ruß+Polymergemisch vorbehandelt. Die Flexibilität bleibt dabei erhalten.

Die Qualität der Lamination ist sehr hoch, weder Blasen noch Dekontaktierungen konnten beobachtet werden.

Die fertige Zelle wird in einer asymmetrisch mit Kunststoff beschichteten 60 µm dicken Aluminiumfolie teilverschweißt, die Netze werden dabei über zwei Kontaktzungen herausgeführt. Anschließend wird die Zelle mit einem zweiten Festelektrolyten, der in einer einziehbaren Lösung (0.66 mol/l LiBF_4 in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im Gewichtsverhältnis von 2:1) zugegeben wird, aktiviert und dann dichtverschweißt.

Das Lithiumtitanat, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, wurde als Kandidat für die negative Elektrode gewählt, da das feine, weiß/weißgraue Pulver zunächst ein ionischer und elektronischer Isolator ist und somit eine große Herausforderung darstellt. Eine Anbindung an die
5 Körnchenoberflächen des Lithiumtitanats und die damit verbundene Fähigkeit der Zelle zum Zykeln ist nur bei einer optimalen heterogenen Folie, die über den Acetylenruß die elektronische Leitfähigkeit und einen zweiten Elektrolyten die ionische Leitfähigkeit erhält, möglich.

10 Die Abbildungen 1-3 zeigen die Zykeldaten dreier Zellen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind. Die Reproduzierbarkeit als Funktion der Schichtdicke und der Qualität der Folien sowie des Laminationsprozesses ist hoch.

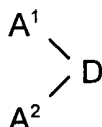
Ein ganz wesentliches Ergebnis ist das Erreichen eines Ladefaktors von praktisch 1.
15 Dieser Faktor beschreibt das Verhältnis zwischen eingebrachter und entnehmbarer Ladung. Eins bedeutet, daß die Zelle keine Selbstentladung besitzt. Ni-Cd oder Ni-MeH Zellen liegen zum Vergleich bei 1,6. Ebenso läßt sich mit bloßem Auge aus den Kurven entnehmen, daß die Zellen stabil zykeln, d.h., keinen bzw. nur äußerst minimalen Verlusten der mit jedem folgenden Laden und Entladen absolut einbring- und
20 entnehmbaren Ladung unterliegen. Eine maximale Anzahl von Ladezyklen ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht nennbar, da auch nach mehreren hundert Zykeln noch keine Degeneration eingetreten ist und Langzeitmessungen auf mehrere 100 Zykeln leicht 1 Jahr überschreiten können.

* * *

Ansprüche:

1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus
- (1.) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere sowie einen Plastifizierer enthaltenden oder aus den genannten Bestandteilen bestehenden Matrix (A) und
- (2.) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix und in Wasser nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz (B),
- mit der Maßgabe, daß ein im Plastifizierer löslicher, von (B) verschiedener Leiter in der Mischung nicht vorhanden ist.

2. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Plastifizierer ausgewählt ist unter Substanzen, die die Gruppierung



tragen, wobei A^1 und A^2 unabhängig voneinander R^1 , OR^1 , SR^1 oder NHR^1 mit R^1 gleich C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten können oder A^1 und A^2 mit D zusammen einen Hetero-5-Ring ausbilden und D $C=O$, $S=O$, $C=NH$ oder $C=CH_2$ bedeuten kann und außerdem dann, wenn D mit A^1 und A^2 einen Hetero-5-Ring bildet, auch O , S , NH oder CH_2 bedeuten kann.

3. Pastöse Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß A^1 und A^2 unabhängig voneinander aus den Gruppen O , CHR^2 , NH oder S gebildet sind, wobei R^2 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, und mit D zusammen einen Hetero-5-Ring bilden.

4. Pastöse Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß A^1 und A^2 zusammen $-E^1-CHR^2-CHR^2-E^2-$ sind, worin E^1 und E^2 gleich oder verschieden sind und S , O , NH oder CHR^2 bedeuten.

5. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin der Plastifizierer ausgewählt ist unter Dimethylsulfoxid, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, Ethylencarbonat, Ethylensulfit, Propylencarbonat, Dioxolan, Tetrahydrofuran, γ -Butyrolacton oder einer Mischung hiervon.

- 5 6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Plastifizierer in einer Menge von 0,05-50 Gew.-%, bevorzugt von 5-12 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von etwa 10 Gew.-% oder darunter vorhanden ist, bezogen auf das elektrochemisch aktivierbare Material.
7. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer der Matrix (A) ausgewählt ist unter natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren sowie Mischungen hiervon.
- 10 8. Pastöse Masse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer ein halogeniertes, stärker bevorzugt ein fluoriertes Polymer ist und ganz bevorzugt ein Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymeres ist.
9. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) weiterhin ein Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthält.
- 15 10. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material (B) ausgewählt ist unter Substanzen, die sich als positives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als negatives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als Festkörperelektrolyte eignen oder Substanzen, die sich als elektrochrom aktive Elektrodenmaterialien eignen oder Substanzen, die sich als
20 ionische oder elektronische Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren solchen Substanzen oder Materialien eignen.
- 25 11. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin (B) ein Elektrodenmaterial ist und die Masse zusätzlich (C) einen Leitfähigkeitsverbesserer, bevorzugt in einem Gewichtsanteil von 2,5-35 Gew.-%, bezogen auf die Festsubstanz (B), enthält, und der Leitfähigkeitsverbesserer bevorzugt unter Ruß und/oder Graphit, elementaren Metallen und Nitriden ausgewählt ist.

12. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine heterogene Mischung aus
- 5 (1.) einer mindestens ein organisches Polymer sowie einen Plastifizierer enthaltenden oder aus den genannten Bestandteilen bestehenden Matrix (A) wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert und
- (2.) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz (B), wie in einem der Ansprüche 1 oder 10 definiert, sowie ggf.
- (3.) einen Leitfähigkeitsverbesserer (C) wie in Anspruch 11 definiert.
- 10 13. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine flexible Folie ist.
14. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Elektrolyten enthält, der in gelöster Form in die Schicht eingebracht wurde.
- 15 15. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
- (1.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, worin das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material (B) unter solchen Substanzen ausgewählt ist, die als Materialien für positive Elektroden geeignet sind, und/oder
- 20 (2.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, worin das elektrochemisch aktivierbare, anorganische Material (B) ausgewählt ist unter Substanzen mit Festkörperelektrolyt-Eigenschaften, und/oder
- (3.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, worin das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material (B) unter solchen
- 25 Substanzen ausgewählt ist, die als Materialien für negative Elektroden geeignet sind.
16. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der
- 30 Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.

17. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zwischen der als untere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial und/oder zwischen der als obere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine dünne Kunststoffschicht vorhanden ist, die leitende Elemente, metallische Elemente oder Legierungen aus diesen Elementen enthält, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren.
18. Wiederaufladbare, elektrochemische Zelle in Dickschichttechnologie, umfassend einen Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach einem der Ansprüche 15 bis 17.
19. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material für die positive Elektrode ausgewählt ist unter Lithiumcobaltoxid, Lithiumnickeloxid, Nickelmanganoxid, allein oder in Mischung oder als multinäre Verbindung und/oder substituiert mit Magnesium, Aluminium oder Fluor, und/oder worin das elektrochemisch aktivierbare Material für den Elektrolyten ausgewählt ist unter in der Natur vorkommenden Lithiumsalzen und -mineralien, bevorzugt Spodumen, β -Eukryptit und Petalit, und synthetischen Lithiumsalzen, bevorzugt solchen, die weitere Kationen, ausgewählt unter solchen der Haupt- und Nebengruppenelemente, enthalten, und/oder worin das elektrochemisch aktivierbare Material für die negative Elektrode ausgewählt ist unter einer beliebigen Kohlenstoffmodifikation, Titandioxid, Titandisulfid, Wolframdioxid, Molybdändioxid, Lithiumtitanat, einem lithiumlegierbaren Metall, Halbleitermaterialien, Oxiden, Iodiden, Sulfiden, Nitriden oder heterogenen Mischungen hiervon.
20. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht (1.), eine Schicht (2.) und eine Schicht (3.) wie im Anspruch 15 definiert aufweist und mindestens Schicht (2.) zusätzlich einen Elektrolyten enthält, der in gelöster Form in die Schicht(en) eingebracht wurde.

21. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die darin enthaltenen Schichten oder Folien Stabilitätsfenster im Bereich zwischen 0-3 Volt bis 0-5 Volt, vorzugsweise 0-4,5 Volt gegenüber Lithium aufweisen.
- 5 22. Verfahren zum Herstellen einer flexiblen Folie gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 11 auf einer Unterlage in Schichtform gebracht und die so erhaltene Schicht getrocknet wird.
- 10 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bei Unterdruck bis zu etwa 10^{-2} mbar und einer Temperatur zwischen Umgebungstemperatur bis zu 150°C, vorzugsweise im Bereich von 65-80°C, erfolgt.
- 15 24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bei Umgebungsdruck bei einer Temperatur von bis zu 200°C, vorzugsweise im Bereich von etwa 120°C, erfolgt.
- 20 25. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden Schicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß
(1.) eine pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Schichtform gebracht und die so erhaltene Schicht getrocknet wird und
(2.) die getrocknete Schicht mit einem gelösten Festelektrolyten derart in Kontakt gebracht wird, daß dieser in die Schicht eindringt, worauf die Folie bei einer Temperatur im Bereich von etwa 70-90°C getrocknet wird.
- 25 26. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen pastösen Massen einzeln in die Form einer selbsttragenden Schicht gebracht werden und diese Schichten anschließend laminiert werden.
- 30 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Laminierung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 5°C oberhalb und unterhalb des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes des eingesetzten organischen Polymeren vorgenommen wird.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Laminierung in einem Temperaturbereich zwischen 100°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 135°C und 150°C, erfolgt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Laminierung mit einem Mindestdruck von 0,5kg/20cm² erfolgt.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der laminierte Schichtverbund anschließend mit einem gelösten Festelektrolyten derart in Kontakt gebracht wird, daß dieser in den Schichtverbund eindringt, worauf der Schichtverbund bei einer Temperatur im Bereich von etwa 70-90°C getrocknet wird.

* * *

1/3

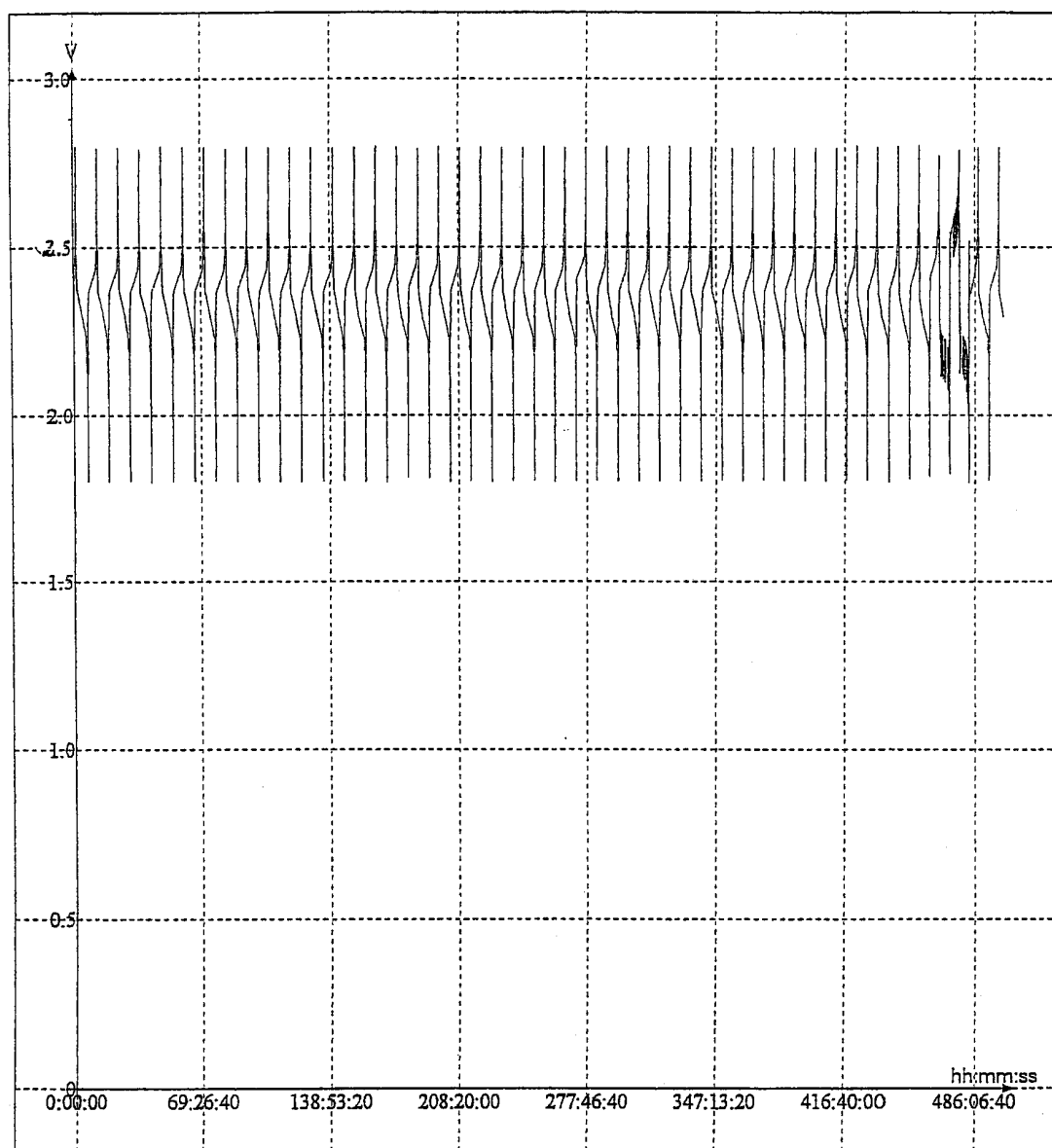


Fig. 1

2/3

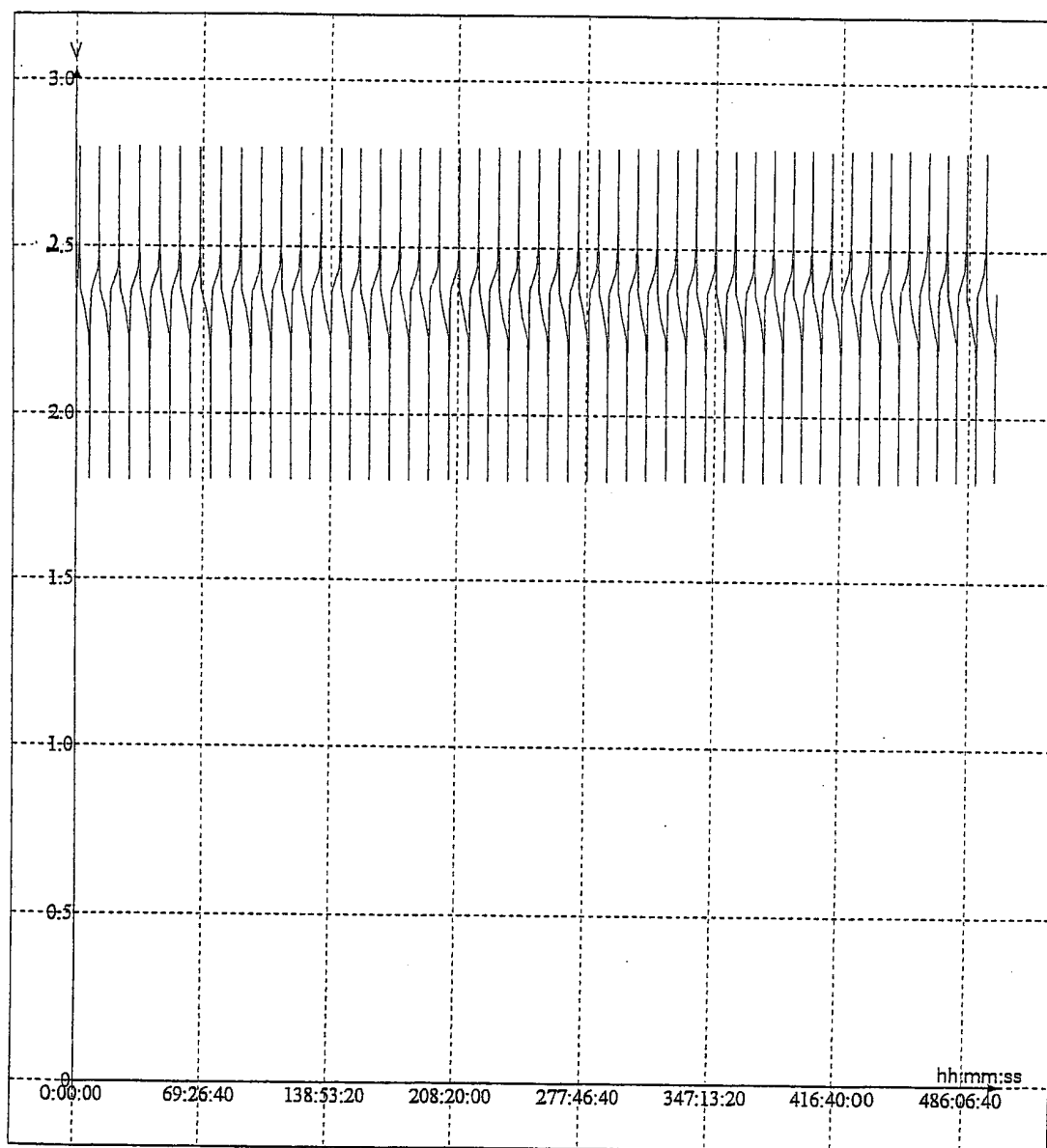


Fig. 2

3/3

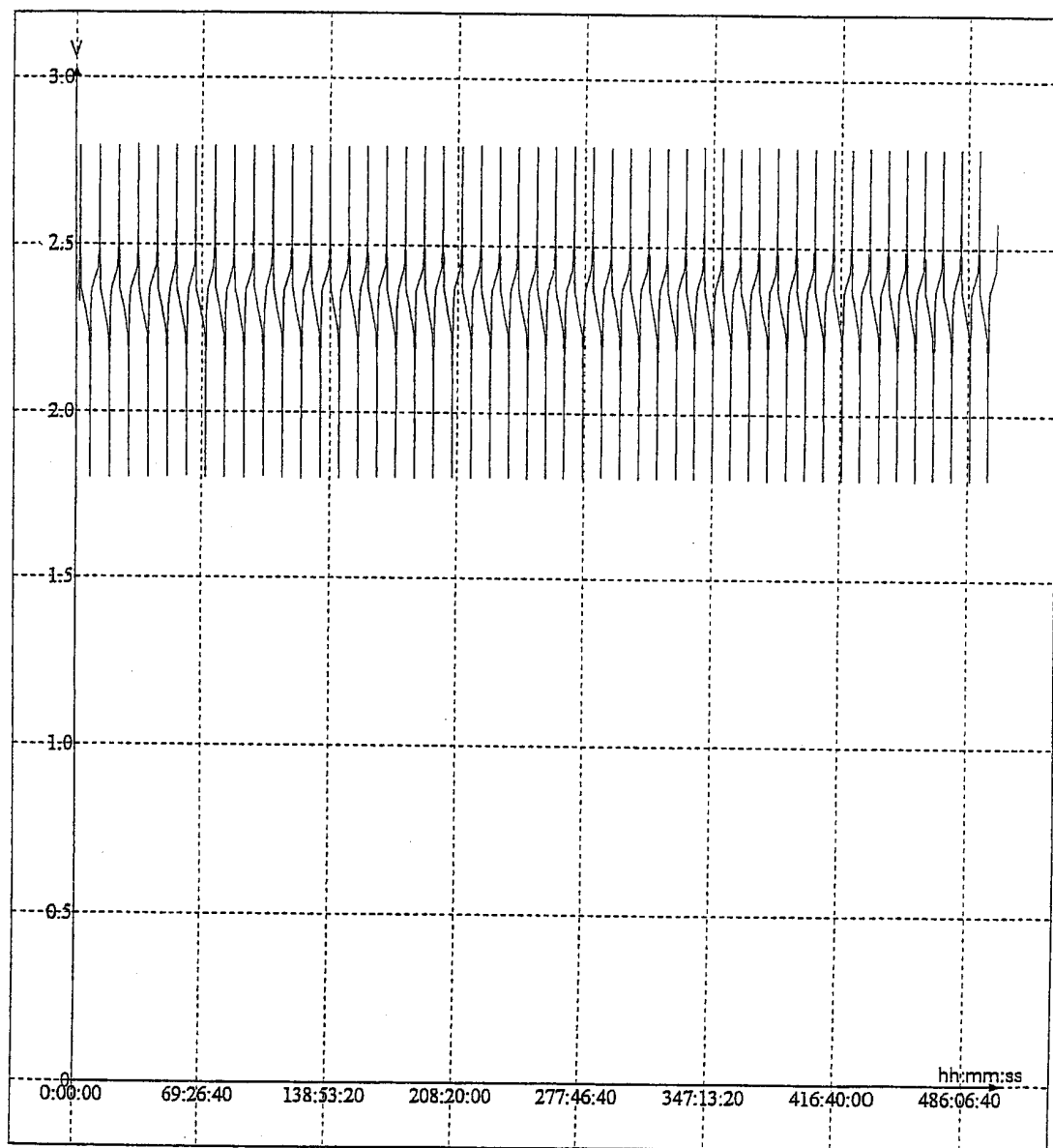


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M10/40 H01M4/62 H01M4/02

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)

IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 13249 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 9 March 2000 (2000-03-09) page 3, line 4 - line 19 page 5, line 5 - page 7, line 32 page 8, line 29 - line 38 page 11, line 1 - line 20 page 12, line 25 - page 13, line 2 claims 1-30; examples 1-13 --- -/--	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2001

Date of mailing of the international search report

05/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/10259

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 63984 A (BIRKE PETER ;NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 26 October 2000 (2000-10-26) page 3, line 28 -page 4, line 12 page 7, line 26 - line 33 page 8, line 5 -page 9, line 8 page 9, line 26 -page 10, line 8 page 10, line 36 -page 11, line 17 page 12, line 20 - line 29 page 14, line 34 -page 15, line 32 examples 2,6	1-30
P, X	WO 00 24068 A (BIRKE PETER ;NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 27 April 2000 (2000-04-27) page 2, line 13 -page 3, line 3 page 3, line 21 -page 7, line 27 page 8, line 35 -page 10, line 10 page 13, line 27 -page 14, line 2	1-30
X	WO 97 49106 A (LITHIUM TECHNOLOGY CORP ;KEJHA JOSEPH B (US)) 24 December 1997 (1997-12-24) page 5, line 20 -page 6, line 22 page 9, line 15 -page 10, line 24 examples 1-6	1-10,12, 15,19
X	US 5 972 055 A (MITCHELL PORTER H ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26) column 3, line 4 - line 28 column 3, line 37 - line 49 column 5, line 38 - line 67 column 6, line 17 - line 67 column 7, line 10 - line 27 column 7, line 67 -column 8, line 117 column 7, line 45 -column 9, line 6 examples 2,4,5,7	1-12,14, 15,19,20
X	WO 95 16285 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;CHALONER GILL BENJAMIN (US); GOLOVIN MILTO) 15 June 1995 (1995-06-15) page 17, line 16 - line 28 page 19, line 9 -page 20, line 26 page 26, line 1 -page 28, line 27 examples 1-6	1-7,9, 10,12, 14,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0013249 A	09-03-2000	DE 19839217 A AU 5855999 A	09-03-2000 21-03-2000
WO 0063984 A	26-10-2000	DE 19948548 A AU 5392200 A	26-10-2000 02-11-2000
WO 0024068 A	27-04-2000	DE 19908532 A AU 6473299 A DE 19964159 A	27-04-2000 08-05-2000 22-02-2001
WO 9749106 A	24-12-1997	US 5529707 A	25-06-1996
US 5972055 A	26-10-1999	AU 3656797 A WO 9802932 A	09-02-1998 22-01-1998
WO 9516285 A	15-06-1995	US 5418089 A AU 1262895 A	23-05-1995 27-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M10/40 H01M4/62 H01M4/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 00 13249 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 3, Zeile 4 - Zeile 19 Seite 5, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 32 Seite 8, Zeile 29 - Zeile 38 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 20 Seite 12, Zeile 25 - Seite 13, Zeile 2 Ansprüche 1-30; Beispiele 1-13 --- -/--	1-30



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 00 63984 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Seite 3, Zeile 28 -Seite 4, Zeile 12 Seite 7, Zeile 26 - Zeile 33 Seite 8, Zeile 5 -Seite 9, Zeile 8 Seite 9, Zeile 26 -Seite 10, Zeile 8 Seite 10, Zeile 36 -Seite 11, Zeile 17 Seite 12, Zeile 20 - Zeile 29 Seite 14, Zeile 34 -Seite 15, Zeile 32 Beispiele 2,6 ---	1-30
P,X	WO 00 24068 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 2, Zeile 13 -Seite 3, Zeile 3 Seite 3, Zeile 21 -Seite 7, Zeile 27 Seite 8, Zeile 35 -Seite 10, Zeile 10 Seite 13, Zeile 27 -Seite 14, Zeile 2 ---	1-30
X	WO 97 49106 A (LITHIUM TECHNOLOGY CORP ; KEJHA JOSEPH B (US)) 24. Dezember 1997 (1997-12-24) Seite 5, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 22 Seite 9, Zeile 15 -Seite 10, Zeile 24 Beispiele 1-6 ---	1-10,12, 15,19
X	US 5 972 055 A (MITCHELL PORTER H ET AL) 26. Oktober 1999 (1999-10-26) Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 28 Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 49 Spalte 5, Zeile 38 - Zeile 67 Spalte 6, Zeile 17 - Zeile 67 Spalte 7, Zeile 10 - Zeile 27 Spalte 7, Zeile 67 -Spalte 8, Zeile 117 Spalte 7, Zeile 45 -Spalte 9, Zeile 6 Beispiele 2,4,5,7 ---	1-12,14, 15,19,20
X	WO 95 16285 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ; CHALONER GILL BENJAMIN (US); GOLOVIN MILTO) 15. Juni 1995 (1995-06-15) Seite 17, Zeile 16 - Zeile 28 Seite 19, Zeile 9 -Seite 20, Zeile 26 Seite 26, Zeile 1 -Seite 28, Zeile 27 Beispiele 1-6 -----	1-7,9, 10,12, 14,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. .ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0013249	A	09-03-2000	DE	19839217 A	09-03-2000
			AU	5855999 A	21-03-2000
WO 0063984	A	26-10-2000	DE	19948548 A	26-10-2000
			AU	5392200 A	02-11-2000
WO 0024068	A	27-04-2000	DE	19908532 A	27-04-2000
			AU	6473299 A	08-05-2000
			DE	19964159 A	22-02-2001
WO 9749106	A	24-12-1997	US	5529707 A	25-06-1996
US 5972055	A	26-10-1999	AU	3656797 A	09-02-1998
			WO	9802932 A	22-01-1998
WO 9516285	A	15-06-1995	US	5418089 A	23-05-1995
			AU	1262895 A	27-06-1995