



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 09 338 T2 2005.02.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 238 440 B1**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 10/40**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 09 338.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL00/00801**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 980 101.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/033657**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **24.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.02.2005**

(30) Unionspriorität:
1013484 04.11.1999 NL

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(73) Patentinhaber:
**Nederlandse Organisatie voor
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek
TNO, Delft, NL**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
SAAKES, Michel, 7316 BC Apeldoorn, NL

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER AUFLADBAREN 3V LI-IONENBATTERIE**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren 3V-Li-Ionen-Batterie.

[0002] Eine solche Batterie ist in der Größe AA (Stift-Taschenlampengröße) mit einem aus 1 M LiAsF₆ (Lithiumhexafluoroarsenat) in DN (1,3-Dioxolan) als Lösungsmittel und TBA (Tributylamin) als Stabilisator bestehenden Elektrolyten bekannt. Diese Batterie funktioniert mit Li-Metall als Anode gut. Der Elektrolyt darin zeichnet sich auf positive Weise dadurch aus, dass, wenn die Batterie geladen wird, bei der Ablagerung von Li-Metall fast keine Dendrite gebildet werden, und dadurch, dass der Elektrolyt eigensicher ist. Eigensicher bedeutet, dass der Elektrolyt, wenn die Batterie missbraucht wird, z.B. überladen wird, zu weit entladen wird, kurzgeschlossen wird, unsachgemäß erhitzt und mechanisch beschädigt wird, sehr schnell polymerisiert, sodass der Strom als Ergebnis der Erhöhung des inneren Widerstands der Batterie stark abfällt. Der Grund für die Polymerisation liegt darin, dass mehr Protonen freigesetzt werden, als durch das vorhandene TBA neutralisiert werden können, wodurch sich ein Überschuss an freien Protonen ergibt, als dessen Ergebnis das vorhandene DN durch eine Protonen-katalysierte Reaktion polymerisiert. Ein weiterer Grund für diese Polymerisation liegt in der starken Wärmeentwicklung als Ergebnis des Kurzschließens oder Überladens der Batterie. Die Wirksamkeit der bekannten Batterie ist relativ hoch und kann eine spezifische Leistung von mehr als 200 Wh/kg erreichen, was die Langzeitanforderung des USRBC (US advanced battery consortium) befriedigt.

[0003] Der Nachteil der bekannten Batterie besteht darin, dass mit einer Lithumanode die Zykluslebensdauer von 350 Entladungszyklen bei 100 DOD (Entladungstiefe) für eine Anzahl von Anwendungen zu niedrig ist, wie z.B. in Hybridfahrzeugen, bei denen mindestens 600 Entladungszyklen notwendig sind. In diesem Zusammenhang ist das Ende der Zykluslebensdauer als der Zeitpunkt definiert, zu dem die Entladungskapazität gleich 80% der Entladungskapazität im ersten Entladungszyklus ist.

[0004] Ein weiterer Nachteil liegt in der relativ langen Ladezeit von etwa 10 Stunden. Obwohl mit einem höheren Ladestrom eine Verkürzung derselben möglich ist, führt dies in der Praxis zu einer kürzeren Lebensdauer und somit zu einer geringeren Anzahl von Entladungszyklen.

[0005] Ein weiterer Nachteil ist die Verminderung der Entladungskapazität. Selbstverständlich ist nicht nur die Kapazität, sondern auch die (praktisch machbare) Dichte des Elektrodenmaterials und der CE (Stromausbeute)-Wert relevant. Der CE-Wert ist das

Verhältnis der Ladungsmenge, die gespeichert wird, und der Ladungsmenge, die wieder freigesetzt wird. In der bekannten Batterie beträgt der CE-Wert für metallisches Li in dem verwendeten Elektrolyten ungefähr 99%, das heißt, dass bei jedem Zyklus ungefähr 1% der Ladung verloren geht. Dies würde bedeuten, dass nach etwa 100 Zyklen alles Li verbraucht ist, um dies zu verhindern, muss dann ein Überschuss an Li verwendet werden. Weil metallisches Li stark reaktiv ist, wurden aus Sicherheitsgründen klare Beschränkungen auferlegt: Wenn man beispielsweise von einer Kapazität von 800 mAh (0,8 Ah) für eine Batterie der Größe AA ausgeht, entsprechen 1% der Ladung 0,008 Ah oder 28,8 Coulomb. Metallisches Lithium besitzt eine spezifische Kapazität von 3,84 Ah/g. Dies bedeutet, dass ein Verlust von 1% bei jedem Zyklus beim Laden einem Verlust von $0,008/3,84 = 0,0021$ g Lithiummetall entspricht. Entsprechend sind nach 100 Zyklen 0,21 g Li verbraucht worden. In der Praxis stellt sich dann heraus, dass ein Überschuss von 1,0 g Lithium in der Batterie etwa 476 Zyklen mit 100% DOD entspricht. Natürlich ist die wirkliche Anzahl von Zyklen geringer (etwa 350), weil die Li-Metallanode nicht vollständig verbraucht werden kann, weil sie auch als elektrischer Leiter wirkt. Eine weitere Erhöhung des CE-Werts über die ungefähr 99% hinaus würde mehr Zyklen ergeben, dies hat sich aber in der Praxis als unmöglich herausgestellt.

[0006] Eine Aufgabe der Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbarer 3V-Li-Ionen-Batterie, wie sie hier in dem einleitenden Abschnitt beschrieben ist, bereitzustellen, infolgedessen die erhaltene Batterie eigensicher ist, eine wesentlich längere Lebensdauer, vorzugsweise mehr als 600 Zyklen bei 100 DOD, eine schnellere Ladezeit, vorzugsweise in der Größenordnung von 1 bis 2 Stunden, und einen CE-Wert von höher als 99%, vorzugsweise höher als 99,9% besitzt.

[0007] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe erreicht, wenn die Anode aus Graphit hergestellt wird und in eine Elektrolytlösung eingeführt wird, die auf der Basis von DN (1,3-Dioxolan), mit einem oder mehreren stabilen Salzen, die nicht mit DN polymerisieren, wie LiAsF₆ (Lithiumhexafluoroarsenat) oder LiClO₄ (Lithiumperchlorat), zusammengesetzt ist, wobei zu der Elektrolytlösung sowohl TBA (Tributylamin) als Stabilisator als auch Additive in einer Konzentration von weniger als 5%, wie beispielsweise EC (Ethylencarbonat), gamma-BL (gamma-Butyrolacton) oder VC (Vinylencarbonat) in einer solchen Konzentration hinzugefügt worden sind, dass die Eigensicherheit der Batterie aufrechterhalten wird, und dass die Anode ferner mit SEI-Film (Festelektrolyt-grenzflächenfilm) mit Li-Ionen-leitenden Eigenschaften versehen ist.

[0008] Die JP 11 195 427 A betrifft eine wiederauf-

ladbare Li-Ionen-Batterie, die eine nicht-wässrige Elektrolytlösung enthält. Die Lösung enthält einen von As verschiedenen Säurerückstand, eine organische Lösung und einen Polymerisationsinhibitor.

[0009] Es ist gefunden worden, dass mit einer Graphitanode ohne SEI-Schicht in einem Elektrolyten ohne Additive die oben erwähnten Nachteile auf keinerlei Weise verhindert werden können. Im Gegenteil führt die Verwendung von lediglich einer Graphitanode zu größeren Problemen, weil sich beispielsweise ein eigensicherer LiAsF_6 -Elektrolyt mit DN als Lösungsmittel und TBA als Stabilisator, obwohl er eminent für Li-Metall geeignet ist, als für Graphit völlig ungeeignet herausgestellt hat. Das vorhandene DN hat sich, wegen der Abwesenheit von geeignetem Additiv, als völlig ungeeignet erwiesen, um mit Graphit zu funktionieren. Die letztgenannte Tatsache war bereits als solche bekannt und es die folgende Erklärung gegeben werden: DN bildet während des ersten Zeitraums, bei dem Li-Ionen in dem Graphit abgelagert werden, keinen SEI-Film auf dem Graphit. Die SEI ist ein extrem dünner Film (in der Größenordnung von $0,05 \mu\text{m}$) mit Li-Ionen-leitenden Eigenschaften. Bei der Einlagerung (Laden der Batterie) diffundieren Li-Ionen durch den SEI-Film in den Graphit, während bei der Auslagerung (Entladen der Batterie) Li-Ionen aus dem Graphit diffundieren. weil DN nicht die Eigenschaft besitzt, diesen außerordentlich notwendigen SEI-Film zu bilden, ist es bei Einsatz der verfügbaren Arten von Graphit, wie beispielsweise KS44, unmöglich, den Elektrolyten in Kombination mit Graphit zu verwenden. Ein Anpassen des verwendeten Salzes, in diesem Fall LiAsF_6 , durch Mittel wie beispielsweise LiPF_6 (Lithiumhexafluorophosphat), wobei dieses Salz in den meisten 4V-Batterien verwendet wird, hat sich als unmöglich herausgestellt, weil LiPF_6 wegen der Bildung eines Protonenüberschusses direkt mit DN reagiert, was eine direkte Polymerisation des vorhandenen DN unter starker Wärmeentwicklung bedeutet. Wegen der Eigensicherheit muss das DN nichtsdestoweniger in der Formulierung des Elektrolyten der 3V-Batterie verbleiben.

[0010] Als erste Anforderung muss die Eigensicherheit aufrechterhalten werden. Dies bedeutet, dass nur geringe Prozentsätze an hochaktiven Additiven verwendet werden können. Wenn höhere Prozentsätze verwendet werden, findet keine Polymerisation von DN statt, sodass die Eigensicherheit beeinträchtigt wird. Es hat sich in der Praxis herausgestellt, dass Prozentsätze an Additiven von 5% oder weniger zu einer Aufrechterhaltung der Eigensicherheit des Elektrolyten führen.

[0011] Bei der Herstellung von Graphitanoden können verschiedene Techniken verwendet werden. Obwohl die 'Rakel'-Methode für diesen Zweck verwendet werden kann, wurde die Technik des Sprühbe-

schichtens verwendet. Diese besitzt den Vorteil, dass eine besonders gute Verbindung der verwendeten Graphit-PVDF (Poly(vinylidendifluorid))-Mischung (90:10 Gew.%) erhalten wurde. Dafür wurde vorher eine bestimmte Menge von PVDF als Feststoff in das verwendete Lösungsmittel NMP (1-Methylpyrrolidinon) eingeführt.

[0012] Nach dem Auflösen von PVDF mittels Ultraschall wurde das Graphitpulver zugegeben, danach wurde es mittels Ultraschall mit der PVDF/NMP-Lösung gemischt. Als elektrischer Leiter wurde eine sehr dünne Kupferfolie ($25 \mu\text{m}$) verwendet, die mit einer rauen Oberflächenstruktur versehen worden war, um die Verbindung zu verbessern.

[0013] Die Verwendung von Graphit als Anodenmaterial stellt sehr spezifische Anforderungen an dieses Material. Es werden sehr spezielle Graphite angeboten, um als Elektrodenmaterial für 4V-Li-Ionen-Batterien zu dienen, weil diese Anforderungen, wie spezifische Oberfläche und Gitterabstand zwischen den Graphitschichten, innerhalb von engen Grenzen erfüllt sein müssen.

[0014] Ein Test mit Graphit KS44TM und einer Lösung von 50% DN + 50% EC (Ethylencarbonat) zeigte ein reversibles Verhalten für die Einlagerung von Li-Ionen in den Graphit, zeigte jedoch als Ergebnis der Bildung einer SEI-Schicht bei der ersten Einlagerung bereits in dem ersten Zyklus einen irreversiblen Verlust von 51,6, was als unakzeptabel hoch angesehen wurde. Bei Verwendung von Graphit SLM44TM in einer Lösung von 50% DN + 50% EC wurde überhaupt kein Auslagerungsverhalten gefunden, was bedeutet, dass kein guter SEI-Film gebildet wird. Weil der Prozentsatz (50%) des Additivs zu hoch war, wurde entschieden, ein anderes Additiv, VC (Vinylencarbonat), in einer Konzentration von 10% und 5% für zwei verschiedene Arten von Graphit, nämlich SLM44TM und MelblonTM (stabförmiger Graphit) zu verwenden. Bei 5% VC wurde für SLM44TM ein irreversibler Verlust von 28,9% gefunden. Für MelblonTM wurde bei der Verwendung von 10% VC und 90% DN in 1 M LiAsF_6 ein stark verminderter irreversibler Verlust von nur 4,0% gefunden. Die Zykluslebensdauer betrug jedoch nur weniger als 10 Zyklen. Auch führte die Verwendung von THF (Tetrahydrofuran) als Additiv mit MelblonTM als Graphit nicht zu irgendeiner Verbesserung: bei 10% THF und 90% DN wurden ein irreversibler Verlust von 22,7% und eine Zykluslebensdauer von weniger als 3 Zyklen gefunden. Mit 5% und 10% EC führte die Verwendung von MelblonTM nur zur Einlagerung von Lithium im ersten Zyklus, während keine Auslagerung stattfand. Das Endergebnis waren deshalb keine Zyklen.

[0015] Die Verwendung von KS44TM-Graphit führte jedoch zu einer weiteren möglichen Lösung für die Aufgabe. Dafür wurde zuerst ein SEI-Film in 50% DN

+ 50% EC in 1 M LiAsF₆ gebildet. Bei der ersten Einlagerung fand wie bereits erwähnt ein nicht akzeptabler irreversibler Verlust von 51,6 statt. Indem diese SEI-beschichtete und ausgelagerte Graphitelektrode sofort in 100 DN gegeben wurde, wurde in dem ersten Zyklus in reinem DN eine Auslagerungskapazität gefunden, die nur 0,6% niedriger war als die Auslagerungskapazität in 50% EC + 50% DN. Damit ist belegt, dass die vorherige Aufbringung eines SEI-Films eine mögliche Lösung darstellt.

[0016] Weil viele bekannte Graphittypen kein oder ein schlechtes Zyklusverhalten zeigen, wurde ein angepasster natürlicher Graphit LIB010 (E-SLM 5-44) verwendet. Dieser Typ von Graphit wurde mit 10, 5, 4, 2, 1 und 0,4% EC als Additiv getestet. Sowohl das verwendete LiAsF₆ als auch die verwendeten DN und EC waren von "Batterie"-Qualität. Die Ergebnisse bei sehr geringen Prozentsätzen an Additiv (Faktor von 5–100 niedriger als in konventionellen Elektrolyten für 4V-Li-Ionen-Batterien) waren außerordentlich überraschend. Bei Verwendung von 10% EC + 90% DN wurde ein irreversibler Verlust von 22,4 gefunden. Die Zykluslebensdauer betrug 51 Zyklen, während sich die Entladungskapazität nur auf 98,8 vermindert hatte. Der Prozentsatz von 10% EC war jedoch vor dem Hintergrund des Verlustes von Eigensicherheit nicht akzeptabel. Deshalb wurde entschieden, den Prozentgehalt an EC weiter zu vermindern. Bei 5% EC + 95% DN wurde eine Zykluslebensdauer von 156 Zyklen gefunden (die Entladungskapazität war auf 80% gesunken), mit einem irreversiblen Verlust von 19,3. Obwohl das Verhalten einen weiteren Fortschritt bedeutete, war die Zyklusanzahl von 156 für verschiedene Anwendungen noch sehr unzureichend. Der Prozentgehalt an EC wurde deshalb weiter auf 4% gesenkt. Bei 4% EC + 96% DN in 1 M LiAsF₆ wurde eine Zykluslebensdauer von 450 Zyklen gefunden, während sich die Entladungskapazität auf 80% der Entladungskapazität des ersten Zyklus vermindert hatte. Der irreversible Verlust hatte sich auf 17,5 vermindert. Danach wurde entschieden, LIB010 mit 2% EC + 98% DN zu testen. Dann wurde gefunden, dass die Entladungskapazität nach 800 Zyklen noch 85% der Entladungskapazität im ersten Zyklus betrug. Der irreversible Verlust von 19,7% entspricht hier sehr nahe demjenigen von vergleichbaren Systemen in 4V-Li-Ionen-Batterien. Diese Erkenntnis bedeutet, dass mit angepasstem natürlichen Graphit LIB010 in einer eigensicheren Elektrolytzusammensetzung bei einem Minimum eine sehr gute Fähigkeit zum Führen im Zyklus von 800 Zyklen möglich ist.

[0017] Natürlich wurde auch der Einfluss einer weiteren Senkung der EC-Konzentration untersucht. Bei 1% EC + 99% DN wurde ein irreversibler Verlust von 18,9 gemessen, während selbst nach 98 Zyklen noch keine Verminderung der Entladungskapazität stattgefunden hatte. Bei der Verwendung von 0,4% EC +

99,6 DN wurde ein irreversibler Verlust von 19,4% gefunden, während sich die Entladungskapazität nach 42 Zyklen auf 99% vermindert hatte. All dies bedeutet, dass die Verwendung von Graphit LIB010 mit EC als Additiv bei sehr geringen Konzentrationen, vorzugsweise etwa 1 bis 2%, eine offensichtliche Fähigkeit zum Führen im Zyklus ergibt, die das Kriterium von 600 Zyklen bei weitem erfüllt, während der irreversible Verlust weniger als 20% beträgt, was akzeptabel ist. Die Abwesenheit von EC wurde durch Führen von LIB010 in 100 DN in 1 M LiAsF₆ im Zyklus getestet, der irreversible Verlust betrug 39% (nicht akzeptabel), während sich die Kapazität bei der zweiten Einlagerung bereits auf 77,9 verringert hatte. Dies bedeutet, dass nicht mehr als 2 Zyklen in 100 DN erreicht werden. Dies unterstreicht die überlegene Wirkung von EC in Kombination mit LIB010.

[0018] Erfindungsgemäß sind abgesehen von EC andere Additive möglich. So können, wenn Graphit LIB010 und ein 1 M LiAsF₆-Elektrolyt in DN verwendet werden, als Additiv PC (Propylencarbonat), gamma-BL (gamma-Butyrolacton) oder VC (Vinylencarbonat) verwendet werden. PC bei 2% führt überraschenderweise zu einer Fähigkeit zum Führen im Zyklus (nach 9 Zyklen wurde sogar eine Erhöhung der Entladungskapazität von 16,5 gefunden), während ein sehr akzeptabler irreversibler Verlust von 20,7 erhalten wurde. THF führte auch zur Fähigkeit zum Führen im Zyklus, bei 5% THF + 95% DN wurde nach 32 Zyklen eine Entladungskapazität gemessen, die sich sogar um 14,5 erhöht hatte. Der irreversible Verlust betrug 20,7. Ein weiteres Additiv, gamma-BL, wurde mit 5-, 2- und 1%iger Zugabe getestet. Bei 5% wurde nach 40 Zyklen eine Verminderung der Entladungskapazität von 0,5% gemessen, während der irreversible Verlust 17,5 betrug. Bei 2% wurde nach 49 Zyklen eine Verringerung von 0,3% gefunden, während der irreversible Verlust gleich 20,3% betrug. Bei 1% verringerte sich die Entladungskapazität nach 300 Zyklen auf 77,3%. Obwohl diese Zyklusanzahl für eine für Hybridfahrzeuge bestimmte Batterie zu gering ist, führt gamma-BL zu einer starken Erhöhung des Zyklusverhaltens und damit zu einer sehr guten Brauchbarkeit für Anwendungen, bei denen dieses Zyklusverhalten nicht so hoch sein muss, wie beispielsweise für Batterien in tragbaren Telefonen.

[0019] Weil, zusätzlich zu der Möglichkeit zum Führen im Zyklus, der irreversible Verlust als Ergebnis der Bildung des SEI-Films ein sehr wichtiger Parameter ist, wurde die Keimbildung beeinflusst, die bei der Bildung der SEI-Schicht stattfindet. Dafür wurde der Graphit LIB010 als Modellsystem genommen, mit 2% EC + 98% DN als Lösung in 1 M LiAsF₆ (mehr als 800 Zyklen). Um die Bildung der SEI-Schicht positiv zu beeinflussen, war die Vorgehensweise wie folgt. Bei der Bildung der SEI-Schicht findet eine Abscheidung einer Li-Ionen leitenden Schicht statt. Damit diese Abscheidung mit einer Aktivierungsenergie fort-

schreiten kann, die so gering wie möglich ist, werden Kristallisationskeime bereitgestellt, sodass die Bildung der SEI-Schicht einen so gering wie möglichen Verlust mit sich bringt. Dafür wurden zwei Wege verwendet:

1. Mischen von Keimen in die Elektrode und
2. Durchleiten eines Gases, was zur Bildung von Keimen an der Elektrode führt.

[0020] Weg 1. Mischen von Li_2CO_3 mit 99,999%iger Reinheit in der Graphitelektrode (der Prozentgehalt an Li_2CO_3 , bezogen auf den Prozentgehalt LIB010, wurde gleich 10, 1, 0,3 bzw. 0,2% gemacht). Überraschenderweise wurde gefunden, dass es eine optimale Konzentration für die Li_2CO_3 -Zugabe gab: der Prozentsatz des irreversiblen Verlusts für die angegebene Konzentration betrug 24,0, 20,9, 16,5 bzw. 23,7. Bei 0,3% Li_2CO_3 und verglichen mit 2% EC + 98% DN wurde eine Verringerung von 3,2% der irreversiblen Kapazität erreicht. Die Verwendung von 0,3% Li_2CO_3 bei 2% EC + 98% DN ergab sogar eine Erhöhung der Entladungskapazität von 10% nach 43 Zyklen. Dies bedeutet, dass das Mischen von Li_2CO_3 mit dem Graphit das Zyklusverhalten nicht auf irgendeine Weise nachteilig beeinflusst, sondern es eher verbessert.

[0021] Weg 2, der beschrieben wurde, um den irreversiblen Verlust zu verringern, bestand in der Verwendung von extrem reinem gasförmigem CO_2 , das unmittelbar vor der ersten Einlagerung durch die Lösung von 2% EC + 98% DN geleitet wurde. Dies führte zu dem überraschendsten Ergebnis: der irreversible Verlust sank auf 15%, was eine Verringerung von 4,7% darstellt, bezogen auf die Eingangssituation. Nach 33 Zyklen hatte sich die Entladungskapazität auf 97,9% verringert, was nicht auf einen negativen Einfluss auf das Zyklusverhalten hinweist. Natürlich ist bei der praktischen Verwirklichung die Zugabe einer festen Komponente leichter durchzuführen als die Zugabe einer gasförmigen Komponente. Das Durchleiten des CO_2 -Gases führt jedoch zu einer optimalen Konzentration desselben in dem Elektrolyten.

[0022] Zusätzlich zur Verwendung von festen und flüssigen Additiven zur Verbesserung des Zyklusverhaltens kann es vorteilhaft sein, nur eine gasförmige Komponente als Additiv zu verwenden. Dafür wurden drei verschiedene Graphite in 1 M LiAsF_6 in DN mit TBA als Stabilisator getestet, während reines CO_2 -Gas (Reinheit >99,993%) durchgeleitet wurde. Von den getesteten Graphittypen MelblonTM, LIB010 und Asbury 3427TM gab nur Asbury 3427TM ein sehr überraschendes Ergebnis: ohne Zugabe der anderen Additive (100 DN in 1 M LiAsF_6) wurde eine Fähigkeit zum Führen im Zyklus von 199 Zyklen erreicht, während sich die Entladungskapazität auf 63,4 verringert hatte. Dies ist ein sehr überraschendes Ergebnis, weil kein organisches Additiv notwendig ist. Für Anwendungen mit einer beschränkten Fähigkeit zum

Führen im Zyklus ist dies ein sehr brauchbares Ergebnis.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wiederaufladbaren 3V-Li-Ionen-Batterie, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anode aus Graphit hergestellt wird und in eine Elektrolytlösung eingeführt wird, die auf Basis von DN (1,3-Dioxolan), mit einem oder mehreren stabilen Salzen, die nicht mit DN polymerisieren, wie LiAsF_6 (Lithiumhexafluoroarsenat) oder LiClO_4 (Lithiumperchlorat), zusammengesetzt ist, wobei zu der Elektrolytlösung TBA (Tributylamin) als Stabilisator sowie Additive in einer Konzentration von weniger als 5% hinzugefügt worden sind, und dass die Anode ferner mit SEI-Film (Festelektrolytgrenzflächenfilm) mit Li-Ionen leitenden Eigenschaften versehen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Additive aus der folgenden Gruppe von Additiven zugegeben werden: EC (Ethylencarbonat), PC (Propylencarbonat), THF (Tetrahydrofuran), gamma-BL (gamma-Butyrolacton), VC (Vinylencarbonat), CO_2 und Li_2CO_3 .

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozentsatz an Additiven gleich 1 bis 2% ist.

4. Wiederaufladbare 3V-Li-Ionen-Batterie, hergestellt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen