

WO 2014/128190 A1

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

28. August 2014 (28.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/128190 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/053274

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Februar 2014 (20.02.2014)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2013 101 803.3

22. Februar 2013 (22.02.2013)

DE

10 2013 213 273.5

5. Juli 2013 (05.07.2013)

DE

(71) Anmelder: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **ULBRICH, Dagmar;** Königsberger Str. 25, 40789 Monheim am Rhein (DE). **HOHEISEL, Werner;** Leopold-Gmelin-Str. 29a, 51061 Köln (DE). **RITTER, Joachim;** Neukronenberger Str. 63, 51381 Leverkusen (DE). **KRUEGER, Lars;** Zündhütchenweg 40, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS;** c/o Bayer Intellectual Property GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein (DE).

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CARBON NANOTUBE-CONTAINING DISPERSION AND THE USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF ELECTRODES

(54) Bezeichnung : KOHLENSTOFFNANORÖHREN-HALTIGE DISPERSION UND IHRE VERWENDUNG IN DER HERSTELLUNG VON ELEKTRODEN

(57) Abstract: The invention relates to a dispersion comprising a dispersion medium, a polymeric dispersing agent, and carbon nanotubes dispersed in the dispersion medium. The proportion of carbon nanotubes present in the form of agglomerates with an average agglomerate size of $\geq 1 \mu\text{m}$ to the total quantity of carbon nanotubes $\leq 10 \text{ vol\%}$, and $\geq 70\%$ of the carbon nanotubes which are not present in the agglomerated form have a length of $\geq 200 \text{ nm}$. The invention further relates to a method for producing such a dispersion, to a method for producing an electrode with the dispersion, to an electrode obtained in this manner, and to an electrochemical element containing the electrode.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion, umfassend ein Dispersionsmedium, ein polymeres Dispergierhilfsmittel und in dem Dispersionsmedium dispergierte Kohlenstoffnanoröhren. Der Anteil von in Agglomeraten mit einer durchschnittlichen Agglomeratgröße von $\geq 1 \mu\text{m}$ vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren an der Gesamtmenge von Kohlenstoffnanoröhren $\leq 10 \text{ Volumen-\%}$ beträgt und dass $\geq 70\%$ der in nicht agglomerierter Form vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren eine Länge von $\geq 200 \text{ nm}$ aufweisen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Dispersion, ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode mit der Dispersion, eine hieraus erhaltene Elektrode sowie ein die Elektrode enthaltendes elektrochemisches Element.

Kohlenstoffnanoröhren-haltige Dispersion und ihre Verwendung in der Herstellung von Elektroden

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion, umfassend ein Dispersionsmedium, ein Dispergierhilfsmittel und in dem Dispersionsmedium dispergierte Kohlenstoffnanoröhren. Sie betrifft außerdem eine Slurry enthaltend die Dispersion und einem für Sekundärbatterien übliches
5 Aktivmaterial, das in der Lage ist, Lithium-Ionen während des Ent- und Aufladungsprozesses je nach Verwendung in der positiven oder negativen Elektrode entweder aus- oder einzulagern, sowie optional weitere Additive. Darüber hinaus betrifft sie eine positive oder negative Elektrode, die die erfindungsgemäße Dispersion oder Slurry enthält. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Dispersion, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Slurry, ein
10 Verfahren zur Herstellung einer Elektrode mit der Dispersion bzw. Slurry, eine hieraus erhaltene Elektrode sowie ein die Elektrode enthaltendes elektrochemisches Element.

Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes, CNTs) sind für ihre außergewöhnlichen Eigenschaften bekannt. So beträgt beispielsweise deren Zugfestigkeit das ungefähr 100-fache von Stahl (z.B. ST52), deren thermische Leitfähigkeit ist etwa so groß wie die von Diamant, ihre thermische
15 Stabilität reicht bis hoch zu 2800 °C im Vakuum und deren elektrische Leitfähigkeit kann ein Vielfaches der Leitfähigkeit von Kupfer betragen. Diese strukturbedingten Charakteristika sind auf molekularer Ebene allerdings häufig nur dann zugänglich, wenn es gelingt, Kohlenstoffnanoröhren homogen zu verteilen und einen möglichst großen Kontakt zwischen den Röhren und dem Medium herzustellen, also diese mit dem Medium verträglich und somit stabil dispergierbar zu machen.
20 Hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit ist es weiterhin erforderlich, ein Netzwerk an Röhren auszubilden, in dem sich diese im Idealfall nur an den Enden berühren beziehungsweise ausreichend nahe kommen. Hierbei sollten die Kohlenstoffnanoröhren möglichst vereinzelt, das heißt agglomeratfrei, und nicht ausgerichtet sein. In diesem Fall können die Kohlenstoffnanoröhren in einer Konzentration vorliegen, bei der sich ein solches Netzwerk gerade eben ausbilden kann,
25 was sich durch den sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren widerspiegelt (Perkolationsgrenze).

Der Zusatz von CNTs als leitfähiges Additiv zum Elektrodenmaterial für Lithiumionen-Batterien und -akkumulatoren ist hierbei von besonderem Interesse. Dazu sollten die CNTs in einem bevorzugten Dispersionsmedium unter der Verwendung einer möglichst geringen Menge
30 Dispergierhilfsmittel dispergiert werden. Außerdem sollte für industriell relevante Anwendungen eine möglichst hohe Konzentration der CNTs in der Dispersion gewährleistet werden, die im Bereich von deutlich über 1 Gewichts-% und bevorzugt über 3 Gewichts-% besonders bevorzugt über 4 Gewichts-% liegt. Es hat sich gezeigt, dass für die Leistungsfähigkeit einer solchen Elektrode nicht nur die Qualität der Dispersion in Bezug auf die intrinsischen morphologischen

Eigenschaften der CNTs wie z.B. Länge, Aspektverhältnis, Oberfläche oder Defektdichte sondern auch der Dispergiergrad beziehungsweise Agglomeratanteil wichtig ist. Bei Letzterem kommt es im Ergebnis auf die Fähigkeit der CNTs an, sich als Netzwerk homogen um die Einzelteilchen des Aktivmaterials zu legen. Weiterhin nehmen Art und Menge des Dispergierhilfsmittels einen 5 Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, insbesondere auf die Impedanz, des CNT-Netzwerks und somit auch der Elektrode insgesamt.

Eine leistungsfähige Elektrode zeichnet sich durch hohe Leistungs- und Energiedichte wie auch durch eine hohe Lebensdauer beziehungsweise Zyklisierbarkeit aus. Hohe Leistungsdichten bei einer Batterie werden insbesondere durch eine hohe Leitfähigkeit der Elektrode erreicht, wofür eine 10 gute Benetzung des Aktivmaterials wesentlich ist. Insgesamt sollten die Einzelkomponenten der elektrochemischen Impedanz möglichst niedrig sein, wozu minimale Kontaktwiderstände zwischen gut dispergierten CNTs untereinander und zum Ableiter der Elektrode gehören. Aus diesem Grunde sollte auch mit einer möglichst kleinen Menge an elektrisch isolierendem Dispergierhilfsmittel in der Dispersion eine ausreichende Stabilisierung erreicht werden, die aber 15 auch eine genügend lange Haltbarkeit (shelf life) von mindestens mehreren Monaten aufweisen sollte.

Im Stand der Technik beschäftigt sich beispielsweise US 2007/224106 A1 mit CNT-Dispersionen. Hierbei wird die Funktion eines nichtionischen Tensids für die Dispersion von CNTs beschrieben. Gemäß dieser Patentanmeldung wurde gefunden, dass eine Mischung eines Amid-basierten 20 organischen Lösungsmittels und eines Polyvinylpyrrolidons oder aber eines Amid-basierten organischen Lösungsmittels, eines nichtionischen Tensids und eines Polyvinylpyrrolidons CNTs gut dispergieren kann. Eine Ultraschallbehandlung wird als notwendig beschrieben, um die CNTs zu dispergieren. Die Ultraschallbehandlung kann während des Dispersionsschritts der CNTs im nichtionischen Tensid und/oder dem Amid-basierten polaren organischen Lösungsmittel 25 durchgeführt werden. Alternativ kann eine Mischung des nichtionischen Tensids und/oder des Amid-basierten polaren organischen Lösungsmittels und Polyvinylpyrrolidon hergestellt werden und die Ultraschallbehandlung wird während der Dispergierung der CNTs hierin durchgeführt.

Nachteilig an dem in US 2007/224106 A1 beschriebenen Verfahren ist, dass eine auf Ultraschall basierende Dispersion, die über viele Minuten oder Stunden andauert, nicht oder nur mit hohem 30 Aufwand als industrielles Verfahren angewandt werden kann und dass dieses Verfahren, wie dem Fachmann bekannt ist, nur bei Dispersionen mit niedrigen Konzentrationen und geringen Viskositäten anwendbar ist. Darüber hinaus kommt es bei Ultraschallbehandlungen von CNTs oft zu Brüchen der Nanoröhren, so dass weniger der gewünschten CNTs mit einem hohen Verhältnis von Länge zu Durchmesser vorliegen.

35 DE 10 2005 043 054 A1 (WO 2007/028369 A1) betrifft eine Dispersion, bestehend aus einer Dispergierflüssigkeit, und wenigstens einem Feststoff, der in der Dispergierflüssigkeit verteilt ist,

wobei die Dispergierflüssigkeit eine wässrige und/oder nichtwässrige Basis aufweist, der wenigstens eine Feststoff aus Graphit und/oder aus porösem Kohlenstoff und/oder aus Kohlenstoff-Nanomaterial und/oder aus Koks gebildet ist und der wenigstens eine Feststoff homogen und stabil in der Dispergierflüssigkeit verteilt ist. Im Beispiel 3 dieser Patentanmeldung werden in 500 ml
5 Propanol-2 10 g Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTMW) ohne Additivzusatz dispergiert. Die Kohlenstoffnanoröhrchen hatten einen Durchmesser von 10-20 nm und Längen von 1-10 µm und ihre spezifische Oberfläche nach BET betrug 200 m²/g. Die Vordispersion mit einer Viskosität von 600 mPa s wurde einer Schergeschwindigkeit von 2 500 000/sec bei einem Druck von 1000 bar ausgesetzt. Wie eine eigene Wiederholung dieses Versuchs ergeben hat, werden hierbei jedoch
10 immer noch zu große Partikel erhalten.

Ein Beispiel für CNT-haltige Elektroden ist die Patentanmeldung WO 2012/114590. Sie beschäftigt sich mit einer Elektrode für eine Sekundärbatterie auf der Basis eines nicht-wässrigen Elektrolyts. Die Elektrode umfasst ein Aktivmaterial, ein Bindemittel, CNTs und ein nicht-faseriges leitfähiges Kohlenstoffmaterial, wobei ein PVP-basiertes Polymer in einem Anteil von 5
15 bis 25 Gewichtsteile von 100 Gewichtsteilen CNTs enthalten ist.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, die Nachteile im Stand der Technik zumindest teilweise zu beheben. Insbesondere hat sie sich die Aufgabe gestellt, CNT-Dispersionen bereitzustellen, welche in der Herstellung von verbesserten Elektroden für Batterien und Akkumulatoren oder Superkondensatoren verwendet werden können. Ein Verfahren zur
20 Herstellung solcher Dispersionen ist ebenfalls eine Aufgabe der Erfindung.

Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch eine Dispersion, umfassend ein Dispersionsmedium, ein - bevorzugt polymeres - Dispergierhilfsmittel und in dem Dispersionsmedium dispergierte Kohlenstoffnanoröhren, wobei der Anteil von in Agglomeraten mit einer durchschnittlichen Agglomeratgröße von ≥ 1 µm vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren an
25 der Gesamtmenge von Kohlenstoffnanoröhren ≤ 40 Volumen-% beträgt und ≥ 70 Gewichts-% der in nicht agglomerierter Form vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren eine Länge von ≥ 200 nm aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können zur Herstellung von Elektroden in einer Lithium-Ionen Batterie mit erhöhter Leistungsdichte und verlängerter Lebensdauer verwendet werden.
30 Folgeprodukte sind ein Slurry zur Auftragung auf einen Elektrodenableiter sowie die Bereitstellung der Elektrode für eine Lithium-Ionen Batterie. Die Dispersion kann mit anderen Worten als Grundlage zur Herstellung einer Slurry dienen, die aufgetragen auf einen geeigneten Stromableiter (bevorzugt Aluminium für die positive Elektrode und Kupfer für die negative Elektrode), Trocknung und Kalandrierung zur Herstellung einer Batterie- oder Akkumulatorelektrode dient.

Vorzugsweise beträgt der Anteil von in Agglomeraten mit einer durchschnittlichen Agglomeratgröße von $\geq 1 \mu\text{m}$ vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren an der Gesamtmenge von Kohlenstoffnanoröhren ≤ 20 Volumen-%, mehr bevorzugt ≤ 10 Volumen-%. Der Begriff "Volumen-%" bezieht sich im Folgenden auf die dem Fachmann bekannte, kumulative, 5 volumenbezogene Summenverteilung Q3, die einen oberen oder unteren Bereich oder ein Intervall der entsprechenden Verteilung beschreibt. Die hier beschriebenen Volumen-% beziehen sich auf Werte, die mit einem Laserbeugungsgerät zur Messung einer Partikelgrößenverteilung bestimmt werden.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass ≥ 80 Gewichts-%, noch mehr bevorzugt ≥ 90 Gewichts-%, der in 10 nicht agglomerierter Form vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren eine Länge von $\geq 200 \text{ nm}$ aufweisen. Dieses lässt sich mittels Transmissionselektronenmikroskopie einer entsprechenden Dispersionsprobe bestimmen. Selbstverständlich führen einige wenige Kontakte der vereinzelten CNTs untereinander nicht dazu, dass die CNTs als agglomeriert gekennzeichnet werden müssen.

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) im Sinne der Erfindung sind alle einwandigen oder mehrwandigen 15 Kohlenstoffnanoröhren vom Zylinder-Typ (zum Beispiel in Patent Iijima US 5,747,161; Tenant WO 86/ 03455), Scroll-Typ, Multiscroll-Typ, Cup-stacked Typ aus einseitig geschlossenen oder beidseitig offenen, konischen Bechern bestehend (zum Beispiel im Patent Geus EP198,558 und Endo US 7018601B2), oder mit zwiebelartiger Struktur. Bevorzugt sind mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren vom Zylinder-Typ, Scroll-Typ, Multiscroll-Typ und Cup-stacked Typ oder 20 deren Mischungen einzusetzen. Günstig ist es, wenn die Kohlenstoffnanoröhren ein Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von ≥ 5 , bevorzugt ≥ 100 haben.

Im Unterschied zu den bereits erwähnten bekannten Kohlenstoffnanoröhren vom Scroll-Typ mit nur einer durchgehenden oder unterbrochenen Graphenlage existieren auch 25 Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen, die aus mehreren Graphenlagen bestehen, welche zu einem Stapel zusammengefasst und aufgerollt vorliegen. Man spricht hierbei vom Multiscroll-Typ. Diese Kohlenstoffnanoröhren werden in DE 10 2007 044031 A1 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Struktur verhält sich zu den Kohlenstoffnanoröhren vom einfachen Scroll-Typ vergleichsweise wie die Struktur mehrwandiger zylindrischer Kohlenstoffnanoröhren (cylindrical MWNT) zur Struktur der einwandigen zylindrischen Kohlenstoffnanoröhren 30 (cylindrical SWNT).

Anders als bei den zwiebelartigen Strukturen (onion type structure) verlaufen die einzelnen Graphen- beziehungsweise Graphitschichten in diesen Kohlenstoffnanoröhren im Querschnitt gesehen offenbar durchgehend vom Zentrum der Kohlenstoffnanoröhren bis zum äußeren Rand ohne Unterbrechung.

Bevorzugt aber nicht ausschließlich wird die Viskosität der erfindungsgemäßen Dispersionen durch Variation der CNT-Konzentration eingestellt und nicht über das Dispergierhilfsmittel. Ebenso sollte bevorzugt, aber nicht ausschließlich, die Viskosität in einem Fenster bei einer Scherrate von 1/s zwischen ca. 0,01 Pa·s und ca. 1000 Pa·s, bevorzugt zwischen 0,1 Pa·s und ca. 500 Pa·s und 5 besonders bevorzugt zwischen 1 Pa·s und ca. 200 Pa·s liegen, um eine gute Verarbeitbarkeit der Dispersion und den daraus abgeleiteten Slurries zu Elektrodenschichten mit geeigneten Schichtdicken zu gewährleisten. Die Viskosität kann mit einem geeigneten Rotationsviskosimeter (z.B. Fa. Anton Paar, MCR-Reihe) gemessen werden.

Ausführungsformen und weitere Aspekte der Erfindung werden nachfolgend beschrieben. Sie 10 können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Zusammenhang nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion ist das Dispersionsmedium ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Aceton, Nitrile, Alkohole, Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Pyrrolidonderivate, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Alkylbenzole, 15 Cyclohexanderivate und Mischungen hiervon. Bevorzugt werden Wasser, Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und/oder Pyrrolidonderivate verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion ist das Dispergierhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Polyvinylpyridine (z.B. Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(2-vinylpyridin)), Polystyrol (PS), Poly(4-vinylpyridin-*co*-styrol), 20 Poly(styrolsulfonat) (PSS), Ligninsulfonsäure, Ligninsulfonat, Poly(phenylacetylen) (PPA), Poly(meta-phenylenvinylen) (PmPV), Polypyrrol (PPy), Poly(p-phenylenbenzobisoxazol) (PBO), natürlich vorkommende Polymere, anionische aliphatische Tenside, Poly(vinylalkohol) (PVA), Polyoxyethylen-Tenside, Poly(vinylidenfluorid) (PVdF), Cellulosederivate (allgemein und insbesondere solche bei denen das Wasserstoffatom einiger Hydroxylgruppen an den 25 Glukoseeinheiten durch Methyl- oder Ethyl- oder höhere Gruppen ersetzt wurden, wie z.B. Methylcellulose (MC) oder Ethylellulose (EC), Cellulosederivate bei denen das Wasserstoffatom einiger Hydroxylgruppen an den Glukoseeinheiten durch Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder höhere Gruppen ersetzt wurden, wie z.B. Hydroxymethylcellulose (HMC) Hydroxyethylcellulose (HEC) oder Hydroxypropylcellulose (HPC), Cellulosederivate bei denen 30 das Wasserstoffatom einiger Hydroxylgruppen an den Glukoseeinheiten durch Carboxymethyl-, Carboxyethyl- oder höhere Gruppen ersetzt wurden, wie z.B. Carboxymethylcellulose (CMC) oder Carboxyethylcellulose (CEC), Cellulosederivate bei denen das Wasserstoffatom einiger Hydroxylgruppen an den Glukoseeinheiten teilweise durch Alkylgruppen und teilweise durch Hydroxyalkylgruppen ersetzt wurden, wie z.B. Hydroxyethyl-Methylcellulose (HEMC) oder 35 Hydroxypropyl-Methylcellulose (HPMC)), Mischungen aus verschiedenen Cellulosederivaten, Polyacrylsäure (PAA), Polyvinylchlorid (PVC), Polysaccharide, Styrol-Butadien-Kautschuk

(SBR), Polyamide, Polyimide, Block-Copolymere (beispielsweise Acryl-Block-Copolymere, Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere) und Mischungen hiervon.

Weitere als Biozid wirkende Zusatzstoffe können bei Bedarf hinzugegeben werden. Diese wirken dann nicht selbst als Dispergierhilfsmittel, sondern tragen zur Haltbarkeit der Dispersion bei, wenn
5 diese Bakterien, Pilze, Hefe oder Algen besiedelnde Naturstoffe wie z.B. Cellulosen und deren Derivate oder Ligninsulfonsäure als Dispergierhilfsmittel enthalten.

Viele Dispergierhilfsmittel sind ionischer Natur und enthalten Natrium als Gegen-Ion. In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Dispergierhilfsmittel Lithium-Ionen. Diese Lithium-Ionen als Gegen-Ionen können beispielsweise entweder direkt bei der Herstellung eingebracht werden
10 oder später mit Hilfe von Ionentauschern ausgetauscht werden. Beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose (CMC) oder Polyacrylsäure (PAA) erwähnt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in einer Vorsättigung des Materials, so dass im späteren Einsatz in Elektroden der oft bei dem ersten Lade- und Entladezyklus auftretende Kapazitätsverlust ausgeschlossen oder zumindest entscheidend verringert werden kann.
15 Ausdrücklich bevorzugt ist im Übrigen die Kombination von N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) als Dispersionsmedium zusammen mit PVP, EC, MC, Polyvinylpyridin, Poly(4-vinylpyridin-*co*-styrol), Polystyrol (PS) oder Mischungen hiervon als Dispergierhilfsmittel. Außerdem ist ausdrücklich bevorzugt die Kombination von Wasser als Dispergiermedium und PVP oder Cellulosederivate wie z.B. mit CMC (beziehungsweise SBR anstelle von PVP) oder Mischungen
20 der beiden als Dispergierhilfsmittel.

Weiterhin bevorzugt sind niedermolekulare Typen dieser Dispergierhilfsmittel, wobei PVP ein zahlenmittleres Molekulargewicht kleiner als 200.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 10.000 g/mol und 100.000 g/mol, ganz besonders bevorzugt zwischen 25.000 g/mol und 75.000 g/mol aufweist. Ebenso sind Typen bevorzugt, die eine niedrige Viskosität bewirken, um so eine höhere
25 CNT-Konzentration herstellen zu können. Bei Verwendung von CMC als Dispergierhilfsmittel sind weiterhin nicht zu hohe Substitutionsgrade bevorzugt, die zwischen 0,5 und 1,5, bevorzugt zwischen 0,6 und 1,1 liegen sollten, um eine gute Stabilisierung der Dispersion durch eine einerseits gute Affinität zu polaren Medien wie Wasser zu erhalten und um andererseits durch ausreichend hydrophobe Anteile im CMC-Molekül eine stabile nicht-kovalente Anbindung zum
30 CNT zu gewährleisten.

In einer weiteren Ausführungsform der erfundungsgemäßen Dispersion sind die in nicht agglomerierter Form vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit einem durchschnittlichen äußeren Durchmesser von ≥ 3 nm bis ≤ 100 nm, vorzugsweise ≥ 5 nm bis ≤ 50 nm und einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von ≥ 5 , vorzugsweise ≥ 100 .

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion liegen die Kohlenstoffnanoröhren in einem Anteil von ≥ 1 Gewichts-% und ≤ 25 Gewichts-%, bevorzugt ≥ 3 Gewichts-% und ≤ 15 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion vor.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion liegt das Verhältnis der Konzentration des Dispergierhilfsmittels im Dispersionsmedium und der Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren im Dispersionsmedium in einem Bereich von $\geq 0,01:1$ bis $\leq 10:1$, bevorzugt $\geq 0,01:1$ bis $\leq 0,9:1$, besonders bevorzugt $\geq 0,01:1$ bis $\leq 0,6:1$, ganz besonders bevorzugt $\geq 0,02:1$ bis $\leq 0,3:1$. Ein möglichst geringer Anteil an Dispergierhilfsmitteln ist hier bevorzugt, um einen eventuell störenden Einfluss dieser Hilfsmittel in der späteren Anwendung so minimal wie möglich zu halten.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion umfasst diese weiterhin Leitruß, Graphit und/oder Graphen. Bevorzugt liegt das Massenverhältnis von Kohlenstoffnanoröhren und mindestens einem Element dieser Materialklassen zwischen 1:10 und 10:1 und besonders bevorzugt zwischen 1:3 und 3:1. Weiterhin kann mindestens ein Element dieser Materialklassen auch bei der Präparation der Elektroden-Slurry (s. unten) als eigene Dispersion oder als Pulver zugegeben werden. Der Vorteil der Zugabe von solchen kohlenstoffhaltigen, leitfähigen Materialien wurde empirisch festgestellt und hat seine Ursache vermutlich in einer besseren Porenstruktur der Elektrode. Im Übrigen lässt sich dadurch eine Kostenersparnis erzielen.

In einer differenzierteren Betrachtung kann man die spezifische Oberfläche der CNTs mit dem relativen Anteil an Dispergierhilfsmittel in Beziehung setzen. Dabei sollte mit steigender spezifischer Oberfläche (nach Brunauer, Emmett, Teller: BET) der CNTs der relative Anteil von Dispergierhilfsmittel zu CNTs stetig ansteigen. So gilt für CNTs mit einer spezifischen Oberfläche (nach BET) von ca. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ (zum Beispiel Baytubes C70P, Bayer AG) im Dispersionsmedium NMP und PVP als Dispergierhilfsmittel (zum Beispiel PVP K30, Luvitec, BASF AG) für die Konzentrationsverhältnisse von PVP und CNT: $0,01:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,5:1$, bevorzugt $0,02:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,25:1$, besonders bevorzugt $0,04:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,2:1$, ganz besonders bevorzugt $0,06:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,18:1$. Dabei ist C_{PVP} bzw. C_{CNT} die Konzentration (Gewichts-%) von PVP bzw. CNT im Dispergiermedium. Für CNT mit einer spezifischen Oberfläche (nach BET) von ca. $210 \text{ m}^2/\text{g}$ (zum Beispiel Baytubes C150P, Bayer AG) gilt im Dispersionsmedium NMP für die Konzentrationsverhältnisse von PVP (zum Beispiel PVP K30, Luvitec, BASF AG) und CNT: $0,02:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,6:1$, bevorzugt $0,06:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,4:1$, besonders bevorzugt $0,1:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,3:1$, ganz besonders bevorzugt $0,15:1 \leq (C_{\text{PVP}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,25:1$.

Bei Verwendung von CNTs mit einer spezifischen Oberfläche (nach BET) von ca. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ (zum Beispiel Baytubes C70P, Bayer AG) im Dispersionsmedium NMP und Ethylcellulose als Dispergierhilfsmittel (zum Beispiel ETHOCELL 100, Dow Wolff Cellulosics) gelten ähnliche Konzentrationsverhältnisse von Ethylcellulose (EC) und CNT: $0,01:1 \leq (C_{\text{EC}}:C_{\text{CNT}}) \leq 0,5:1$,

bevorzugt $0,02:1 \leq (C_{EC}:C_{CNT}) \leq 0,25:1$, besonders bevorzugt $0,04:1 \leq (C_{EC}:C_{CNT}) \leq 0,2:1$. Dabei ist C_{PVP} bzw. C_{EC} die Konzentration (Gewichts-%) von EC bzw. CNT im Dispergiermedium. Bei Verwendung von Methylcellulose, anderen Cellulosederivaten, Polystyrol, Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(4-vinylpyridin-*co*-styrol) gelten analoge Konzentrationsverhältnisse mit solchen

5 CNT, die eine ähnliche spezifische Oberfläche (nach BET) aufweisen wie Baytubes C70P (Bayer AG). Bei Verwendung von CNT mit einer höheren spezifischen Oberfläche (nach BET), wie z.B. Baytubes C150P (Bayer AG) mit einer spezifische Oberfläche (nach BET) von ca. $210 \text{ m}^2/\text{g}$ oder Nanocyl 7000 mit einer spezifische Oberfläche (nach BET) von ca. $250 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ müssen entsprechend höhere Konzentrationen an Dispergierhilfsmittel verwendet werden, wie am Beispiel

10 von PVP bereits ausgeführt wurde.

Die gleichen Konzentrationsverhältnisse gelten auch, wenn als Dispergiermedium Wasser und als Dispergierhilfsmittel CMC (zum Beispiel Walocel CRT 30G, Dow Chemicals) verwendet wird.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion, wobei eine Vorläufer-Dispersion umfassend ein

15 Dispersionsmedium, ein polymeres Dispergierhilfsmittel und Kohlenstoffnanoröhren mittels eines Hochdruckhomogenisators dispergiert wird.

In der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen sind Vorbehandlungen von CNTs, die auch aus kommerziell verfügbaren Materialien (zum Beispiel Baytubes C70P oder C150P, Nanocyl NC7000 von Nanocyl S.A. oder AMC von UBE Industries) bestehen können, optional. Je nach

20 Feuchtigkeitsgehalt der CNTs kann optional danach eine Trocknung (bevorzugt 60-150 °C für 30 – 150 min) an Luft erfolgen.

Anschließend erfolgt, auch optional, eine Vorzerkleinerung großer CNT-Agglomerate in einer Weise, die bis auf eine gewisse Verkürzung die morphologische Struktur der CNT nicht verändert (Röhren-Struktur bleibt erhalten). Der d50-Wert (Laserbeugung) der Agglomeratgröße nach der

25 Vorzerkleinerung liegt beispielsweise bei < 100 µm, bevorzugt bei < 30 µm, besonders bevorzugt bei < 10 µm.

Als Verfahren der Vorbehandlung ist eine Trockenmahlung bevorzugt, die mittels einer Messermühle, Mörsermühle, Planeten-Kugelmühle oder anderen geeigneten und dem Experten bekannten Mühlen durchgeführt werden kann. Zweck dieses Verfahrensschritts ist die

30 Bereitstellung von kleineren, kompakten CNT-Agglomeraten und wird optional nur angewandt, um gegebenenfalls Verstopfungen von Düsen, Leitungen oder Ventilen zu verhindern, wie sie in einer oder mehreren der nachfolgenden Schritte verwendet werden. Ob eine Vorbehandlung mit einer Mühle notwendig ist, hängt von der Morphologie der eingesetzten CNT-Agglomerate und von der Effektivität des nachfolgenden Vordispersierungsprozesses ab.

Zur Vordispersierung wird eine Mischung des CNT-Pulvers mit Dispersierhilfsmittel und Dispersionsmedium mit gewünschter Konzentration und Viskosität hergestellt. Der Mischungsprozess erfolgt beispielsweise mit einem Dispergierer mit hohen Scherkräften wie einem Rotor-Stator-System, bis eine homogene Dispersion mit Dispersionsmedium, Dispersierhilfsmittel
5 und CNT-Agglomeraten (die eine Größe (d50, Laserbeugung) von < 500 µm, bevorzugt <100 µm, besonders bevorzugt < 50 µm aufweisen) vorliegt. Entsprechende Apparaturen mit Rotor-Stator-System werden beispielsweise von den Firmen Fluid Kotthoff GmbH, Deutschland, oder Cavitron GmbH, Deutschland, angeboten.

Danach erfolgt die Dispersierung mittels eines Hochdruckhomogenisators. Diese bestehen im
10 Wesentlichen aus einer Hochdruckpumpe und mindestens einer Düse für die Homogenisierung. Dabei wird der durch die Hochdruckpumpe aufgebaute Druck im Homogenisierventil entspannt, was die Dispersierung der CNT-Agglomerate bewirkt. Hochdruck-Systeme, mit denen
15 Dispersionen von CNTs hergestellt werden können sind bzgl. des Prinzips z.B. in S. Schultz et al. (High-Pressure Homogenization as a Process for Emulsion Formation, Chem. Eng. Technol. 27,
19 2004, S. 361-368) beschrieben. Eine besondere Bauform des Hochdruckhomogenisators ist die des Strahldispersators. Dabei wird ein hoher Druck mit einer Pumpe aufgebaut, der über eine kreis-, spalt- oder anderweitig geformte Düse entspannt wird. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann die Pumpe kontinuierlich, aber auch diskontinuierlich z. B. pneumatisch oder hydraulisch
20 über Kolbenbetrieb, betrieben werden. Die Düse kann mit einer einzigen Öffnung oder Bohrung ausgestattet sein. Es können aber auch Düsen mit zwei auch mehreren Öffnungen verwendet werden, die jeweils gegenüber oder kranzförmig gegenüber angeordnet sind (siehe z.B. DE
25 19536845). In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Düsen aus eisenfreien Keramik-Materialien wie beispielsweise Aluminiumoxiden, denen wahlweise auch Zirkon-, Yttrium- oder andere für Keramiken gebräuchliche Oxide zugesetzt werden, oder aus anderen Metallcarbiden oder -nitriden gefertigt. Der Vorteil bei der Verwendung dieser Materialien ist, dass eine Kontamination der Dispersion mit Eisen vermieden wird. Strahldispersatoren im allgemeinen sind zum Beispiel in Chemie Ingenieur Technik, Band 77, Ausgabe 3 (S. 258–262) beschrieben.

Grundsätzlich gilt, dass die Feinteiligkeit der erzeugten Dispersion vom Druck und von der verwendeten Düse abhängig ist. Je kleiner die Düsenbohrung oder Spaltbreite und je höher der
30 Druck ist, desto feinteiliger wird die erhaltene Dispersion. Kleinere Düsenöffnungen erfordern und ermöglichen im Allgemeinen höhere Arbeitsdrücke. Zu kleine Düsenbohrungen können jedoch zu Verstopfungen führen oder erwirken zu starke Limitierungen bei den einsetzbaren Viskositäten, was wiederum die verwendbaren CNT-Konzentrationen beschränkt. Ein zu hoher Druck kann auch die Morphologie bzw. Struktur der CNTs nachhaltig schädigen, so dass für jedes System
35 umfassend Dispersionsmedium CNT und Dispersierhilfsmittel ein Optimum bei den apparativen Parametern gefunden werden muss.

Die Druckdifferenz Δp beträgt beispielsweise $\Delta p > 50$ bar, bevorzugt $\Delta p > 150$ bar, besonders bevorzugt 1500 bar $> \Delta p > 250$ bar, und ganz besonders bevorzugt 1200 bar $> \Delta p > 500$ bar. Kleinere Bohrungsdurchmesser oder Spaltbreiten führen prinzipiell zu besseren Dispergierergebnissen (d.h. höherer Anteil an vereinzelten CNT in der Dispersion), wobei 5 allerdings das Risiko steigt, dass größere Agglomerate die Düse(n) blockieren oder verstopfen. Zwei oder mehrere gegenüber liegende Düsen haben den Vorteil, dass der Abrieb in der Düse minimiert wird, da der Dispergierstrahl nicht gegen eine feste Prallplatte gelenkt wird und somit eingeschleppte Verunreinigungen in der Dispersion minimiert werden.

Auch die Viskosität der Dispersion limitiert die Wahl des Bohrungsdurchmessers oder Spaltbreite 10 nach unten. Geeignete Düsendurchmesser müssen also je nach Agglomeratgröße und Viskosität der Dispersion in einer dem Fachmann bekannten Weise angepasst werden.

Ein weiterer bevorzugter Hochdruckhomogenisator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion zeichnet sich durch ein Ventil mit variabler Breite eines Spaltes aus. Dabei wird über eine Pumpe in einem Volumen ein Druck aufgebaut, der über einen beweglichen Stempel einen 15 Spalt freigibt, über den die Dispersion durch das Druckgefälle entspannt wird. Dabei kann die Spaltbreite und damit der aufgebaute Druck manuell, über einen mechanischen oder elektrischen Regelkreis eingestellt werden. Die Spaltbreite bzw. der aufgebaute Druck kann aber auch über die Gegenkraft des Stempels, die zum Beispiel über eine Feder einstellbar ist, automatisch reguliert werden. Bei dem Spalt handelt es sich oft um einen Ringspalt. Der Prozess ist auch gegenüber 20 Agglomeraten im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ tolerant. Das entsprechende Verfahren ist bekannt, in EP0810025 beschrieben und entsprechende Geräte werden zum Beispiel von der Fa. GEA Niro Soavi (Parma, Italien) vertrieben

Ein weiterer bevorzugter Hochdruckhomogenisator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion arbeitet diskontinuierlich und komprimiert die Dispersion über einen Stempel in einem 25 Kolbenzylinder mit > 500 bar, bevorzugt > 1000 bar. Die Entspannung der Dispersion erfolgt über einen Spalt, bevorzugt über einen Ringspalt. Das Verfahren ist bekannt und entsprechende Geräte werden zum Beispiel von der Firma APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland, vertrieben (zum Beispiel Micron LAB 40).

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Dispergierung mittels des 30 Hochdruckhomogenisators mehrfach durchgeführt. Der Dispergierungsvorgang kann somit wiederholt werden, bis eine zufriedenstellende Vereinzelung der CNTs erfolgt ist. Die Anzahl der Wiederholungen ist abhängig vom eingesetzten Material, CNT-Konzentration, Viskosität und angewandtem Druck und kann 30, 60 oder sogar über 100-mal erfolgen. Im Allgemeinen steigt die Anzahl der notwendigen Durchgänge mit der Viskosität der Dispersion. Dabei ist eine Obergrenze 35 aus Sicht der Dispersionsqualität aus wirtschaftlicher Sicht sinnvoll aber aus technischer Sicht nicht

erforderlich, da die Qualität der Dispersion durch zu häufige Wiederholung nur sehr langsam abnimmt

- Ein weiterer Aspekt für das Dispergierergebnis ist nicht nur die Gesamtenergie, die in die Dispersion eingebracht wird sondern auch die Leistungsdichte oder Beanspruchungsintensität
5 (Energieeintrag pro Zeit und Volumen der Dispersion) der CNT-Agglomerate in der Dispersion. Das bedeutet, dass bei Unterschreiten einer bestimmten Druckdifferenz eine Feinverteilung unabhängig vom Gesamtenergieeintrag nur schwer möglich ist. Die untere Grenze der notwendigen Leistungsdichte zur Erzielung eines guten Dispergierergebnisses ist produktspezifisch und hängt von dem Typ der CNT, deren Vorbehandlung, dem Lösemittel und den Dispergierhilfsmitteln ab.
10 Die notwendige Gesamtenergie bezogen auf die Menge eingesetzter CNT zur Erzielung eines guten Dispergierergebnisses kann bei Verwendung kleiner Druckdifferenzen (ca. 200 bar) ca. 40.000 kJ/kg, bei hohen Druckdifferenzen von über 800 bar auch weniger als 15.000 kJ/kg betragen.

- Aus wirtschaftlicher Sicht ist in der Regel die Begrenzung auf ca. 150 Wiederholungen sinnvoll. Eine höhere Anzahl ist jedoch für das erfindungsgemäße Verfahren nicht ausschließend. Die
15 Wiederholungen können zeitlich versetzt an derselben Düse erfolgen entsprechend einer Fahrweise im Kreis. Sie können aber auch räumlich versetzt an Düsen erfolgen, die in Serie geschaltet sind oder in einer Kombination aus in der Anzahl beschränkten, räumlich versetzten Düsen und einer Fahrweise im Kreis. Ein erfindungsgemäßes Verfahren liegt auch vor, wenn die Wiederholungen derart in Blöcke eingeteilt werden, dass die Dispergierungsvorgänge in den einzelnen Blöcken mit
20 unterschiedlichen Düsengrößen, Düsenformen und Arbeitsdrücken erfolgt. Dies kann insbesondere empfehlenswert sein, wenn sich die Viskosität der Dispersion während der Dispergierung ändert. Vorteilhaft ist die Verwendung von zunächst größeren und später, wenn die Viskosität abnimmt, zu kleineren Bohrungsdurchmessern oder Spaltbreiten. Die Verwendung kontinuierlich einstellbarer Spaltbreiten, zum Beispiel wie in DE 10 2007 014487 A1 beschrieben, bietet dabei Vorteile.
25 Während des Dispergiervorgangs von CNTs tritt häufig beim Übergang von größeren Agglomeraten hin zu einzelnen CNT-Fasern vorübergehend eine erhöhte Viskosität auf, die die Passage durch die Düsen behindert oder sogar unmöglich macht, d.h. zu Verstopfungen/Blockaden führt. Deshalb wird in einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zunächst eine Serie von vordispergierten Mischungen mit steigender Konzentration von CNTs im
30 Dispersionsmedium und der geeigneten Menge an Dispergierhilfsmittel hergestellt. Danach werden die vordispergierten Mischungen konsekutiv, angefangen von der niedrigsten Konzentration, dem Hochdruckhomogenisator zugeführt. Nach der Zugabe der letzten, am höchsten konzentrierten Mischung erhält man dann eine Gesamtdispersion mit einer bezogen auf die vordispergierten Mischungen mittlerer Konzentration.
35 In einer weiteren Ausführungsform wird eine niedriger konzentrierte Teildispersion, die bereits einer Behandlung mit dem Hochdruckhomogenisator unterworfen wurde, durch Zugabe von CNT-

Pulver, das optional bereits einer Vorzerkleinerung zugeführt wurde, aufkonzentriert und einer neuen Vordispersierung zugeführt. Diese Mischung wird anschließend erneut mit dem Hochdruckhomogenisator behandelt und man erhält eine Dispersion mit einer gegenüber der ersten Dispersion erhöhten Konzentration. Dieser Vorgang kann bei Bedarf so oft wiederholt werden, bis
5 die gewünschte Endkonzentration der Dispersion und Gesamtmenge erreicht wurde.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Hochdruckhomogenisator ein Strahldispersgator und weist mindestens eine Düse auf mit einem Bohrungsdurchmesser von $\geq 0,05$ bis ≤ 1 mm sowie einem Länge zu Durchmesser-Verhältnis der Bohrung von ≥ 1 bis ≤ 10 , wobei zwischen Düseneingang und Düsenausgang eine Druckdifferenz
10 von ≥ 5 bar besteht.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der Strahldispersgator mindestens einen Schlitzspalt auf mit einer Spaltbreite von $\geq 0,05$ bis ≤ 1 mm sowie einem Tiefe zu Spaltbreite-Verhältnis des Schlitzspaltes von ≥ 1 bis ≤ 10 , wobei zwischen Düseneingang und Düsenausgang eine Druckdifferenz von ≥ 5 bar besteht.

- 15 Ein bevorzugter Strahldispersgator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion ist in DE 19536845 A1 beschrieben. Der Bohrungsdurchmesser oder Spaltbreite in der Düse beträgt für die vorliegende Erfindung beispielsweise 0,1 mm bis 1 mm, bevorzugt von 0,2 mm bis 0,6 mm. Weitere Verfeinerungen des Strahldispersgators sind zum Beispiel in DE 10 2007 014487 A1 und WO 2006/136292 A1 beschrieben.
- 20 Die vorliegende Erfahrung betrifft weiterhin eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Elektrode, umfassend eine erfindungsgemäße Dispersion, ein Elektroden-Material sowie ein polymeres Bindemittel, wobei das Bindemittel zumindest teilweise in gelöster Form in der Zusammensetzung vorliegt. Optional kann noch partikuläres Graphit oder Leitruß als leitfähiges Material der Zusammensetzung zugesetzt werden.
- 25 Die angesprochene "Zusammensetzung" wird auch als Slurry bezeichnet. Die Herstellung der Slurry erfolgt durch Mischung der erfindungsgemäßen Dispersion, eines geeigneten Binders, der sich in dem Dispersionsmedium löst oder verteilt und eines Aktivmaterials zur Intercalation und Speicherung von Lithium-Ionen. Vorzugsweise wird dabei auf die Einstellung einer geeigneten Viskosität bei möglichst hohem Feststoffgehalt geachtet.
- 30 Für das Elektrodenmaterial können die bekannten Materialklassen verwendet werden. Für positive Elektroden können Lithium-interkalierende Verbindungen wie beispielsweise geschichtete Verbindungen, Spinelle oder Olivine verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung ist das Elektroden-Material ausgewählt aus der Gruppe $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$ und $x+y+z \leq 1$),

$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{LiNiO}_2\text{LiMn}_2\text{O}_4$,
 $\text{LiMn}_{1,5}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cr})_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{x}\text{Al}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x,y \leq 1$ und $x+y \leq 1$), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$,
 $\text{LiNi}_{0,78}\text{Co}_{0,19}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,78}\text{Co}_{0,19}\text{Al}_{0,03}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x=0,0001-0,05$, M=Alkali- oder Erdalkalimetalle),
 LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, LiCoPO_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ (M=Al, Cr, Ga), LiTiS_2 , $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, LiV_3O_8 ,

5 Li_2TiS_3 , Li_3NbSe_3 , Li_2TiO_3 , Schwefel, Polysulfide und/oder schwefelhaltige Materialien. Dabei können die Materialien als Mikro- oder Nanoteilchen vorliegen. Mit solchen Materialien lassen sich positive Elektroden realisieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung ist das Elektroden-Material ausgewählt aus der Gruppe natürliches oder synthetisches Graphit, harter Kohlenstoff, der eine
10 stabile regellose Struktur aus miteinander vernetzten sehr kleinen und dünnen Kohlenstoffplättchen besitzt, weicher, (weitgehend) graphitischer Kohlenstoff, Silizium, Siliziumlegierungen, Silizium-enthaltende Mischungen, Lithiumtitannat (Li_2TiO_3 oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Zinnlegierungen, Co_3O_4 , $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ und/oder Zinnoxid (SnO_2). Dabei können die Materialien als Mikro- oder Nanoteilchen vorliegen. Mit solchen Materialien lassen sich negative Elektroden realisieren.

15 Es ist ebenfalls bevorzugt, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe Poly(vinylidenfluorid) (PVdF), Carboxymethylcellulosen (CMC), Typen von Butadien-Kautschuk wie beispielsweise Styrol-Butadien Kautschuk (styrene-butadiene rubber, SBR), Acrylnitril-Butadien Kautschuk (acrylonitrile-butadiene rubber), Polyacrylsäure oder Kombinationen hiervon.

Ausdrücklich bevorzugt ist die Kombination von NMP als Dispersionsmedium mit PVP,
20 Ethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyridin, Polystyrol oder Polyvinylpyridin-Polystyrol-Block-copolymere als Dispergierhilfsmittel und PVdF als Bindemittel.

Noch mehr bevorzugt ist die Kombination von NMP als Dispersionsmedium mit PVP, Ethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyridin, Polystyrol oder Polyvinylpyridin-Polystyrol-Block-copolymere als Dispergierhilfsmittel, PVdF als Bindemittel und NMC als Elektroden-
25 Material.

Außerdem bevorzugt ist die Kombination von Wasser als Dispersionsmedium mit CMC oder PVP als Dispergierhilfsmittel und SBR oder Polyacrylsäure als Bindemittel. Manche der genannten Materialien haben eine Wirkung sowohl als Dispergierhilfsmittel wie auch als Bindemittel. Somit soll in dieser Erfindung ein Material nicht auf nur eine dieser Funktionen eingeschränkt werden.
30 Zum Beispiel zeigt Polyacrylsäure eine Wirkung als Dispergierhilfsmittel und wird gleichzeitig als Binder z.B. für Anoden in Li-Ionen-Batterien für eingesetzt (siehe z.B. in A. Magasinski et al.; ACS Appl Mater Interfaces. 2010 Nov;2(11):3004-10. doi: 10.1021/am100871y). Erfindungsgemäß kann eine Kombination von Polyacrylsäure und CMC, bei denen geringe Mengen CMC eingesetzt werden, die Stabilisierung gegenüber der Verwendung von reiner
35 Polyacrylsäure stark verbessern.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung ("Slurry"). Optional kann noch partikuläres Graphit oder Leitruß als leitfähiges Material der Mischung zugesetzt werden.
- 5 - Auftragen der Mischung auf einen Stromableiter.
- Zum mindest teilweisen Entfernen von flüssigen Substanzen aus der zuvor aufgetragenen Mischung.

Die Herstellung der Elektrode erfolgt zunächst durch Beschichtung des Stromableiters. Dies kann durch den Prozess des Gießens, Rakelns oder Drückens der Slurry auf den Elektrodenableiter realisiert werden gefolgt von einem Trocknungsschritt und anschließender Kalandrierung. Die
10 Kalandrierung erfolgt in einer Weise, die einen möglichst hohe Dichte des Elektrodenmaterials sicherstellt bei gleichzeitig guter Porenstruktur, um eine effektive Ionendiffusion während des Lade- und Entladeprozesses sicherzustellen. Die Elektrodenmaterial-Schicht sollte sich vorzugsweise auch durch eine gute Haftung der Beschichtung auf den Stromableiter auszeichnen. Wie bereits erwähnt bevorzugt man bei den Stromableitern Aluminium für die positive Elektrode
15 und Kupfer für die negative Elektrode.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin eine Elektrode, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren sowie ein elektrochemisches Element, umfassend eine erfindungsgemäße Elektrode, wobei das Element vorzugsweise eine Batterie oder ein Akkumulator ist.

20 Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Figuren näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

- FIG. 1a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
FIG. 1b zeigt die Viskosität einer erfindungsgemäßen Dispersion
FIG. 1c zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme einer erfindungsgemäßen
25 Dispersion
FIG. 1d zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine nicht erfindungsgemäße Dispersion
FIG. 2 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
FIG. 3a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
FIG. 3b zeigt die Viskosität einer erfindungsgemäßen Dispersion
30 FIG. 4a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
FIG. 4b zeigt die Viskosität einer erfindungsgemäßen Dispersion
FIG. 5 zeigt die spezifische Leitfähigkeit von Elektroden hergestellt aus erfindungsgemäßen CNT-Dispersionen, aus nicht erfindungsgemäßen CNT-Dispersionen und mit Leitruß als Leitfähigkeitsadditiv

- FIG. 6 zeigt die Ergebnisse von Haftungstests von erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Elektroden.
- FIG. 7 zeigt unterschiedliche Beladungsdichten von erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Elektroden.
- 5 FIG. 8 zeigt Entladungskapazitäten bei konsekutiven Zyklen mit Batterien hergestellt mit erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Elektroden.
- FIG. 9 zeigt die normierte spezifische Entladungskapazität für verschiedene Entladeströme bei Batterien hergestellt mit erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Elektroden.
- 10 FIG. 10 zeigt eine REM-Aufnahme eines erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials
- FIG. 11 zeigt eine REM-Aufnahme eines nicht erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials
- FIG. 12a, 12b zeigen weitere REM-Aufnahmen der Oberfläche eines erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials
- FIG. 13 zeigt die Teilchengrößenverteilung für ein Vergleichsbeispiel
- 15 FIG. 14 zeigt die Teilchengrößenverteilung für ein weiteres Vergleichsbeispiel
- FIG. 15a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
- FIG. 15b zeigt die Viskosität einer erfindungsgemäßen Dispersion
- FIG. 15c zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme einer erfindungsgemäßen Dispersion
- 20 FIG. 16 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
- FIG. 17 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine erfindungsgemäße Dispersion
- FIG. 18 zeigt die Teilchengrößenverteilung für erfindungsgemäße Dispersionen
- FIG. 19 zeigt die Teilchengrößenverteilung für erfindungsgemäße Dispersionen
- 25 Die Abkürzung "NMC" wird für das Elektroden-Aktivmaterial $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (Toda Kogyo Corp. Japan) verwendet. PVDF steht für Polyvinylidenfluorid (PVDF, SOLEF® 5130/1001, Solvay), PVP steht für Polyvinylpyrrolidon (PVP K30, Sigma-Aldrich 81420), NMP steht für 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (Sigma-Aldrich 328634), CMC steht für Carboxymethylcellulose (Walocel CRT 30G, Dow Chemicals). "SuperP®Li" ist ein kommerziell erhältliches Leitruß (TIMCAL Graphite & Carbon, Schweiz). Wenn nicht anders angegeben, waren eingesetzte CNTs Baytubes C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer Schüttdichte von ca. 70 g/dm³ und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g oder Baytubes C150P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer Schüttdichte von ca. 150 g/dm³ und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 210 m²/g.
- 30 Beispiel 1a: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium

50 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 5 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K30, Sigma-Aldrich 81420) wurden in 945 g 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (Sigma-Aldrich 328634) vollständig unter Röhren 5 aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse in einen Vorratsbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet war und von dem aus diese Masse einem Strahldispersator zugeführt wurde. Der Strahldispersator war mit einer kreisförmigen Düse mit einem Durchmesser von 0,5 mm bestückt. Eine Pumpe förderte die Dispersion durch die 10 Düsenöffnung mit einem Druck von 160 bar und anschließend zurück in den Vorratsbehälter. Nach 60 Passagen wurde eine Düse mit einem Durchmesser von 0,4 mm verwendet, der Druck auf 190 bar erhöht und für weitere 60 Passagen der Dispergiervorgang durchgeführt. Der Gesamtenergieeintrag bezogen auf die eingesetzte CNT-Masse betrug ca. 42.000 kJ/kg.

Analytik-Ergebnisse:

15 FIG. 1a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 1a erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 1a ist der kumulative Volumenanteil Q₃ gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der 20 CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen, die eine Größe von $\leq 1 \mu\text{m}$ aufweisen, ist nahezu 100%.

FIG. 1b zeigt die Ergebnisse einer Viskositätsmessung für eine gemäß Beispiel 1a erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mit einem Rheometer der Fa. Anton Paar (MCR Serie) 25 aufgenommen. Man erkennt das strukturviskose Verhalten der Dispersion in einem erfundungsgemäßen, gut verarbeitbaren Viskositätsbereich.

FIG. 1c zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme einer nach Beispiel 1a hergestellten Dispersion. Der weiße Balken in der linken unteren Ecke der Aufnahme gibt den Maßstab von 1 μm wieder. Man erkennt den hohen Vereinzelungsgrad und den hohen Anteil an 30 wenig fragmentierten CNTs. Aus FIG. 1c ist qualitativ direkt ersichtlich, dass ≥ 70 Gewichts-% der CNTs eine Länge von mehr als 200 nm aufweisen, was eine wichtige Voraussetzung für die Ausbildung eines homogenen CNT-Netzwerks in der Elektrode ist.

Beispiel 1b (Vergleichsbeispiel):

50 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 90 min. gemahlen. 5 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K30, Sigma-Aldrich 81420) wurden in 945 g 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (Sigma-Aldrich 328634) vollständig unter Röhren 5 aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Diese Dispersion wurde nicht mit einem HPD-System behandelt und ist somit nicht erfindungsgemäß.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 1d zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 1b erhaltene Dispersion. Die 10 Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 1d ist der kumulative Volumenanteil Q₃ gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der 15 CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1 µm, ist nahezu 0% bzw. nahezu nicht vorhanden. Somit ist die im Vergleichsbeispiel 1b hergestellte Dispersion nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 2: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium

6 g Carbon Nanotubes vom Typ C150P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer im 20 Vergleich zum Typ C70P höheren Schüttdichte von ca. 150 g/dm³ und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 210 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 1,2 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K30) (Sigma-Aldrich 81420) wurde in 192,8 g 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (Sigma-Aldrich 328634) vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor- 25 Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergiervorgang wurde zweimal wiederholt. Der Gesamtenergieeintrag bezogen auf die eingesetzte CNT-Masse betrug ca. 10.000 kJ/kg.

30 Analytik-Ergebnisse:

FIG. 2 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 2 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 2 ist der kumulative Volumenanteil Q₃ gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1

µm beträgt ca. 89%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann.

5 Beispiel 3: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit 10% Feststoffgehalt und mit Wasser als Dispersionsmedium

20 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 2 g Carboxymethylcellulose (CMC, CRT30G, Dow 10 Chemicals) wurden in 178 g Wasser vollständig unter Rühren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergierungsvorgang wurde 11-mal wiederholt. Der 15 Gesamtenergieeintrag bezogen auf die eingesetzte CNT-Masse betrug ca. 12.000 kJ/kg.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 3a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 3 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 3a ist der kumulative Volumenanteil Q₃ gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1 µm beträgt ca. 87%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann. FIG. 3b zeigt die Viskosität für eine gemäß Beispiel 3 erhaltene Dispersion. Die 20 Daten wurden mit einem Rheometer der Fa. Anton Paar (MCR Serie) aufgenommen. Man erkennt das strukturviskose Verhalten der Dispersion in einem hohen, aber noch gut verarbeitbaren Viskositätsbereich.

Beispiel 4: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit 10% Feststoffgehalt, mit Wasser als Dispersionsmedium und mit einer Mischung an Dispergierhilfsmitteln.

30 20 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 1 g Carboxymethylcellulose (CMC, CRT30G, Dow Chemicals) und 1 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K30, Sigma-Aldrich 81420) wurden in 178 g Wasser vollständig unter Rühren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten

Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergierungsvorgang wurde 11-mal wiederholt. Der Gesamtenergieeintrag bezogen
5 auf die eingesetzte CNT-Masse betrug ca. 12.000 kJ/kg.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 4a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 4 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 4a ist der kumulative Volumenanteil Q_3 gegen die äquivalente
10 Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von $\leq 1 \mu\text{m}$ beträgt ca. 95%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann. Man sieht hier, dass eine Mischung an Dispergierhilfsmitteln einen noch graduell
15 etwas höheren Vereinzelungsgrad der CNTs in der Dispersion ermöglicht. FIG. 4b zeigt die Viskosität für eine gemäß Beispiel 4 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mit einem Rheometer der Fa. Anton Paar (MCR Serie) aufgenommen. Man erkennt das strukturviskose Verhalten der Dispersion in einem erfindungsgemäßen hohen, aber noch gut verarbeitbaren Viskositätsbereich.

Beispiel 5: Herstellung erfindungsgemäßer Slurries aus einer Dispersion gemäß Beispiel 1 mit
20 unterschiedlichen Masseanteilen an Carbon Nanotubes

3g Polyvinylidenfluorid (PVDF, SOLEF® 5130/1001, Solvay) wurden in ca. 25ml 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP, Sigma-Aldrich 328634) durch 4 h Rühren (ca. 500 U/min.) bei 30 °C gelöst. In diese NMP/PVDF-Lösung werden 30 g der Dispersion aus Beispiel 1 zugegeben, die eine Menge von 1,5 g CNT enthielt, und ca. 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt (ca. 2000 U/min.). Danach
25 wurden 44,5 g NMC- Aktivmaterial (NM 3100, Toda Kogyo Corp.) und 1,0 g Graphit (KS6L, Fa. Timcal) zugeben und mit 700 U/min. 60 min. weitergerührt. Der Feststoffgehalt dieser Slurry betrug 50 g und der Feststoffanteil enthielt 6 Gew.-% PVDF, 3 Gew.-% CNT, 0,3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 2 Gew.-% Graphit und 88,7 Gew.-% NMC-Aktivmaterial. Durch Variation der zugegebenen Menge an Dispersion aus Beispiel 1 kann die Menge an CNT in der Slurry über
30 einen weiten Bereich erhöht oder erniedrigt werden. In entsprechender Weise muss jeweils die zugegebene Menge an NMC-Aktivmaterial angepasst werden, damit der Gesamtfeststoffgehalt wieder 50 g beträgt. Auf diese Weise kann bei gleichbleibender Menge an PVDF und Graphit der CNT-Anteil über einen weiten Bereich variiert werden.

Beispiel 6a (Vergleichsbeispiel): Herstellung von nicht erfindungsgemäßer Slurry mit
35 unterschiedlichen Anteilen an leitfähigem, aus Leitruß bestehendem Additiv

3g Polyvinylidenfluorid (PVDF, SOLEF® 5130/1001, Solvay) wurden in ca. 50 ml 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP, Sigma-Aldrich 328634) durch 4 h Rühren (ca. 500 U/min.) bei 30 °C gelöst. In diese NMP/PVDF-Lösung wurden 3g Leitruß (SuperP Li, Timcal) zugegeben und ca. 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt (ca. 2000 U/min.). Danach wurden 43 g NMC-Aktivmaterial (NM 3100, 5 Toda Kogyo Corp.) und 1,0 g Graphit (KS6L, Fa. Timcal) zugeben und mit 700 U/min. 60 min. weitergerührt. Der Feststoffgehalt dieser Slurry betrug 50 g und der Feststoffanteil enthielt 6 Gew.-% PVDF, 6 Gew.-% Leitruß, 2 Gew.-% Graphit und 86 Gew.-% NMC-Aktivmaterial. Durch Variation der zugegebenen Menge an Leitruß kann die Menge an Leitfähigkeitsadditiv in der 10 Slurry über einen weiten Bereich erhöht oder erniedrigt werden. In entsprechender Weise muss jeweils die zugegebene Menge an NMC-Aktivmaterial angepasst werden, damit der Gesamtfeststoffgehalt wieder 50 g beträgt. Auf diese Weise kann bei gleichbleibender Menge an 15 PVDF und Graphit der Leitruß-Anteil über einen weiten Bereich variiert werden.

Beispiel 6b (Vergleichsbeispiel): Herstellung von nicht erfindungsgemäßer Slurry mit unterschiedlichen Anteilen an Carbon Nanotubes

15 3g Polyvinylidenfluorid (PVDF, SOLEF® 5130/1001, Solvay) wurden in ca. 50 ml 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP, Sigma-Aldrich 328634) durch 4 h Rühren (ca. 500 U/min.) bei 30 °C gelöst. In diese NMP/PVDF-Lösung wurden 3g Carbon Nanotubes (Baytubes C70P, Bayer Material Science), die zuvor 60 min mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen 20 wurden, zugegeben und ca. 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt (ca. 2000 U/min.). Die Carbon Nanotubes enthaltene Dispersion wurde dabei nicht mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt und CNTs wiesen nicht die erfindungsgemäßen Größeneigenschaften auf. Danach wurden 43 g NMC Aktivmaterial (NM 3100, Toda Kogyo Corp.) und 1,0 g Graphit (KS6L, Fa. Timcal) zugeben und mit 700 U/min. 60 min. weitergerührt. Der Feststoffgehalt dieser Slurry betrug 50 g und der Feststoffanteil enthielt 6 Gew.-% PVDF, 6 Gew.-% Leitruß, 2 Gew.-% Graphit und 86 Gew.-% 25 NMC-Aktivmaterial. Durch Variation der zugegebenen Menge an Carbon Nanotubes kann die Menge an Leitfähigkeitsadditiv in der Slurry über einen weiten Bereich erhöht oder erniedrigt werden. In entsprechender Weise muss jeweils die zugegebene Menge an NMC-Aktivmaterial angepasst werden, damit der Gesamtfeststoffgehalt wieder 50 g beträgt. Auf diese Weise kann bei 30 gleichbleibender Menge an PVDF und Graphit der Carbon Nanotube-Anteil über einen weiten Bereich variiert werden.

Beispiel 7: Herstellung von erfindungsgemäßen Elektroden mit unterschiedlichen Anteilen an leitfähigem Additiv

Falls notwendig wurde die Slurry aus Beispiel 5 mit 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP, Sigma-Aldrich 328634) soweit verdünnt, dass sie eine Viskosität zwischen ca. 5 und ca. 30 Pa·s bei einer 35 Scherrate von 1/s (gemessen mit Rheometer der Fa. Anton Paar, MCR Serie) aufwies. Anschließend wurde die Slurry mit einem Rakel (Sollwert für die Nassfilmdicke: 120 µm) auf eine

30 µm dicke Aluminiumfolie aufgerakelt. Dieser Film wurde anschließend bei 60 °C für 18 Stunden getrocknet. Anschließend wurde dieser getrocknete Film mit einem Druck von 7000 kg/cm² gepresst (kalandriert).

Beispiel 8: Herstellung von nicht erfindungsgemäßen Elektroden mit unterschiedlichen Anteilen an
5 leitfähigem Additiv

Falls notwendig wurden die Slurries aus Beispiel 6a und 6b (Vergleichsbeispiele) mit 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP, Sigma-Aldrich 328634) soweit verdünnt, dass sie eine Viskosität zwischen ca. 5 und ca. 30 Pa·s bei einer Scherrate von 1/s (gemessen mit Rheometer der Fa. Anton Paar, MCR Serie) aufwiesen. Anschließend wurden die Slurries mit einem Rakel (Sollwert für die
10 Nassfilmdicke: 120 µm) auf eine 30 µm dicke Aluminiumfolie aufgerakelt. Diese Filme wurden anschließend bei 60 °C für 18 Stunden getrocknet. Anschließend wurden diese getrockneten Filme mit einem Druck von 7000 kg/cm² gepresst (kalandriert).

Beispiel 9: Leitfähigkeiten der Elektroden

Zur Messung der Leitfähigkeiten wurde die zur Herstellung einer Elektrode (Beispiel 7) geeignete,
15 erfindungsgemäße Slurry (Beispiel 5) auf eine Glasscheibe mittels eines Rakels (Sollwert für die Nassfilmdicke: 120 µm) aufgetragen und bei 60 °C für 18 Stunden getrocknet. Es wurden verschiedene Filme mit unterschiedlichen Gehalten an Carbon Nanotubes aus den erfindungsgemäßen Dispersionen verwendet, so dass die getrockneten Filme aus 6 Gew.-% PVDF, 2 Gew.-% Graphit sowie 1, 2, 3, 4, 6, 8 oder 12 Gew.-% Carbon Nanotubes aus den
20 erfindungsgemäßen Dispersionen bestanden. Die jeweilige Differenz zu 100 Gew.-% bestand aus Polyvinylpyrrolidon (jeweils 1/10 des Anteils an Carbon Nanotubes) und Aktivmaterial NMC. Anschließend wurden die spezifischen Widerstände mit der dem Fachmann bekannten 4-Punkt Methode gemessen.

Zum Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen Elektrodenfilme hergestellt, aber anstelle von
25 erfindungsgemäßen Carbon Nanotubes enthaltende Slurries (Beispiel 5) nicht erfindungsgemäße Slurries, die Leitruß (SuperP Li, Timcal) enthalten (Beispiel 6a) oder die Carbon Nanotubes aus den nicht erfindungsgemäßen Dispersionen (Beispiel 6b) verwendet.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 5 zeigt die spezifische Leitfähigkeit von gemäß Beispiel 9 hergestellten Filmen. Die Filme
30 bestanden aus 6 Gew.-% PVDF, 2 Gew.-% Graphit sowie 1, 2, 3, 4, 6, 8 oder 12 Gew.-% Carbon Nanotubes aus der erfindungsgemäßen Dispersion (durchgehende Linie) bzw. aus der nicht erfindungsgemäßen Carbon Nanotubes enthaltende Dispersion (kurzgestrichelte Line) bzw. Leitruß aus der nicht erfindungsgemäßen Dispersion (langgestrichelte Linie). Deutlich ist die über weite Bereiche um ein Vielfaches größere spezifische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien zu sehen,

wenn die erfindungsgemäße Carbon Nanotubes enthaltende Dispersion bzw. die daraus hergestellte Slurry gemäß Beispiel 5 verwendet wird anstelle von Leitruß oder anstelle von nicht erfindungsgemäß dispergierten Carbon Nanotubes. Die höhere Leitfähigkeit ist eine wichtige Voraussetzung für eine höhere Leistungsdichte eines elektrochemischen Elements (z. B. Batterie),
5 bei deren Herstellung die erfindungsgemäße Dispersion verwendet wurde.

Beispiel 10: Haftungstests

Elektroden, wie sie in Beispielen 7 und 8 beschrieben sind, wurden mit einem 10 mm breiten Klebestreifen auf der Elektrode versehen und mit einer Zugprüfmaschine abgezogen. Dabei wurde die Zugkraft und somit die Haftung zum Substrat gemessen. Die Messung erfolgte gemäß DIN EN
10 ISO 11339. Die Ergebnisse sind in FIG. 6 dargestellt, welche die Kraft F in Beziehung zur Strecke d setzt, über die der Klebestreifen vom Substrat abgezogen wird. Hierbei geben die obere Kurve 10 die Messwerte für das erfindungsgemäße Elektrodenmaterial und die untere Kurve 20 die Messwerte für das Vergleichsmaterial wieder. Man sieht deutlich die höhere Haftung der erfindungsgemäßen Elektrode gegenüber der Vergleichselektrode.

15 Beispiel 11: Beladungsdichten

Elektrodenmaterialien wurden in einem ähnlichen Verfahren hergestellt, wie es in Beispielen 7 und 8 beschrieben wurde. Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Elektrode war 89,8 Gew.-% NMC-Aktivmaterial (NM3100, Toda Kogyo Corp.), 6,9 Gew.-% PVDF (Solef 5130, Solvay), 0,3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 3 Gew.-% Carbon Nanotubes aus der erfindungsgemäßen Dispersion. Die Zusammensetzung der nicht erfindungsgemäßen Elektrode war 89,8 Gew.-% NMC-Aktivmaterial (NM3100, Toda Kogyo Corp.), 6,9 Gew.-% PVDF (Solef 5130, Solvay) und 20 3,3 Gew.-% Leitruß (SuperP Li, Timcal). Die Elektrodenfilme wurden unter verschiedenen Drücken zusammengepresst (kalandriert) und die Dichte σ durch Bestimmung der Masse der Elektrodenschicht und der Schichtdicke der erhaltenen Prüfkörper bestimmt. Die Ergebnisse sind in FIG. 7 dargestellt. Die quadratischen Datenpunkte "■" betreffen das erfindungsgemäße Material und die dreieckigen Datenpunkte "▲" das Vergleichsmaterial. Man sieht deutlich die höhere Dichte der erfindungsgemäßen Elektrode, was ein wichtiger Indikator für eine höhere Energiedichte sein kann.

Beispiel 12: Zyklisierung

30 In diesem Beispiel wurden erfindungsgemäße und nicht erfindungsgemäße Elektroden, wie in Beispielen 7 und 8 (beim nicht erfindungsgemäßem Beispiel 8 wurde die Dispersion von Beispiel 6a zugrunde gelegt) beschrieben, hinsichtlich ihres Verhaltens bei wiederholtem Aufladen und Entladen untersucht. Hierzu wurde ein Modellsystem in Form einer Knopfzelle mit einer Lithium-Anode und einer Kathode aus $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) (NM3100, Toda Kogyo Corp.). Die

Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Kathode betrug 85,7 Gewichts-% NMC, 6 Gewichts-% CNT aus der erfindungsgemäßen Dispersion, 2 Gewichts-% Graphit (SG6L, Timcal), 0,3% Gewichts-% Polyvinylpyrrolidon (K30, Aldrich) und 6 Gewichts-% PVDF-Bindemittel. Die Zusammensetzung der nicht erfindungsgemäßen Vergleichskathode betrug 86 Gewichts-% NMC, 3 Gewichts-% SuperP Li, 2 Gewichts-% Graphit (SG6L, Timcal), und 7,2 Gewichts-% PVDF-Bindemittel. Somit standen Zellen zur Verfügung, die die erfindungsgemäßen Elektroden und die Vergleichselektroden enthalten aber ansonsten baugleich sind. Die Teilchengröße der NMC-Partikel betrug 5-10 µm, die Schichtdicke der Elektrode 60-70 µm und die Dichte der Elektrode ungefähr 2,8 g/cm³. Als Elektrolyt wurde LP 30 Selectipur von der Fa. Merck KGaA (1 M LiPF₆ in einer 1:1-Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) Mischung) verwendet.

FIG. 8 zeigt die Entladungskapazität in Abhängigkeit von der Anzahl der Lade-/Entladezyklen n. Der Lade- und Entladestrom beträgt C/5, d.h. die volle Kapazität wurde über einen Zeitraum von 5h gleichmäßig ge- und entladen. Nach 100 Zyklen wurde für 10 Zyklen ein Lade- und Entladestrom von C eingestellt, d.h. die volle Kapazität wurde dann über einen Zeitraum von 1h gleichmäßig ge- und entladen. Dieses Vorgehen zeigt zwar einen deutlichen Einbruch der Kapazität bei hohen Entladeströmen, aber auch eine gute Regenerierbarkeit beider Systeme nach der Rückkehr zu niedrigen Entladeströmen. Datenpunkte mit nach oben weisenden Dreiecken "▲" gehören zu erfindungsgemäßen Elektroden und solche mit nach unten weisenden Dreiecken "▼" zum Vergleichsbeispiel. Deutlich erkennbar ist die wesentlich höhere Zyklusfestigkeit einer Batterie die CNTs als Leitfähigkeitsadditiv enthält im Vergleich zu der Vergleichsbatterie basierend auf Leitruß als Additiv. Dieses Beispiel lässt auf eine höhere Lebensdauer einer auf CNT basierenden Batterie schließen.

Beispiel 13: Belastungsfähigkeit

Erfundungsgemäße und nicht erfundungsgemäße Elektroden, wie in Beispielen 7 und 8 prinzipiell beschrieben, wurden, wie in Beispiel 12 prinzipiell beschrieben, in Knopfzellen verarbeitet. Lediglich die Zusammensetzung wurde wie folgt geändert. Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Kathode betrug 89,5 Gewichts-% NMC, 3 Gewichts-% CNT aus der erfindungsgemäßen Dispersion, 0,3% Polyvinylpyrrolidon und 7,2 Gewichts-% PVDF-Bindemittel. Die Zusammensetzung der nicht erfindungsgemäßen Vergleichskathode betrug 89,8 Gewichts-% NMC, 3 Gewichts-% SuperP Li und 7,2 Gewichts-% PVDF-Bindemittel. Somit standen Zellen zur Verfügung, die die erfindungsgemäßen Elektroden und die Vergleichselektroden enthalten aber ansonsten baugleich sind. Die Zellen wurden dann Lade- und Entladeströmen ausgesetzt, die von C/5 (eine volle Kapazität in 5 h) bis zu 10C (10 volle Kapazitäten in 1 h) reichen. Dabei ergibt sich jeder Datenpunkt aus dem Mittelwert von fünf aufeinanderfolgenden Einzelmessungen mit gleicher Entladerate.

FIG. 9 zeigt die normierte spezifische Entladungskapazität für verschiedene Entladeströme von C/5 bis 10C sowie die Kapazität, die nach dem maximalen noch beim minimalen Entladestrom vorhanden ist. Die rautenförmige Datenpunkte "◆" gehören zur erfindungsgemäßen Elektrode und quadratische Datenpunkte "■" zum Vergleichsbeispiel. Man sieht deutlich, dass unter gleichen 5 Bedingungen der Rückgang der Kapazität bei höher werdenden Entladeströmen geringer ist, was für einen geringeren Innenwiderstand dieser Batterie spricht und somit eine höhere Leistungsdichte ermöglicht. Außerdem erkennt man, dass die Batterie mit der nicht erfindungsgemäßen Elektrode einen deutlichen Kapazitätsverlust (ca. 30%) nach der Behandlung mit dem maximalen Entladestrom erlitten hat, während die Batterie mit der erfindungsgemäßen Elektrode fast wieder 10 den Ausgangswert erreicht. Dieses Verhalten zeigte das deutlich verbesserte Verhalten einer Batterie, die die erfindungsgemäße Elektrode enthält, wenn sie einer hohen Belastung ausgesetzt ist.

FIG. 10 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Querschnitts einer gebrochenen, erfindungsgemäßen Elektrode (nicht verpresst). Sie wurde in Anlehnung an Beispiel 7 erhalten, 15 wobei die Zusammensetzung 89,8 Gewichts-% NMC, 2 Gewichts-% CNTs, 2 Gewichts-% Graphit, 6 Gewichts-% PVDF-Bindemittel und 0,2 Gewichts-% Polyvinylpyrrolidon betrug. Man erkennt ein dichtes Netzwerk von CNTs 30, welche die NMC-Partikel 40 bedecken, ohne dass Agglomerat-ähnliche Ansammlungen von CNTs zu erkennen sind. Diese optimale Verteilung der CNTs gewährleistet eine effektive, widerstandsarme Ableitung der Elektronen aus dem 20 Aktivmaterial zu dem metallischen Ableiter. Gleichzeitig stellt dieses elastische CNT-Netzwerk sicher, dass Ausdehnungen und Kontraktionen des Aktivmaterials während des Lade- und Entladevorgangs nicht zu einem Verlust der elektrischen Kontakte vom Aktivmaterial zum Ableiter führen.

FIG. 11 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Querschnitts einer nicht erfindungsgemäßen Elektrode (nicht verpresst). Sie wurde in Anlehnung an Beispiel 8 (unter Beteiligung der Slurry aus Beispiel 6b) erhalten, wobei die Zusammensetzung 90 Gewichts-% NMC, 2 Gewichts-% CNTs, 2 Gewichts-% Graphit und 6 Gewichts-% PVDF-Bindemittel betrug. Die eingesetzten CNTs sind hierbei agglomeriert. Man erkennt die Agglomerate 50, die NMC-Partikel 60 und Graphit-Partikel 70. Die CNT-Agglomerate bündeln einen größeren Teil der 30 vorhandenen CNTs auf eng begrenzte Gebiete, so dass die Gesamtleitfähigkeit der Elektrode schlechter ist. Dieser Effekt ist bei hohen CNT-Konzentrationen zwar auch vorhanden, wird aber bei kleiner werdenden CNT-Konzentrationen in der Elektrode umso wichtiger, da dann zunehmend Perkolationspfade unterbrochen werden. Dies erklärt auch das Verhalten in FIG. 5, wo deutlich sichtbar ist, wie die Leitfähigkeit bei geringen Konzentrationen abnimmt. Bei geringen 35 Konzentrationen verhalten sich die Elektroden hergestellt aus den nicht erfindungsgemäßen Dispersionen ähnlich zu Elektroden, die Leitruß als Additiv enthalten. Es bildet sich nämlich kein

das Aktivmaterial umschließendes Netzwerk aus. Entsprechend erklärt sich auch die geringere Zyklisierbarkeit, wie sie in FIG. 8 dargestellt ist.

FIG. 12a und 12b zeigen zwei Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche einer erfindungsgemäßen Elektrode (nicht verpresst). Die Zusammensetzung der Elektrode betrug 3
5 Gew.-% CNT aus der erfindungsgemäßen Dispersion, 0,3% Gewichts-% Polyvinylpyrrolidon (K30, Aldrich) und 6 Gewichts-% PVDF-Bindemittel.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel): Wiederholung des Beispiels 3 aus DE 10 2005 043 054 A1 (WO 2007/028369 A1)

10 g Kohlenstoffnanoröhren vom Typ Baytubes C150P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit
10 einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $210 \text{ m}^2/\text{g}$, einem äußeren Durchmesser von 13-16 nm und Längen der einzelnen Kohlenstoffnanoröhren von 1 – 10 μm wurden ohne Zusatz von weiteren Additiven in 500 ml 2-Propanol dispergiert, so dass eine Dispersion mit 1,96% Feststoffgehalt entstand. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von
15 1000 bar mit einem Durchgang dispergiert. Dass auch in DE 10 2005 043 054 A1 (WO 2007/028369 A1) nur ein Dispersionsdurchgang durchlaufen wurde, ergibt sich aus der Formulierung "nach *der* Passage war die Dispersion..." in der Beschreibung des Beispiels.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 13 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 14 erhaltene Dispersion. Die
20 Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 13 ist der kumulative Volumenanteil Q_3 gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von $\leq 1 \mu\text{m}$ ist nahezu nicht vorhanden und liegt im Bereich von unter 2% und somit deutlich unter den erfindungsgemäßen Grenzwerten. Die mittlere Agglomeratgröße (d₅₀-Wert) liegt bei ca. 22 μm
25 und der d₉₀-Wert bei über 40 μm . Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel): Herstellung einer nicht erfindungsgemäßen Dispersion mit N-
30 Methylpyrrolidon als Dispersionsmedium

1 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K30, Sigma-Aldrich 81420) wurden in 499 g 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (Sigma-Aldrich 328634) vollständig unter Rühren aufgelöst. Anschließend wurden 10 g Kohlenstoffnanoröhren vom Typ Baytubes C150P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $210 \text{ m}^2/\text{g}$, einem äußeren Durchmesser von 13-16

nm und Längen der einzelnen Kohlenstoffnanoröhren von 1 – 10 µm zu der Lösung hinzugegeben, so dass eine Dispersion mit 1,96% CNT-Feststoffgehalt entstand. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar mit einem Durchgang dispergiert.

5 Analytik-Ergebnisse:

FIG. 14 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 15 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 14 ist der kumulative Volumenanteil Q_3 gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1 10 µm liegt bei ca. 20% und somit deutlich unter den erfindungsgemäßen Grenzwerten. Die Größenverteilung ist zudem sehr breit mit einem d50-Wert von ca. 7 µm und einem d90-Wert von nahezu 70 µm. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten 15 werden kann.

Beispiel 16: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium und Ethylcellulose als Dispergierhilfsmittel

6 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix 20 GM300) 60 min. gemahlen. 0,3 g Ethylcellulose (EC, ETHOCELL Standard 100, Dow Wolff Cellulosics) wurden in 193,7 g NMP vollständig unter Rühren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei 25 einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergierungsvorgang wurde 5-mal wiederholt.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 15a zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 16 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 15a ist der kumulative Volumenanteil Q_3 gegen die äquivalente 30 Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1 µm beträgt ca. 95%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann.

FIG. 15b zeigt die Viskosität für eine gemäß Beispiel 16 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mit einem Rheometer der Fa. Anton Paar (MCR Serie) aufgenommen. Man erkennt das strukturviskose Verhalten der Dispersion in einem gut verarbeitbaren Viskositätsbereich.

FIG. 15c zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme einer nach Beispiel 15
5 hergestellten Dispersion. Der weiße Balken in der rechten unteren Ecke der Aufnahme gibt den Maßstab von 500 nm wieder. Man erkennt den hohen Vereinzelungsgrad und den hohen Anteil an wenig fragmentierten CNTs. Aus FIG. 15c ist qualitativ direkt ersichtlich, dass auch EC als effektives Dispergierhilfsmittel wirkt und dass ≥ 70 Gewichts-% der CNTs eine Länge von mehr
10 als 200 nm aufweisen, was eine wichtige Voraussetzung für die Ausbildung eines homogenen CNT-Netzwerks in der Elektrode ist.

Beispiel 17: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium und EC als Dispergierhilfsmittel

40 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden mit einer Messermühle (Retsch, 15 Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 4 g Ethylcellulose (EC, ETHOCELL Standard 100, Dow Wolff Cellulosics) wurden in 956 g 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (Sigma-Aldrich 328634) vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse in einen Vorratsbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet war und von dem 20 aus diese Masse einem Strahldispersator zugeführt wurde. Der Strahldispersator war mit einer kreisförmigen Düse mit einem Durchmesser von 0,5 mm bestückt. Eine Pumpe förderte die Dispersion durch die Düsenöffnung mit einem Druck von 250 bar und anschließend zurück in den Vorratsbehälter. Insgesamt wurden 120 Passagen gefahren.

Analytik-Ergebnisse:

25 FIG. 16 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 17 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 16 ist der kumulative Volumenanteil Q_3 gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der 30 CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen, die eine Größe von $\leq 1 \mu\text{m}$ aufweisen, beträgt ca. 93%.

Beispiel 18: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium und Methylcellulose als Dispergierhilfsmittel

6 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 0,3 g Methylcellulose (MC, Methocell, Sigma Aldrich) wurden in 193,7 g NMP vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergiervorgang wurde 5-mal wiederholt.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 17 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 18 erhaltene Dispersion. Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 17 ist der kumulative Volumenanteil Q₃ gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1 µm beträgt ca. 93%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann.

Beispiel 19: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium und Polyvinylpyridin als Dispergierhilfsmittel

6 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 0,6 g Poly(4-vinylpyridin) (Mw = 60,000, Aldrich) wurden in 193,4 g NMP vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergiervorgang wurde 5-mal wiederholt.

Beispiel 20: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit NMP als Dispersionsmedium und Polystyrol als Dispergierhilfsmittel

6 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 130 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 0,6 g Polystyrol (Mw = 60,000, Aldrich) wurden in 193,4 g NMP vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert.

Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergiervorgang wurde 5-mal wiederholt.

Beispiel 21: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit Wasser als Dispersionsmedium
5 und einer Mischung aus Polyacrylsäure und CMC als Dispergierhilfsmittel

12 g Carbon Nanotubes vom Typ C70P (Bayer MaterialScience, Leverkusen) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 2,4 g CMC ($M_w = 60,000$, Aldrich) wurden in 385,6 g Wasser vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde anschließend mit der präparierten
10 Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergiervorgang wurde 5-mal wiederholt. Anschließend wurde Polyacrylsäure (PAA, $M_w \sim 240.000$, Sigma Aldrich) mit LiOH auf pH 8,5 so eingestellt, dass eine wässrige
15 28,8%ige Lösung zur Verfügung steht. 100 g dieser Lösung wurden anschließend mit 200 g der Carbon Nanotube Dispersion gemischt und einmal mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Man erhält eine stabile, fein verteilte wässrige Dispersion bestehend aus 2 Gew% Carbon Nanotubes, 9,6% Polyacrylsäure und 0,4% CMC.
20 Für eine Vergleichsdispersion wurde ein Verfahren gemäß Beispiel 3 angewandt, bei dem anstelle CMC lediglich mit LiOH auf pH 8,5 eingestellte PAA verwendet wurde.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 18 zeigt die Teilchengrößenverteilung für eine gemäß Beispiel 21 erhaltene Dispersion durchgehende Linie). Zum Vergleich ist die Teilchengrößenverteilung einer Dispersion angegeben,
25 die nur mit Polyacrylsäure stabilisiert wurde (gestrichelte Linie). Die Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 18 ist der kumulative Volumenanteil Q_3 gegen die äquivalente Teilchengröße aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von $\leq 1 \mu\text{m}$ beträgt ca. 95%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt
30 werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann.

Beispiel 22: Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion mit Carbon Nanotubes mit hoher spezifischer Oberfläche, NMP als Dispersionsmedium und Ethylcellulose als Dispergierhilfsmittel

6 g Carbon Nanotubes vom Typ Nanocyl NC 7000 (NANOCYL S.A, Belgium) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 250 – 300 m²/g wurden mit einer Messermühle (Retsch, Grindomix GM300) 60 min. gemahlen. 2,4 g Ethylcellulose (EC, ETHOCELL Standard 100, Dow Wolff Cellulosics) wurden in 191,6 g NMP vollständig unter Röhren aufgelöst. Das Mahlgut wurde 5 anschließend mit der präparierten Lösung gemischt und 90 min. mit einem Rotor-Stator-System (Fluid Kotthoff GmbH) homogenisiert. Danach wurde die Masse mit dem diskontinuierlichen Homogenisator Micron LAB 40 (APV Gaulin Deutschland GmbH, Lübeck, Deutschland) bei einem Druck von 1000 bar dispergiert. Der Dispergiervorgang wurde 5-mal wiederholt. In einem weiteren Versuch werden 6 g Carbon Nanotubes vom Ube AMC (UBE Industries, Japan), 1,2 g 10 Ethylcellulose (EC, ETHOCELL Standard 100, Dow Wolff Cellulosics) zusammen mit 192,8 g NMP in einem analogen Prozess verarbeitet.

Analytik-Ergebnisse:

FIG. 19 zeigt die Teilchengrößenverteilung für die gemäß Beispiel 22 erhaltenen Dispersionen. Die 15 Daten wurden mittels Laserbeugung auf einem Gerät vom Typ Malvern Mastersizer MS2000 Hydro MU erhalten. In FIG. 19 ist der kumulative Volumenanteil Q₃ gegen die äquivalente Teilchengröße für beide Dispersionen (Nanocyl NC7000: durchgezogene Linie; Ube AMC: gestrichelte Linie) aufgetragen. Der volumenbezogene Anteil von Teilchen mit einer Größe von ≤ 1 µm beträgt bei der mit Nanocyl NC 7000 hergestellten Dispersion ca. 87%. Bei der mit Ube AMC 20 hergestellten Dispersion beträgt dieser nahezu 100%. Bei der Teilchengrößenbestimmung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserbeugung muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der schmalen, langgestreckten Form der CNTs nur eine äquivalente Teilchengröße für eine angenommene sphärische Morphologie erhalten werden kann.

Dieses Ergebnis zeigt die Universalität des in dieser Erfindung beschriebenen Prozesses, der nicht 25 nur auf die Typen C70P oder C150P von Bayer MaterialScience sondern auch auf Typen anderer Hersteller anwendbar ist.

Patentansprüche

1. Dispersion, umfassend ein Dispersionsmedium, ein polymeres Dispergierhilfsmittel und in dem Dispersionsmedium dispergierte Kohlenstoffnanoröhren, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil von in Agglomeraten mit einer durchschnittlichen Agglomeratgröße von $\geq 1 \mu\text{m}$ vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren an der Gesamtmenge von Kohlenstoffnanoröhren ≤ 40 Volumen-% beträgt und dass ≥ 70 Gewichts-% der in nicht agglomerierter Form vorliegenden Kohlenstoffnanoröhren eine Länge von $\geq 200 \text{ nm}$ aufweisen.
2. Dispersion gemäß Anspruch 1, wobei das Dispersionsmedium ausgewählt ist aus der Gruppe Wasser, Aceton, Nitrile, Alkohole, Dimethylformamid (DMF), N-Methylpyrrolidon (NMP),
10 Pyrrolidonderivate, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Alkylbenzole, Cyclohexanderivate und Mischungen hiervon.
3. Dispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Dispergierhilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Polyvinylpyridine (z.B. Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(2-vinylpyridin)), Polystyrol (PS), Poly(4-vinylpyridin-*co*-styrol), Poly(styrolsulfonat) (PSS),
15 Ligninsulfonsäure, Ligninsulfonat, Poly(phenylacetylen) (PPA), Poly(meta-phenylenvinyl) (PmPV), Polypyrrol (PPy), Poly(p-phenylenbenzobisoxazol) (PBO), natürlich vorkommende Polymere, anionische aliphatische Tenside, Poly(vinylalkohol) (PVA), Polyoxyethylen-Tenside, Poly(vinylidenfluorid) (PVdF), Cellulosederivate, Mischungen aus verschiedenen Cellulosederivaten, Polyvinylchlorid (PVC), Polysaccharide, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR),
20 Polyamide, Polyimide, Block-Copolymere (beispielsweise Acryl-Block-Copolymere, Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere) und Mischungen hiervon.
4. Dispersion gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Dispergierhilfsmittel Lithium-Ionen umfasst.
5. Dispersion gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Verhältnis der Konzentration des Dispergierhilfsmittels im Dispersionsmedium und der Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren im Dispersionsmedium in einem Bereich von $\geq 0,01:1$ bis $\leq 10:1$ liegt.
6. Dispersion gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei Dispersion weiterhin Leitruß, Graphit und/oder Graphen umfasst.
7. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
30 **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Vorläufer-Dispersion umfassend ein Dispersionsmedium, ein polymeres Dispergierhilfsmittel und Kohlenstoffnanoröhren mittels eines Hochdruckhomogenisators dispergiert wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei die Dispergierung mittels des Hochdruckhomogenisators mehrfach durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, wobei der Hochdruckhomogenisator ein Strahldispersgator ist und mindestens eine Düse aufweist mit einem Bohrungsdurchmesser von $\geq 0,05$ bis ≤ 1 mm

5 sowie einem Länge zu Durchmesser-Verhältnis der Bohrung von ≥ 1 bis ≤ 10 , wobei zwischen Düseneingang und Düsenausgang eine Druckdifferenz von ≥ 5 bar besteht.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der Strahldispersgator mindestens einen Schlitzspalt aufweist mit einer Spaltbreite von $\geq 0,05$ bis ≤ 1 mm sowie einem Tiefe zu Spaltbreite-Verhältnis des Schlitzspaltes von ≥ 1 bis ≤ 10 , wobei zwischen Düseneingang und Düsenausgang eine

10 Druckdifferenz von ≥ 5 bar besteht.

11. Zusammensetzung zur Herstellung einer Elektrode, umfassend eine Dispersion gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ein Elektroden-Material sowie ein polymeres Bindemittel, wobei das Bindemittel zumindest teilweise in gelöster Form in der Zusammensetzung vorliegt.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, wobei das Elektroden-Material ausgewählt ist aus der

15 Gruppe $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ($0 \leq x,y,z \leq 1$ und $x+y+z \leq 1$), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{LiNiO}_2\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}(\text{Co,Fe,Cr})_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x,y \leq 1$ und $x+y \leq 1$), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,78}\text{Co}_{0,19}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,78}\text{Co}_{0,19}\text{Al}_{0,03}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x=0,0001-0,05$, M=Alkali- oder Erdalkalimetalle), LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, LiCoPO_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ (M=Al, Cr, Ga), LiTiS_2 , $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, LiV_3O_8 , Li_2TiS_3 , Li_3NbSe_3 , Li_2TiO_3 ,

20 Schwefel, Polysulfide und/oder schwefelhaltige Materialien.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, wobei das Elektroden-Material ist ausgewählt aus der Gruppe natürliches oder synthetisches Graphit, harter Kohlenstoff, der eine stabile regellose Struktur aus miteinander vernetzten sehr kleinen und dünnen Kohlenstoffplättchen besitzt, weicher, graphitischer Kohlenstoff, Silizium, Siliziumlegierungen, Silizium-enthaltende Mischungen,

25 Lithiumtitanat (Li_2TiO_3 oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Zinnlegierungen, Co_3O_4 , $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ und/oder Zinnoxid (SnO_2).

14. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, 12 oder 13;

- Auftragen der Zusammensetzung auf einen Stromableiter;

30 - Zumindest teilweises Entfernen von flüssigen Substanzen aus der zuvor aufgetragenen Mischung.

15. Elektrochemisches Element, umfassend eine gemäß Anspruch 14 hergestellte Elektrode.

- 1/16 -

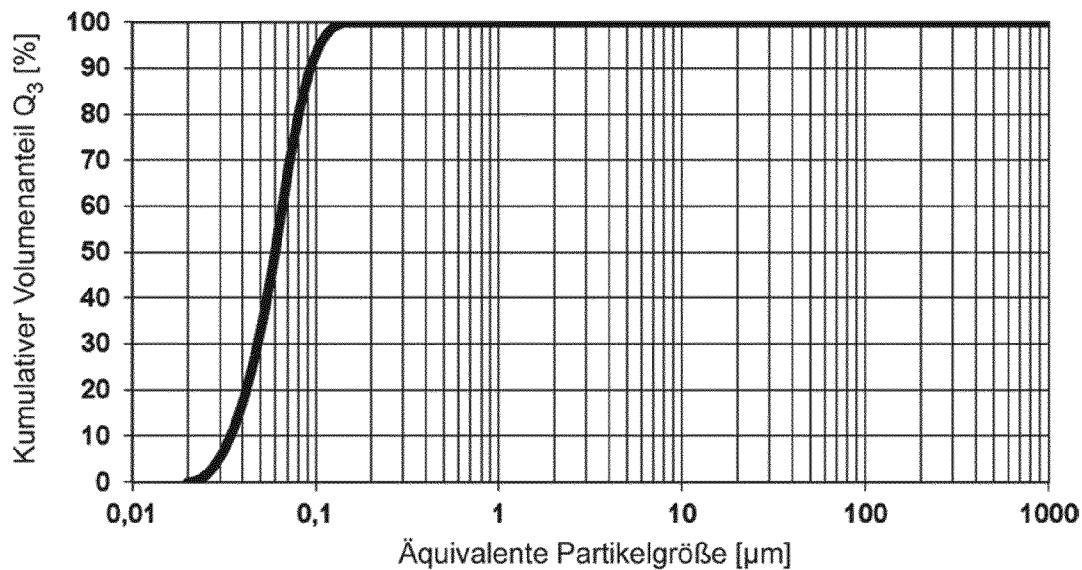


FIG. 1a

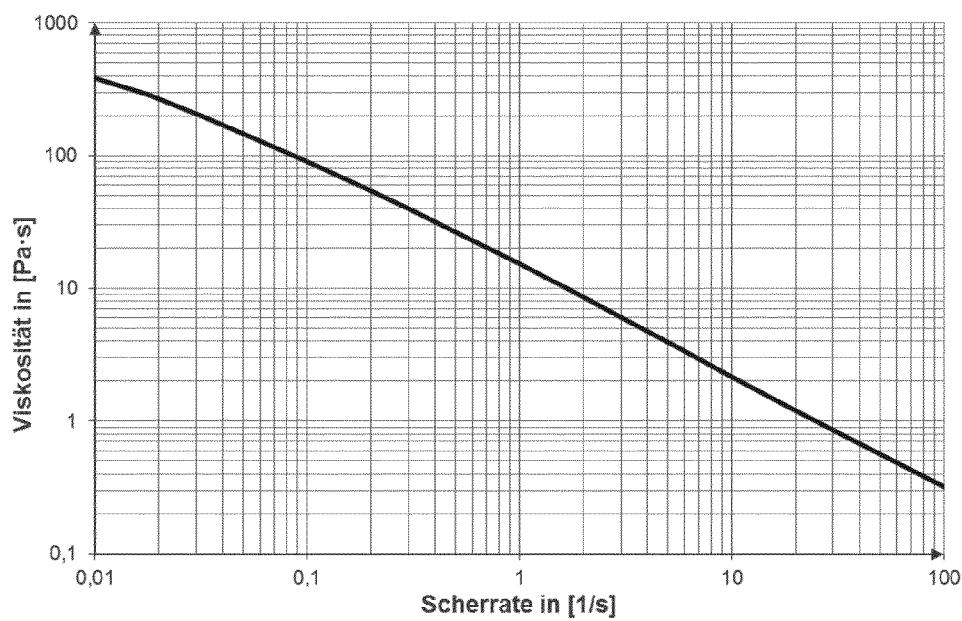


FIG. 1b

- 2/16 -

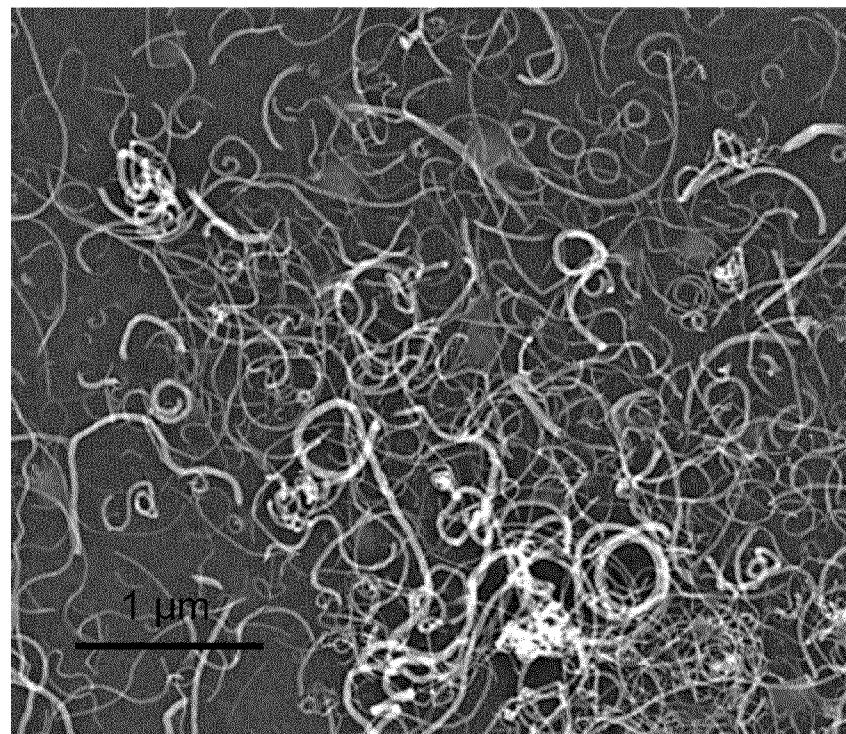


FIG. 1c

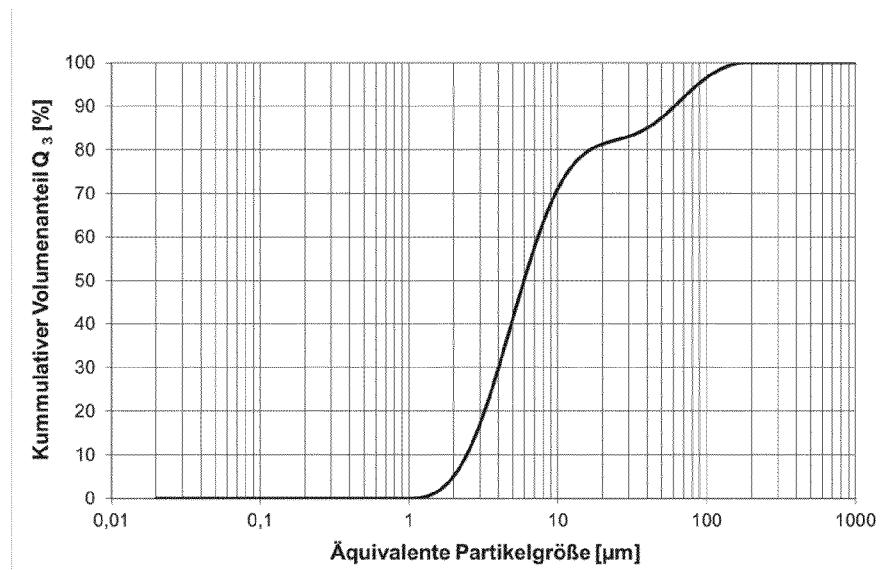


FIG. 1d

- 3/16 -

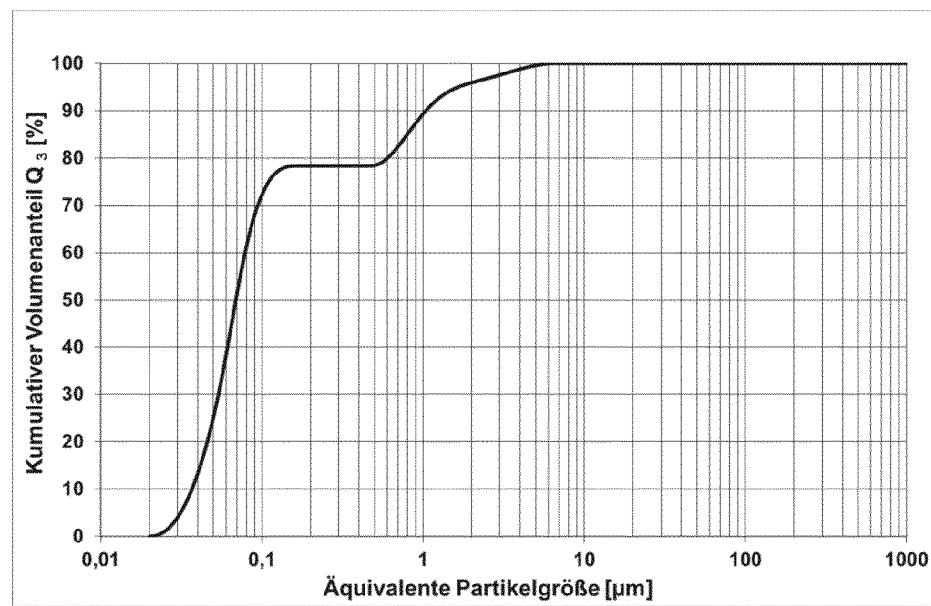


FIG. 2

- 4/16 -

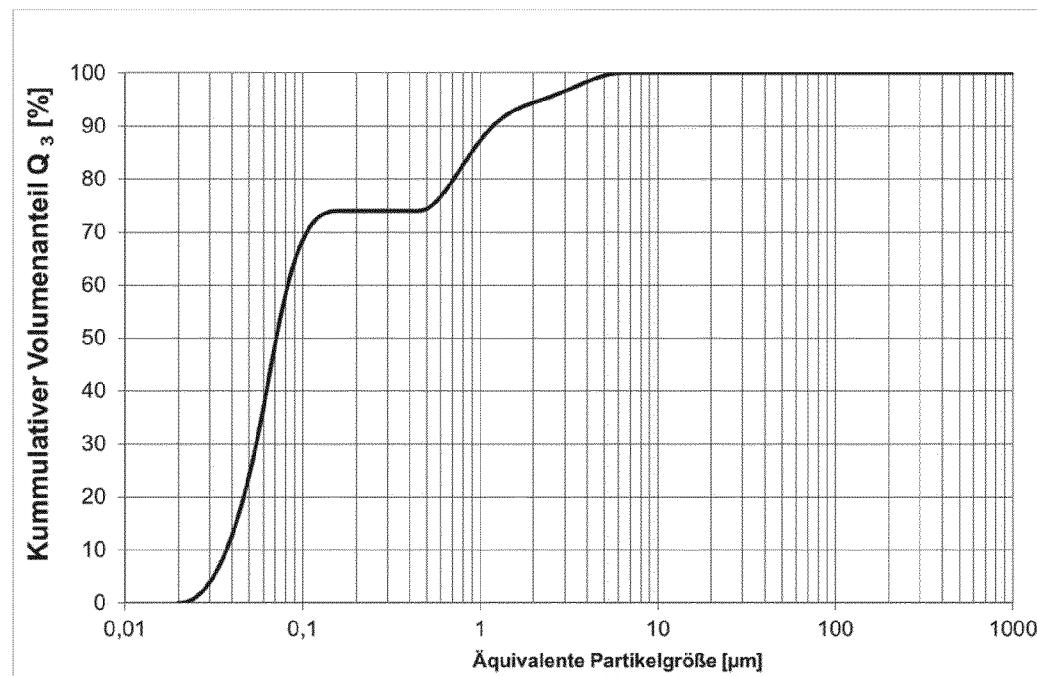


FIG. 3a

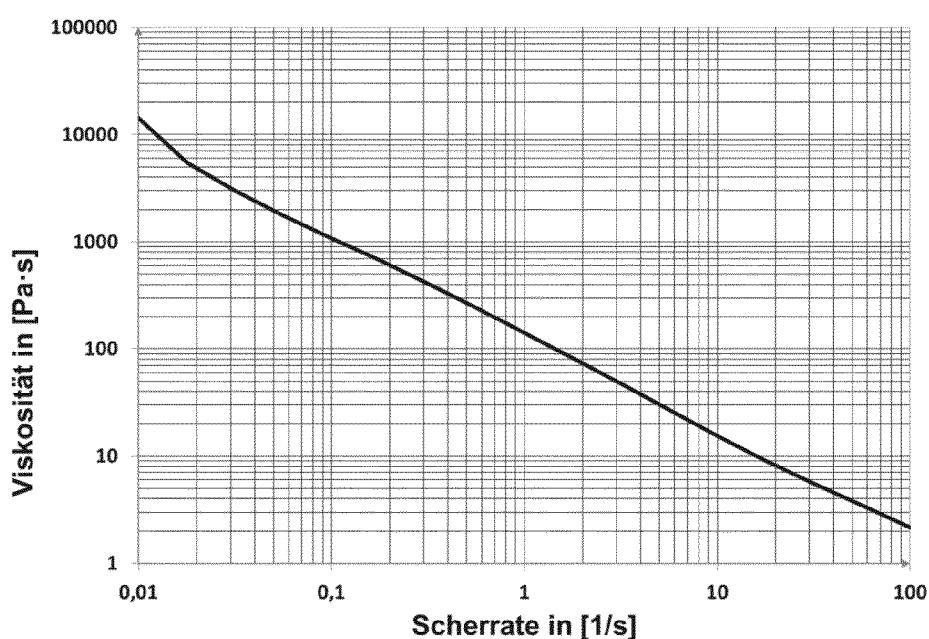


FIG. 3b

- 5/16 -

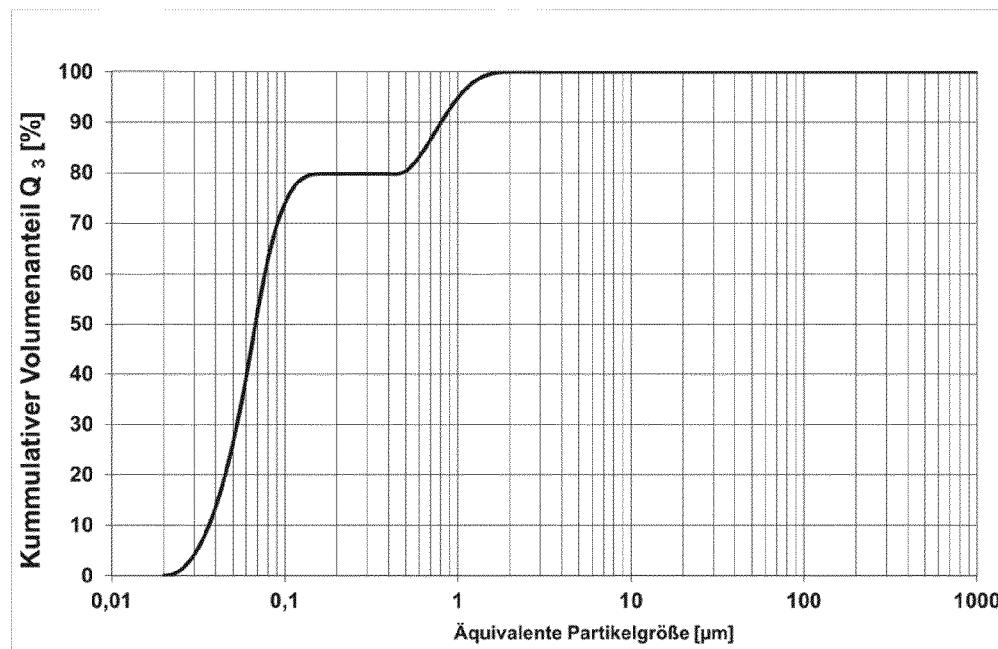


Fig. 4a

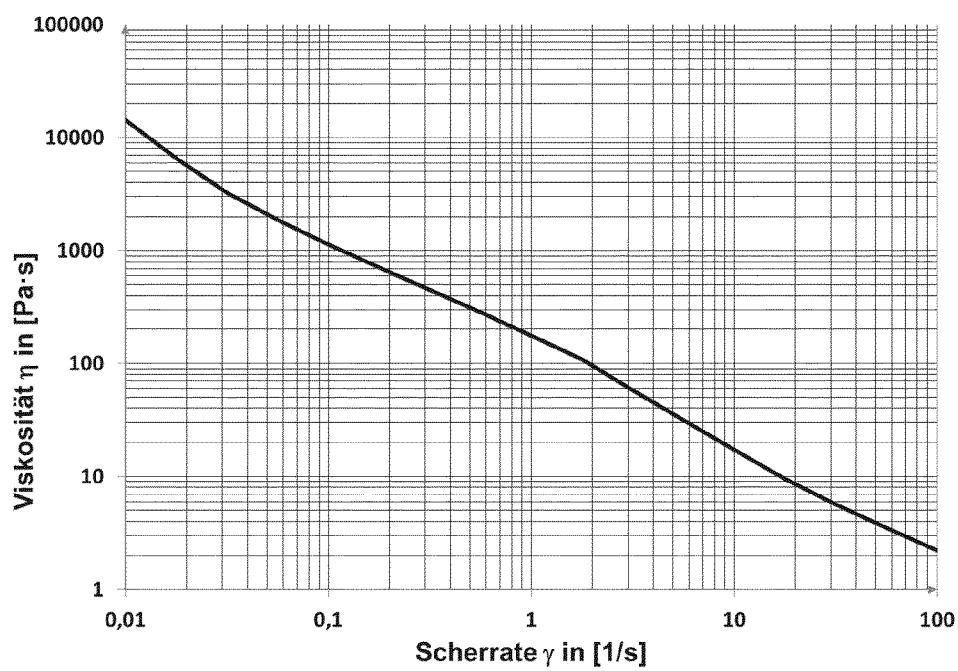


FIG. 4b

- 6/16 -

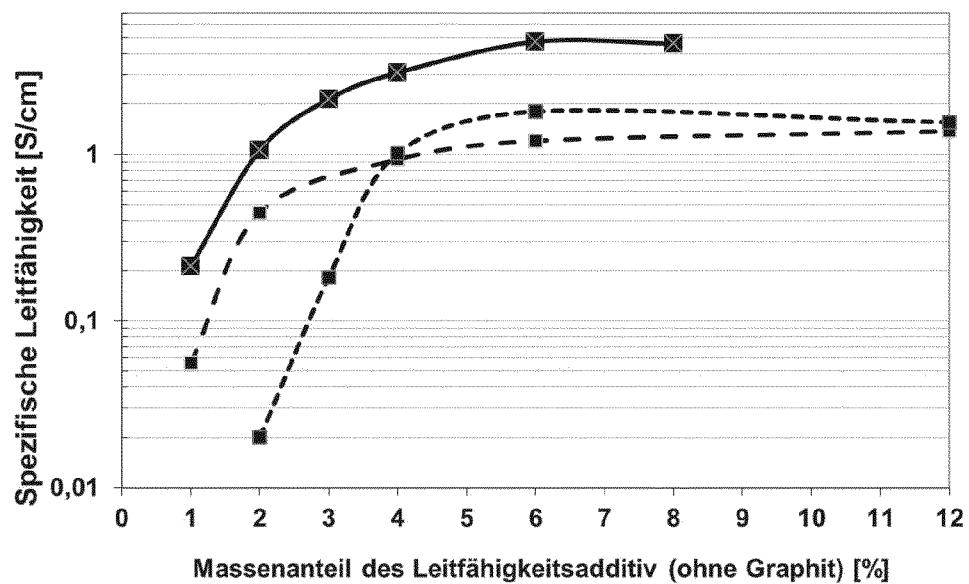


Fig. 5

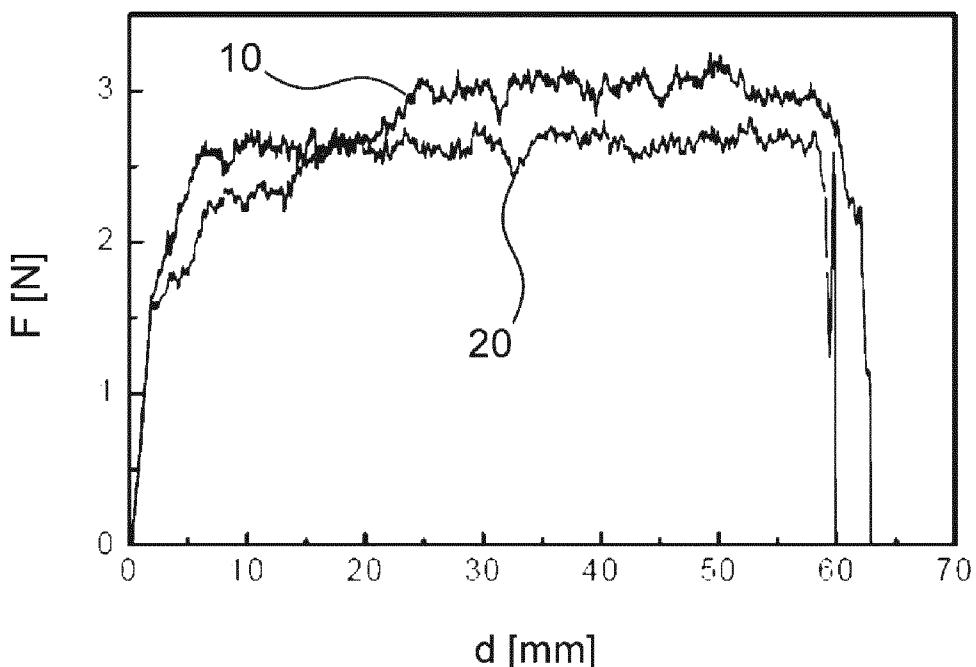


FIG. 6

- 7/16 -

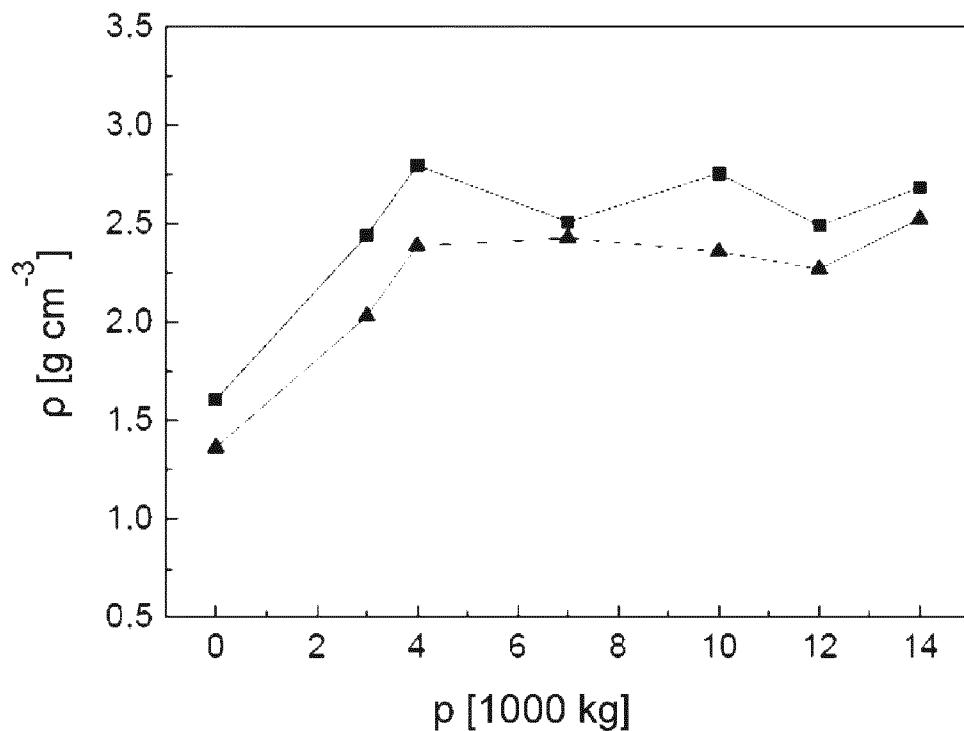


FIG. 7

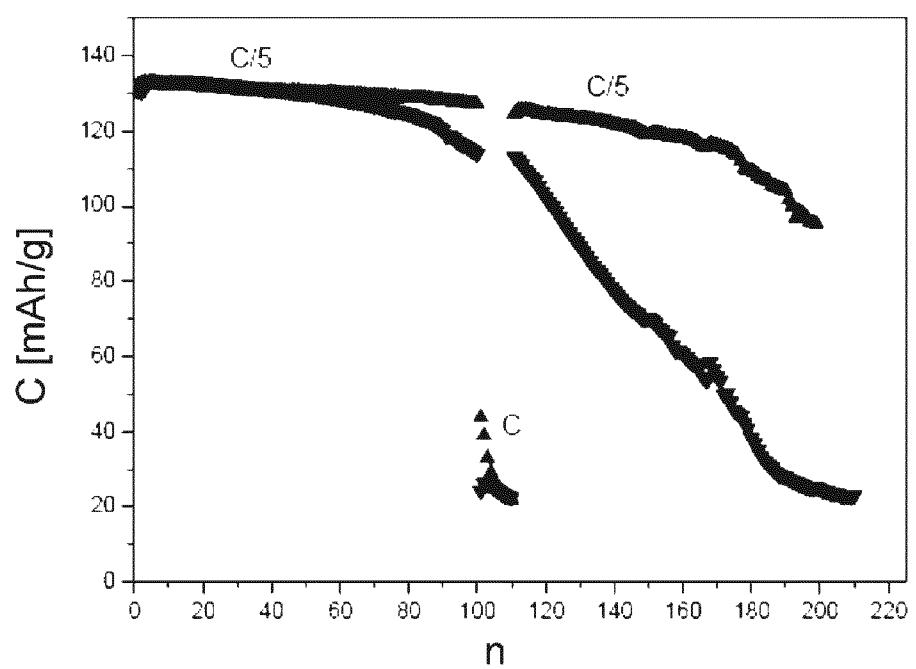


FIG. 8

- 8/16 -

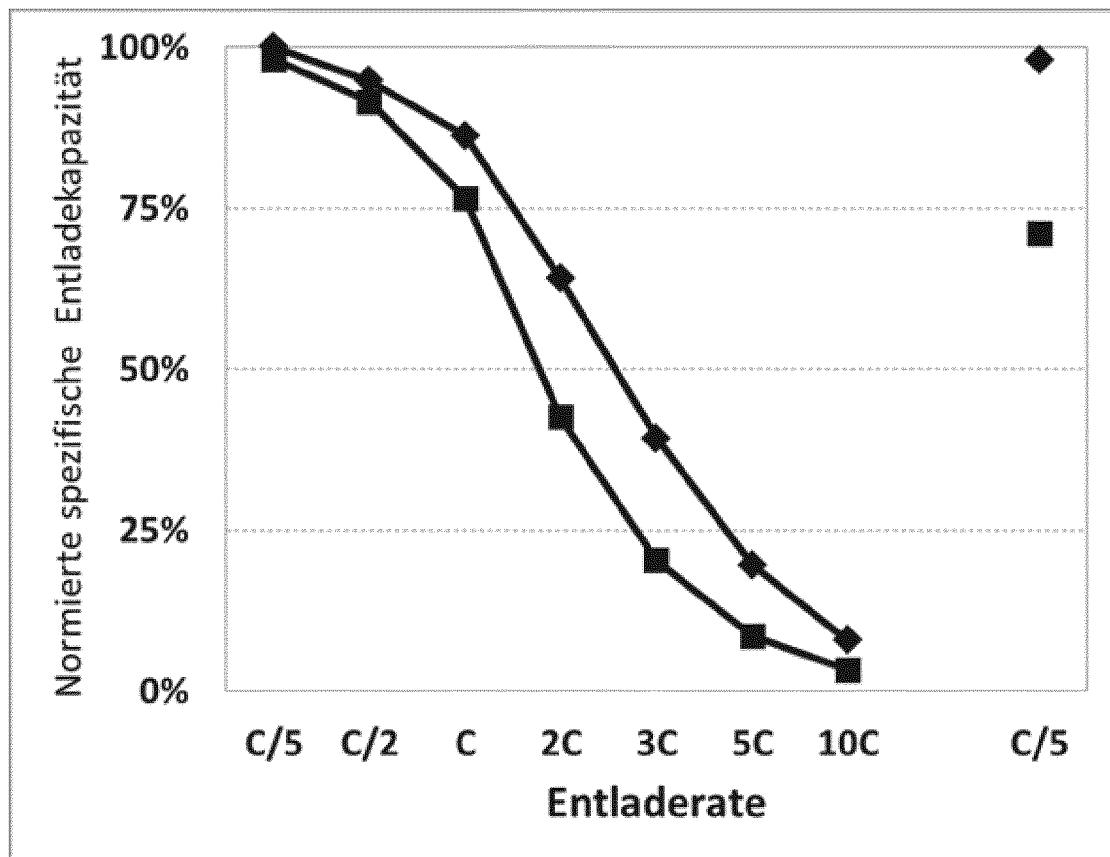


FIG. 9

- 9/16 -

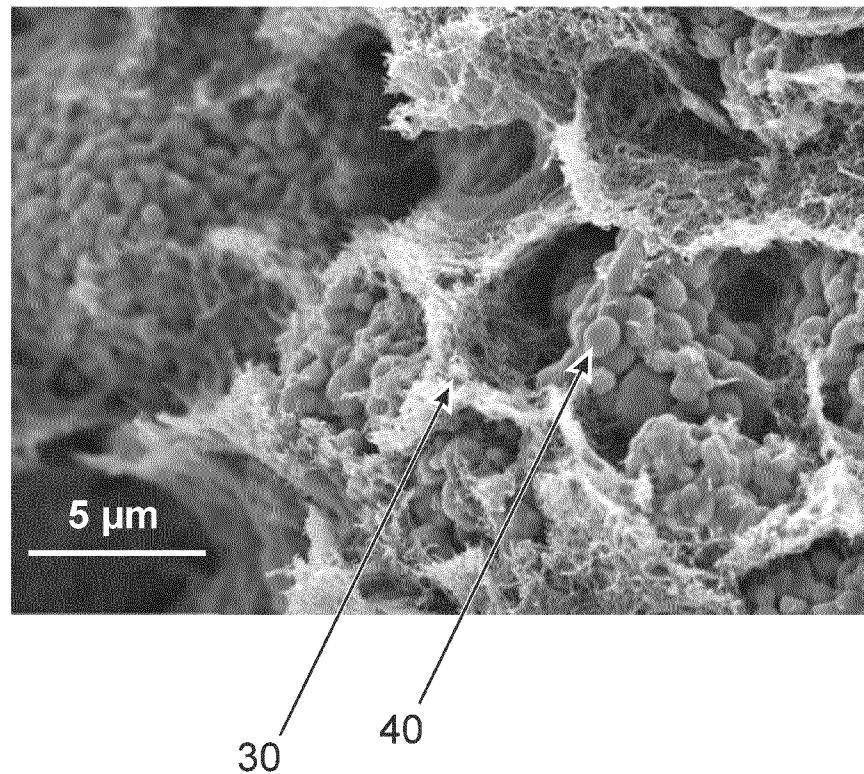


FIG. 10

- 10/16 -

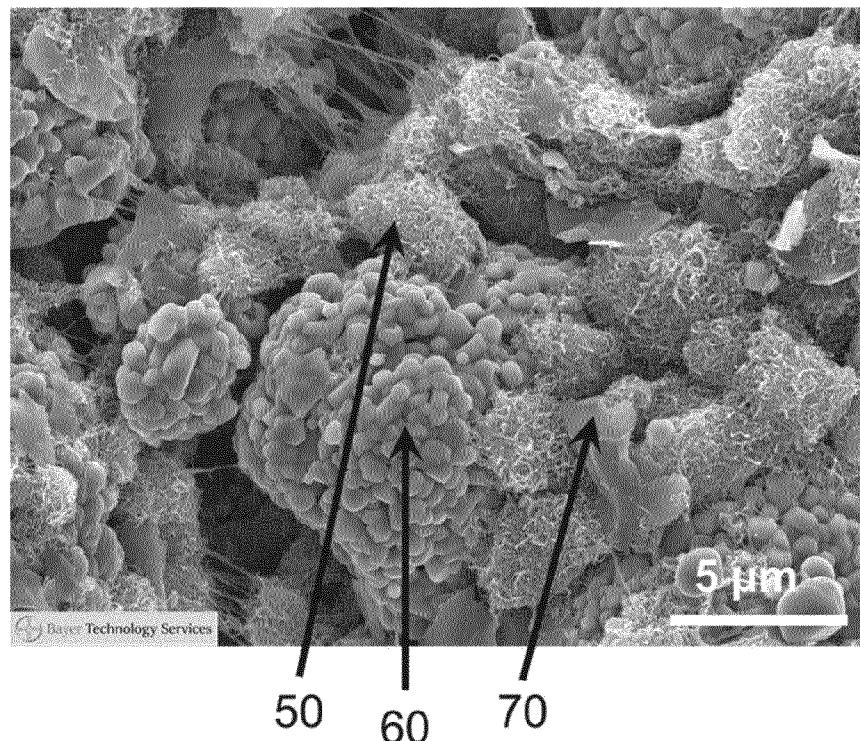


FIG. 11

- 11/16 -

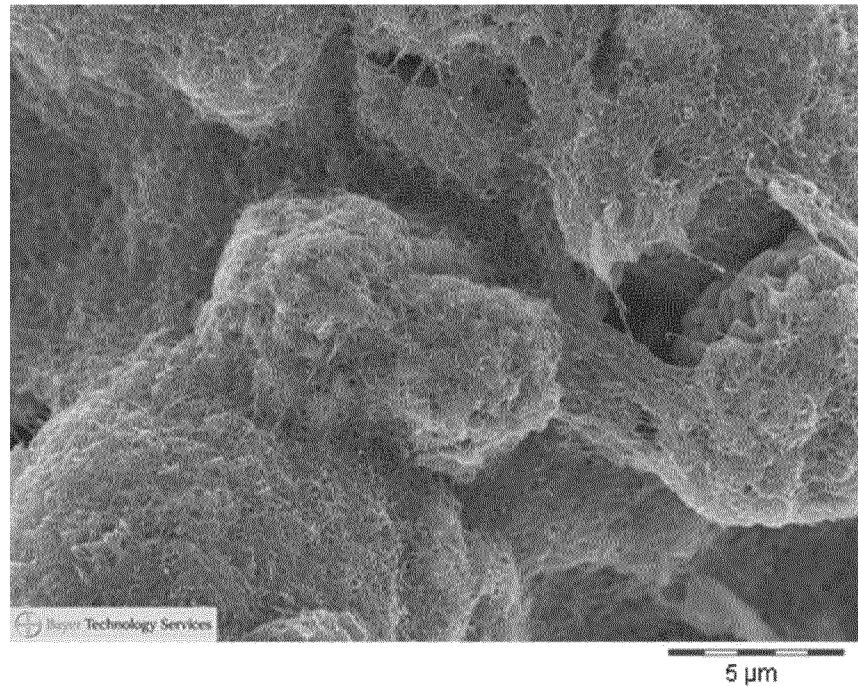


FIG. 12a

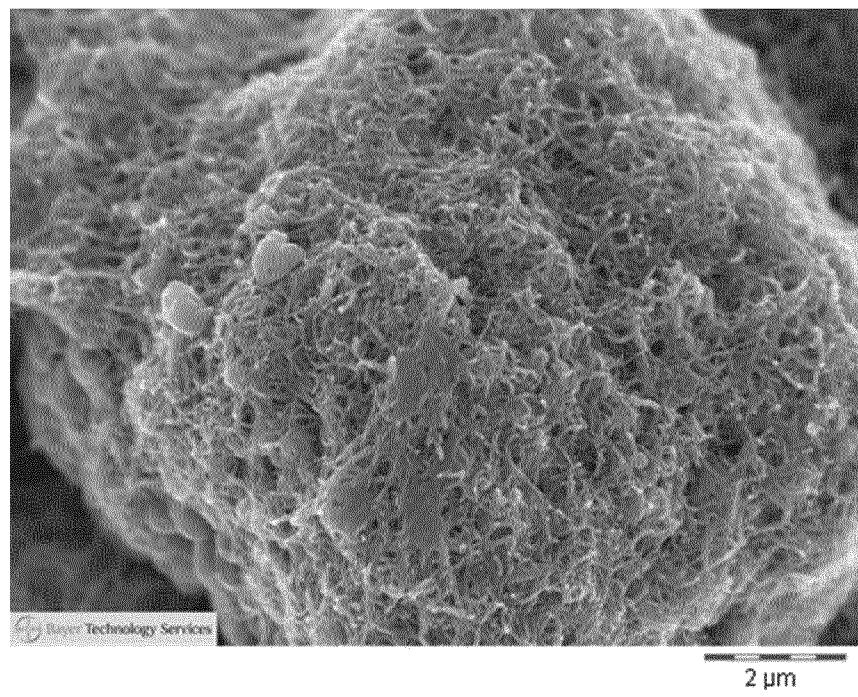


FIG. 12b

- 12/16 -

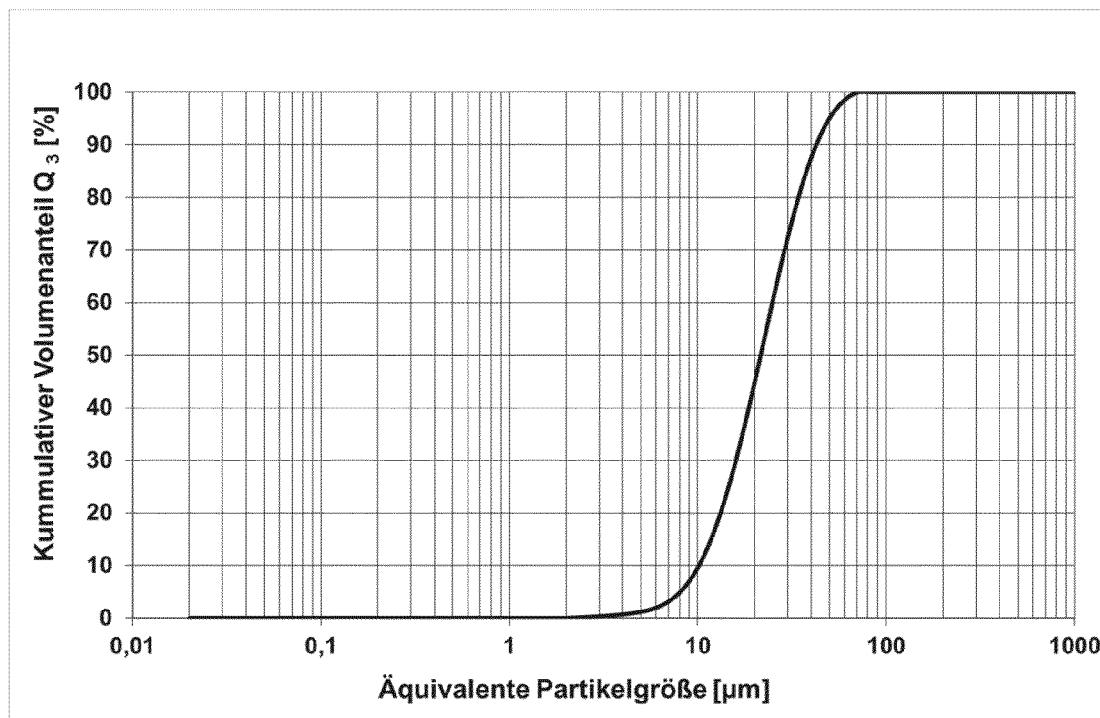


FIG. 13

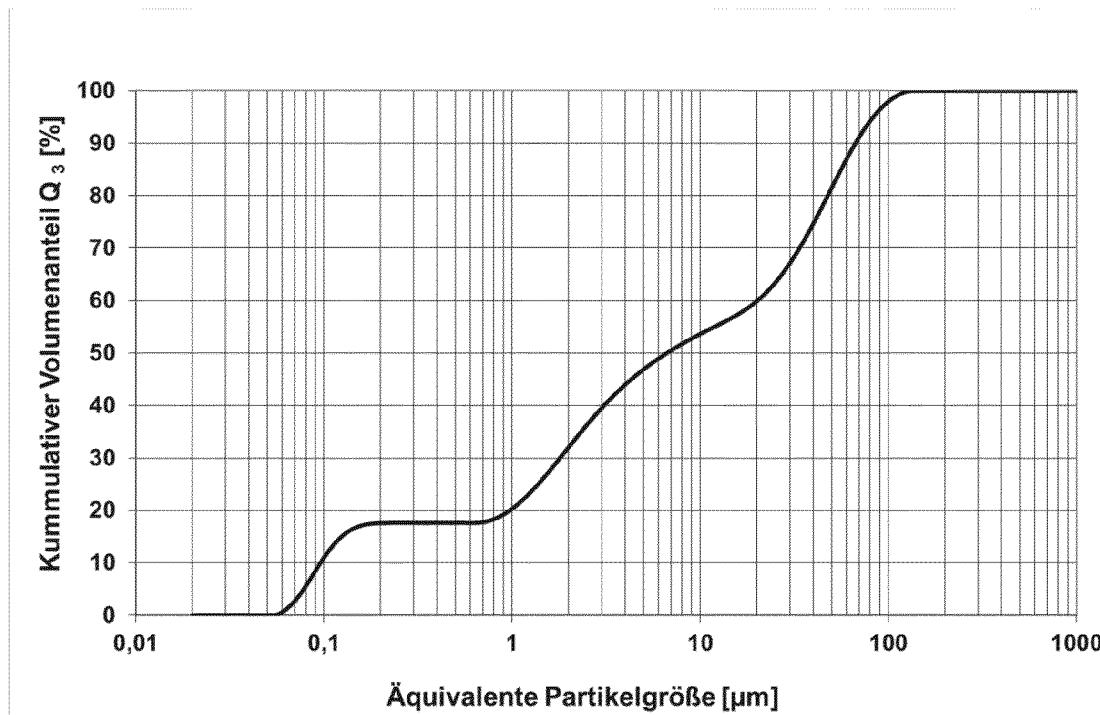


FIG. 14

- 13/16 -

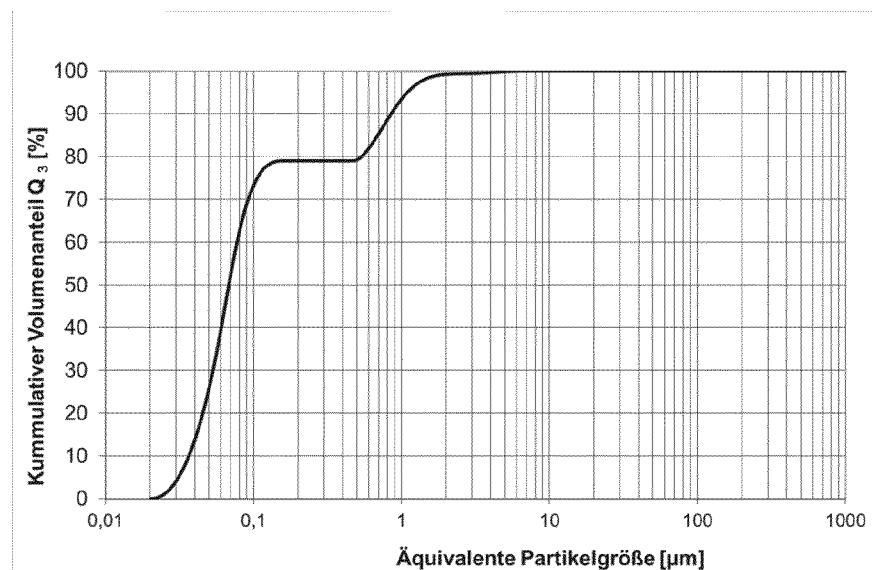


FIG. 15a

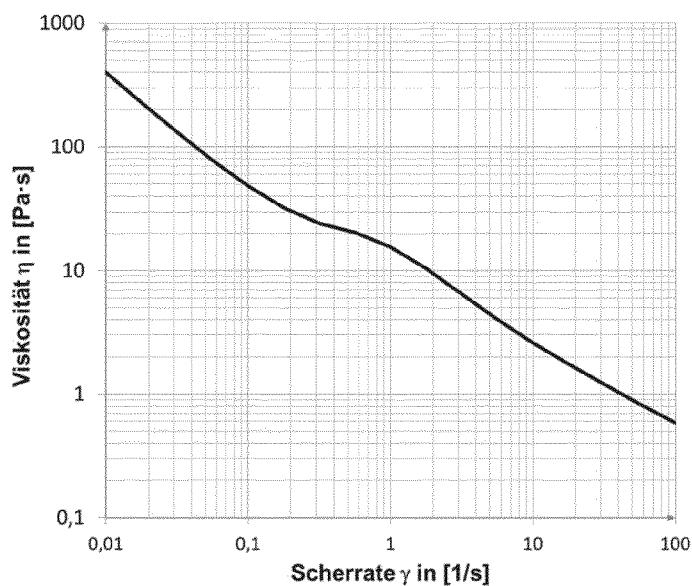


FIG. 15b

- 14/16 -

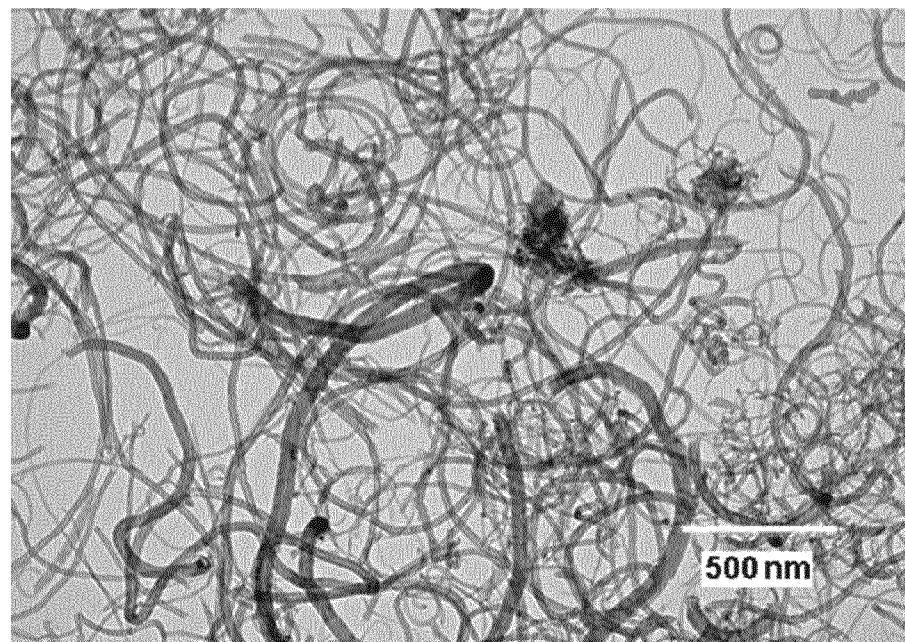


FIG.15c

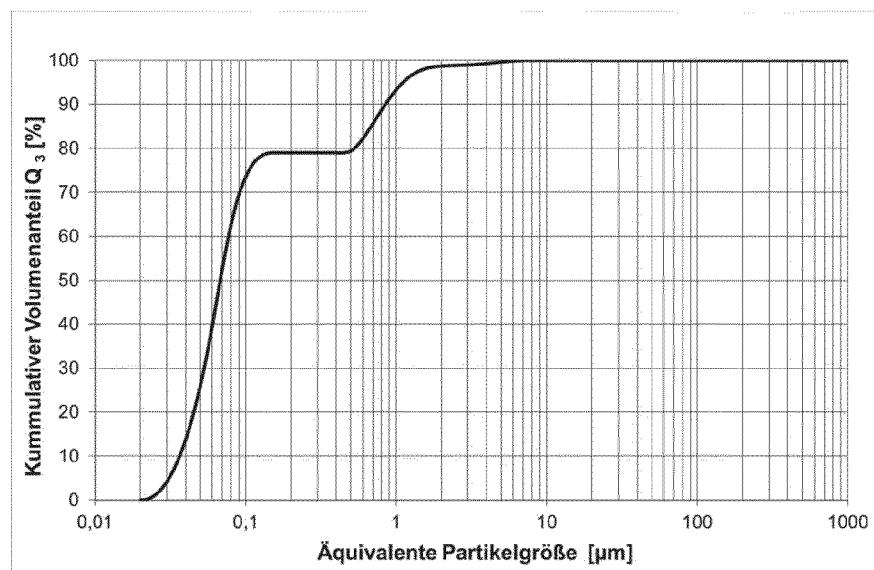


FIG. 16

- 15/16 -

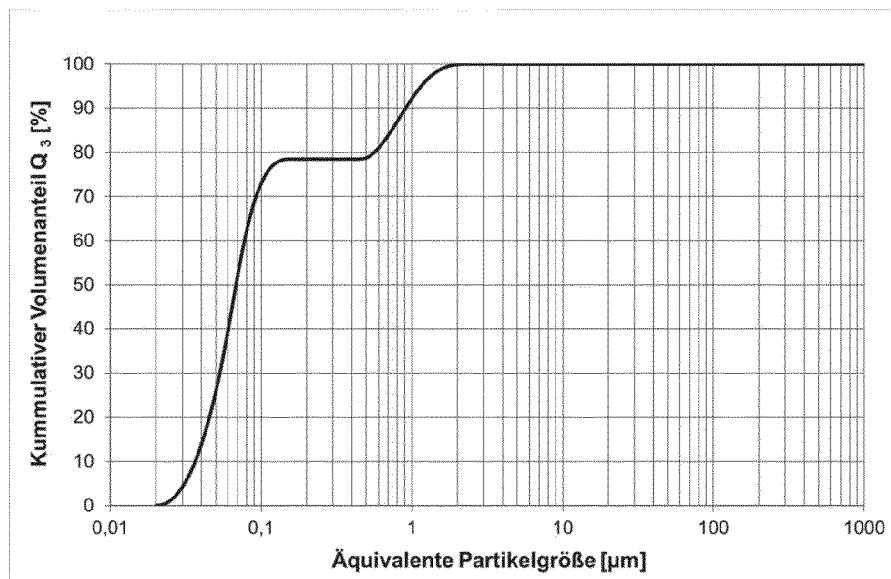


FIG. 17

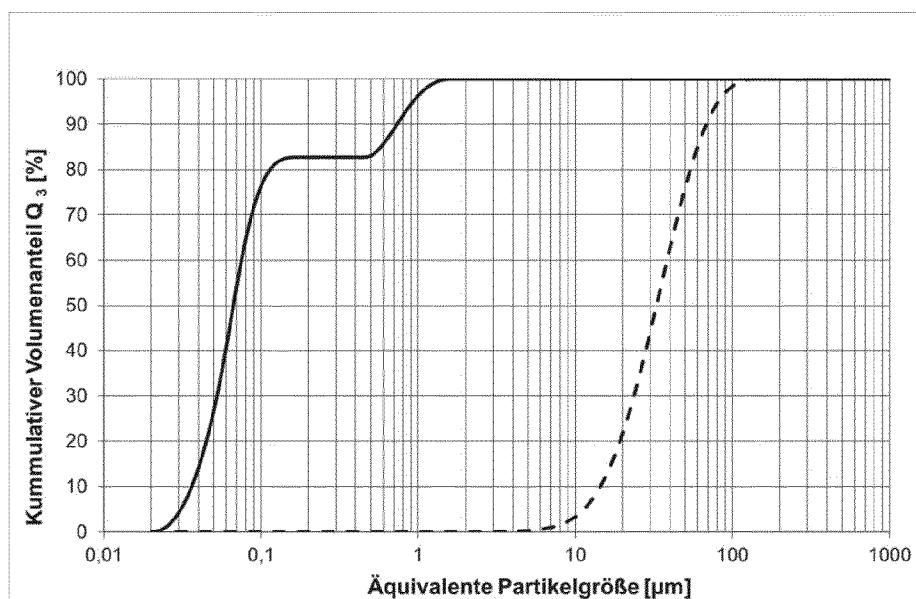


FIG. 18

- 16/16 -

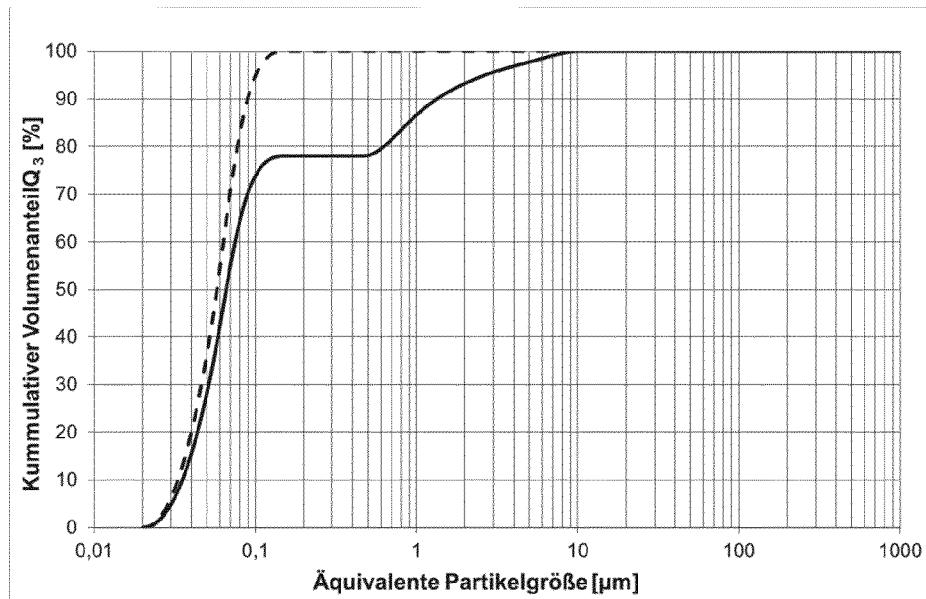


FIG. 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/053274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
INV.	H01M4/04	H01M4/62	C01B31/02
ADD.	H01M4/131	H01M4/133	H01M4/134 H01M10/0525

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2010 042209 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 April 2012 (2012-04-12) paragraphs [0014] - [0054]; examples 1-4 -----	1-5,7-9
Y	DE 195 36 845 A1 (BAYER AG [DE]) 3 April 1997 (1997-04-03) cited in the application page 2, line 33 - page 3, line 15 -----	6,10-15
Y	DE 10 2005 043054 A1 (FUTURE CARBON GMBH [DE]; GRAPHIT KROPFMUEHL AG [DE]) 15 March 2007 (2007-03-15) cited in the application paragraphs [0010] - [0014] paragraphs [0015] - [0041], [0047] ----- -/-	10 6,11-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 May 2014	20/05/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Panitz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/053274

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 436 719 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 4 April 2012 (2012-04-04) page 4, line 45 - page 5, line 2 -----	1-3,5
A		4,6-15
X	EP 2 404 873 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 11 January 2012 (2012-01-11) example 16 -----	1-3,5
X	SHVARTZMAN-COHEN R ET AL: "Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction", LANGMUIR, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, NY; US, vol. 20, 26 April 2004 (2004-04-26), pages 6085-6088, XP002988093, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/LA049344J page 6085 - page 6088; figure 2 -----	1-3,5
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053274

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 102010042209 A1	12-04-2012	CA 2813827 A1 CN 103189310 A DE 102010042209 A1 EP 2625138 A1 JP 2014500212 A KR 20130121094 A SG 188574 A1 TW 201231389 A US 2013200310 A1 WO 2012045727 A1		12-04-2012 03-07-2013 12-04-2012 14-08-2013 09-01-2014 05-11-2013 30-04-2013 01-08-2012 08-08-2013 12-04-2012
DE 19536845 A1	03-04-1997	DE 19536845 A1 EP 0766997 A1 US 5810266 A		03-04-1997 09-04-1997 22-09-1998
DE 102005043054 A1	15-03-2007	DE 102005043054 A1 EP 1926684 A1 US 2009224211 A1 WO 2007028369 A1		15-03-2007 04-06-2008 10-09-2009 15-03-2007
EP 2436719 A1	04-04-2012	EP 2436719 A1 EP 2436720 A1		04-04-2012 04-04-2012
EP 2404873 A1	11-01-2012	CN 102341345 A EP 2404873 A1 KR 20110124764 A TW 201038472 A US 2012058889 A1 WO 2010101205 A1		01-02-2012 11-01-2012 17-11-2011 01-11-2010 08-03-2012 10-09-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053274

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV.	H01M4/04	H01M4/62	C01B31/02
ADD.	H01M4/131	H01M4/133	H01M4/134
			H01M10/0525

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01M C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2010 042209 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. April 2012 (2012-04-12) Absätze [0014] - [0054]; Beispiele 1-4 -----	1-5,7-9
Y	DE 195 36 845 A1 (BAYER AG [DE]) 3. April 1997 (1997-04-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 15 -----	6,10-15
Y	DE 10 2005 043054 A1 (FUTURE CARBON GMBH [DE]; GRAPHIT KROPFMUEHL AG [DE]) 15. März 2007 (2007-03-15) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0010] - [0014] Absätze [0015] - [0041], [0047] ----- -/-	10 6,11-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Panitz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053274

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 436 719 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 4. April 2012 (2012-04-04) Seite 4, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 2 -----	1-3,5
A	-----	4,6-15
X	EP 2 404 873 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 11. Januar 2012 (2012-01-11) Beispiel 16 -----	1-3,5
X	SHVARTZMAN-COHEN R ET AL: "Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction", LANGMUIR, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, NY; US, Bd. 20, 26. April 2004 (2004-04-26), Seiten 6085-6088, XP002988093, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/LA049344J Seite 6085 - Seite 6088; Abbildung 2 -----	1-3,5
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 102010042209 A1	12-04-2012	CA 2813827 A1		12-04-2012
		CN 103189310 A		03-07-2013
		DE 102010042209 A1		12-04-2012
		EP 2625138 A1		14-08-2013
		JP 2014500212 A		09-01-2014
		KR 20130121094 A		05-11-2013
		SG 188574 A1		30-04-2013
		TW 201231389 A		01-08-2012
		US 2013200310 A1		08-08-2013
		WO 2012045727 A1		12-04-2012
<hr/>				
DE 19536845 A1	03-04-1997	DE 19536845 A1		03-04-1997
		EP 0766997 A1		09-04-1997
		US 5810266 A		22-09-1998
<hr/>				
DE 102005043054 A1	15-03-2007	DE 102005043054 A1		15-03-2007
		EP 1926684 A1		04-06-2008
		US 2009224211 A1		10-09-2009
		WO 2007028369 A1		15-03-2007
<hr/>				
EP 2436719 A1	04-04-2012	EP 2436719 A1		04-04-2012
		EP 2436720 A1		04-04-2012
<hr/>				
EP 2404873 A1	11-01-2012	CN 102341345 A		01-02-2012
		EP 2404873 A1		11-01-2012
		KR 20110124764 A		17-11-2011
		TW 201038472 A		01-11-2010
		US 2012058889 A1		08-03-2012
		WO 2010101205 A1		10-09-2010
<hr/>				