

(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
14. August 2014 (14.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/121978 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/80* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/72 (2006.01) *H01M 12/08* (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/050456

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2014 (13.01.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 201 853.3
5. Februar 2013 (05.02.2013) DE

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE];
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE). **SAMSUNG SDI
CO., LTD.** [KR/KR]; 428-5 Gongse-dong, Giheung-gu,
Yongin-si, Gyeonggi-do 446-577 (KR).

(72) Erfinder: **KOHLBERGER, Markus**; Leuschnerstrasse
15, 70174 Stuttgart (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, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ELECTRODE FOR A GALVANIC ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING THE ELECTRODE

(54) Bezeichnung : ELEKTRODE FÜR EIN GALVANISCHES ELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER
ELEKTRODE

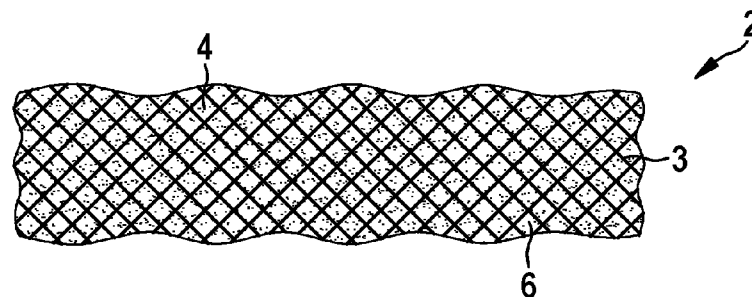


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to an electrode (2) for a galvanic element, said electrode having a porous collector matrix (4) into which at least one lithium layer or one lithium alloy layer (14, 34) is laminated. In addition, a galvanic element and a method for producing an electrode (2) for a galvanic element are provided.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Elektrode (2) für ein galvanisches Element, mit einer porösen Kollektormatrix (4), in welche zumindest eine Lithiumschicht oder eine Lithiumlegierungsschicht (14, 34) einlaminiert ist. Weiterhin wird ein galvanisches Element bereitgestellt sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode (2) für ein galvanisches Element.



WO 2014/121978 A1

Beschreibung

- 5 Elektrode für ein galvanisches Element und Verfahren zur Herstellung der Elektrode

Stand der Technik

- 10 Die Erfindung betrifft eine Elektrode für ein galvanisches Element und ein Verfahren zur Herstellung der Elektrode. Weiterhin ist ein galvanisches Element mit der Elektrode umfasst.

Im Bereich elektrochemischer Energiespeicher ist ein Forschungsschwerpunkt bei auf Lithium basierenden Akkuzellen zu finden, da diese derzeit die größte verfügbare Energiedichte bei geringstem Gewicht aufweisen, insbesondere im Vergleich zu auf Nickel oder Blei basierenden Akkumulatoren. Lithium-Ionen-Akkumulatoren können sowohl bei elektrisch angetriebenen Fahrzeugen, Elektrofahrzeugen oder Hybridfahrzeugen, als auch in der Computertechnik, insbesondere bei Notebooks, Smartphones oder Tablet-PCs eingesetzt werden.

- 20 DE 197 09 783 A1 zeigt eine laminierte Lithium-Ionen-Zelle, die aus flexiblen Schichten besteht, wobei die negative Elektrode ein metallisches Vlies oder ein Schaum ist, welches ein Lithium-interkalierendes Material als aktive Komponente enthält. Als Stromableiter wird ein elektrisch-chemisch stabiles metallisches Gitter oder Netz einlaminiert.

- 25 EP 0 864 389 B1 zeigt ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Metallblechs, das als Elektrodensubstrat einer Lithium-Sekundärbatterie benutzt wird. Bei der Herstellung des porösen Metallblechs wird zunächst ein Metallpulver auf einem fortlaufend transportierten Förderband verteilt und in einem Sinterofen gesintert, so dass die Zwischenräume zwischen den Metallpulverpartikeln zu feinen Poren werden. In die Poren wird eine aktive Substanz, beispielsweise Lithium oder Lithiumoxide aufweisend, eingeführt.

- 35 DE 102 01 936 A1 zeigt eine wieder aufladbare elektro-chemische Batteriezelle, wobei die negative Elektrode ein elektronisch leitendes Substrat aufweist, an dem beim Laden der Zelle eine aktive Masse elektrolytisch abgeschieden wird. Die Zelle weist in Kontakt zu dem Substrat der negativen Elektrode eine aus Feststoffpartikeln gebildete poröse Struktur auf,

welche nicht durch Sintern erzeugt wird. Die Struktur bildenden Feststoffpartikel bestehen beispielsweise aus einem keramischen Pulver oder aus amorphen Materialien.

Offenbarung der Erfindung

5

Die Erfindung wird durch den in den unabhängigen Hauptansprüchen angegebenen Gegenstand definiert, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen in den abhängigen Ansprüchen angegeben sind.

10

Nach einem ersten Aspekt umfasst eine Elektrode für ein galvanisches Element eine poröse Kollektormatrix, in welche eine Lithiumschicht oder Lithiumlegierungsschicht einlaminiert ist. Vorteilhaft wird ausgenutzt, dass durch die Einlaminierung das Lithiummetall in die poröse Kollektormatrix fest eingebettet wird, dort stabil verbleibt und nicht an der Reaktion beim Lade/Entladezyklus des galvanischen Elements teilnimmt.

15

Bevorzugt ist die poröse Kollektormatrix als ein Gitter, ein Schaum oder ein Gewebe gefertigt. Schäume, Gitter und Gewebe bieten bei geringem Gewicht eine hohe Oberfläche an, an der sich das Lithiummetall beim Laden abscheiden kann.

20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die poröse Kollektormatrix aus Kupfer, Nickel, Aluminium, Zink oder Mischungen daraus gefertigt. Die poröse Kollektormatrix kann auch aus Legierungen gefertigt sein, die Kupfer, Nickel, Aluminium und/oder Zink enthalten. Alternativ kann vorgesehen sein, dass die poröse Kollektormatrix mit Kupfer, Nickel, Aluminium, Zink, oder Legierungen, die Kupfer, Nickel, Aluminium und/oder Zink enthalten, beschichtet ist.

25

Um die Zyklisierbarkeit zu verbessern, kann die Elektrode weitere Metalle enthalten, bevorzugt Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, wobei Indium besonders bevorzugt ist. Diese können bei der Herstellung der Kollektormatrix zugesetzt werden oder bei der Herstellung der Lithiummetallmasse. Alternativ kann vorgesehen sein, die weiteren Metalle später einzubringen. Während des ersten Entlade- und Ladevorgangs bildet sich die stabile Legierung aus dem Lithium und dem Lithium-stabilisierenden Material, bevorzugt Indium.

30

Entsprechend kann vorgesehen sein, dass die Lithiumlegierungsschicht eine Legierung mit Lithium und zumindest einem Metall aus folgender Liste umfasst: Indium, Zinn, Gallium oder

35

Thallium, wobei Indium bevorzugt ist. Bevorzugt liegt das weitere Metall in einer Konzentration von 0 bis 20%, typischerweise 5%, wobei sich die Prozentangabe auf das Gesamtgewicht oder auf das Volumen der Lithiumlegierungsschicht beziehen kann.

- 5 Alternativ hierzu oder zusätzlich hierzu kann die poröse Kollektormatrix ein weiteres Metall aus folgender Liste umfassen: Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, wobei Indium bevorzugt ist. Das weitere Metall kann der porösen Kollektormatrix bei der Herstellung zugesetzt werden, beispielsweise durch Legierungsbildung, wobei bevorzugt eine Konzentration von 0 bis 20%, besonders bevorzugt 5% vorliegt, wobei sich die Prozentangabe auf das
- 10 Gesamtgewicht der Kollektormatrix oder das Volumen der Kollektormatrix beziehen kann. Alternativ hierzu oder zusätzlich hierzu kann vorgesehen sein, die poröse Kollektormatrix mit zumindest einem weiteren Metall aus folgender Liste zu beschichten: Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, wobei Indium bevorzugt ist. Die Beschichtung kann beispielsweise über ein PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) oder CVD-Verfahren (Chemical Vapour
- 15 Deposition) erfolgen, wobei PVD bevorzugt ist.

- Alternativ hierzu oder zusätzlich hierzu kann vorgesehen sein, dass in die poröse Kollektormatrix zumindest eine weitere Metallschicht oder Metalllegierungsschicht einlaminiert ist, wobei das Metall oder Metalllegierung zumindest ein Metall aus folgender
- 20 Liste umfasst: Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, wobei Indium bevorzugt ist. Die Konzentration des weiteren Metalls kann zwischen 0 und 20%, insbesondere 5% vorliegen, wobei sich die Prozentangabe auf das Gesamtgewicht oder das Gesamtvolumen der porösen Kollektormatrix beziehen kann.
- 25 Nach einem weiteren Aspekt umfasst die Erfindung ein galvanisches Element mit zumindest einer der beschriebenen Elektroden. Die Elektrode kann in dem galvanischen Element sowohl als Anode als auch als Kathode verwendet werden.

- Insbesondere kann die Elektrode in einer Lithium-Luft-Zelle verwendet werden. In einem
- 30 Lithium-Luft-Akkumulator ist, im Vergleich zu herkömmlicher Lithium-Ionen-Technik, die Kathode durch Luft ersetzt. Als negative Elektrode wird metallisches Lithium eingesetzt, die positive Elektrode ist Sauerstoff (O₂)-basiert, wobei der Sauerstoff von der Umgebungsluft gestellt oder maschinell hinzugefügt werden kann. Die oben beschriebene Elektrode, dient dabei als Anode, wobei nur dasjenige metallische Lithium an der Reaktion teilnehmen kann,
- 35 welches nicht mit dem Lithium-stabilisierenden Metall in die poröse Kollektormatrix

eingebunden ist. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Elektrode als metallische Lithiumanode kann erfolgreich der so genannten Dendritenbildung, d.h. einem Wachstum von Lithiummetall durch den Separator, entgegengewirkt werden, wodurch eine höhere Anzahl von Zyklen erreicht wird und Sicherheitsrisiken verringert werden. Dadurch, dass das Lithium sich auf der porösen Kollektormatrix abscheidet und nicht auf eine Metallfolie, bildet sich eine weniger schwammartig und poröse Struktur des Lithiums, besonders eine geordnete Struktur. Hierdurch wird verhindert, dass sich das Lithium während des Ladevorgangs schwammartig oder porös abscheidet oder mit dem Elektrolyten reagiert.

Nach einer weiteren Ausführungsform kann die Elektrode in einer Lithium-Schwefel-Zelle eingesetzt werden, wobei bevorzugt ein Einsatz auf der Schwefelseite vorgesehen ist. Bei einem Lithium-Schwefel-Akkumulator wird während der Entladung an der Anode Lithium abgebaut und mit Schwefel verbunden. Während des Ladevorgangs wird die entstandene Verbindung wieder gelöst und an der Anode Lithium abgelagert. Die Reaktion entspricht der von Natrium-Schwefel-Akkumulatoren, wobei Lithium die Funktion des Natriums übernimmt. Durch die einlamierte Lithiumfolie auf der porösen Kollektormatrix wird erreicht, dass auf der Schwefelseite ein geordnetes Wachstum des Lithiums stattfindet, das sich in der Praxis weniger schwammartig erweist, wodurch die Dendritenbildung verhindert wird.

Nach einem weiteren Aspekt ist ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für ein galvanisches Element vorgesehen, mit den Schritten:

- a) Bereitstellen einer porösen Kollektormatrix;
- b) Bereitstellen einer Folie, die Lithium enthält;
- c) Einlaminieren der Folie, die Lithium enthält, in die Kollektormatrix, so dass sich die poröse Kollektormatrix mit Lithium beschichtet.

Dabei kann vorgesehen sein, dass die Kollektormatrix ein Lithium-stabilisierendes Metall enthält, oder es kann vorgesehen sein, dass Schritt a) den weiteren Schritt umfasst:

- d) Beschichten der Kollektormatrix mit einem Lithium-stabilisierenden Metall.

Alternativ hierzu können weitere Schritte vorgesehen sein, nämlich:

- e) Bereitstellen einer Folie mit einem Lithium-stabilisierenden Metall;

- f) Einlaminieren der Folie mit dem Lithium-stabilisierenden Metall in die Kollektormatrix, zur Ausbildung einer Legierung des Lithiums mit dem Lithium-stabilisierenden Metall.

Schritt f) kann vor oder nach Schritt c) oder gleichzeitig mit Schritt c) erfolgen. Bei einem ersten Lade-/Entladezyklus der Batterie erfolgt die Verschmelzung des Lithium-stabilisierenden Metalls mit dem Lithium zu einer stabilen Lithium-enthaltenden Legierung.

Nach einer weiteren Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass Schritt a) die folgenden Schritte umfasst:

- g) Beimischen eines Lithium-stabilisierenden Metalls in ein Lithium-enthaltendes Metall, und
h) Extrudieren als Lithium-enthaltende Folie.

Vorteile der Erfindung

Die Erfindung stellt Elektroden bereit, die sich insbesondere zum Einsatz in Lithium-Luft-Akkumulatoren und Lithium-Schwefel-Akkumulatoren eignen, bei Letzteren insbesondere auf der Schwefelseite, da sie ein vermindertes Dendritenwachstum hervorrufen. Durch Einlaminieren einer Lithiumfolie auf einer porösen Kollektormatrix wird, ggf. mit einem Lithium-stabilisierenden Metall, eine stabile Lithiumschicht in die poröse Kollektormatrix eingebettet, welche nicht an der Reaktion teilnimmt. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit scheidet sich das Lithium auf dieser Struktur weniger porös und schwammartig ab, als dies bei einer Metallfolie der Fall wäre. Insbesondere kann eine größere Anzahl von Lade/Entladezyklen der Akkumulatoren erreicht werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen

Figur 1 eine Ausführungsform einer porösen Kollektormatrix mit darin eingebettetem Lithium,

Figur 2 eine schematische Darstellung eines Schrittes eines Herstellungsverfahrens der Elektrode,

Figur 3 eine schematische Darstellung eines weiteren Schritts des Herstellungsverfahrens der Elektrode,

Figur 4 eine schematische Darstellung eines Schrittes eines alternativen Herstellungsverfahrens der Elektrode, und

Figur 5 eine schematische Darstellung eines Herstellungsverfahrens der porösen Kollektormatrix.

Figur 1 zeigt schematisch eine Elektrode 2 mit einer Kollektormatrix 4 und darin eingebetteter Elektrodenmasse 6. Die Kollektormatrix 4 ist bevorzugt aus Kupfer, Nickel, Aluminium, Zink oder Legierungen daraus gefertigt oder damit beschichtet. Die Kollektormatrix 4 liegt hier als ein Gitter 3 vor, kann aber ebenso eine poröse Struktur aufweisen oder eine Gewebestruktur. Sie kann außerdem ein weiteres Metall enthalten, wobei das weitere Metall auch als Beschichtung vorliegen kann, wobei das weitere Metall vorzugsweise aus folgender Liste ausgewählt ist: Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, bevorzugt Indium.

Die Elektrodenmasse 6 umfasst eine Lithiumlegierung oder eine Lithiumlegierung mit einem Lithium-stabilisierenden Metall, wobei das Lithium-stabilisierende Metall vorzugsweise aus folgender Liste ausgewählt ist: Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, bevorzugt Indium. Die dargestellte Elektrode 2 mit der Kollektormatrix 4 und der eingebetteten Elektrodenmasse 6 wird in ein galvanisches Element verbaut, insbesondere als Anode in einer Lithium-Luft-Zelle oder in einer Lithium-Schwefel-Zelle auf der Schwefelseite.

Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung eines Prozessschritts zur Herstellung der Elektrode. Ein metallischer Schaum, Vlies oder Gewebe 8 liegt bevorzugt in einer Dicke von 50 bis 200 μm vor. Besonders bevorzugt ist eine Dicke von 100 bis 150 μm . Der metallische Schaum, Vlies oder Gewebe 8 ist das Eingangsprodukt, und ein laminierter metallischer Schaum, Vlies oder Gewebe 10 ist das Ausgangsprodukt des dargestellten Prozesses. Der metallische Schaum, das Vlies oder das Gewebe 8 wird hierzu durch ein Walzenpaar 12a, 12b geführt, wobei zwischen dem metallischen Schaum, Vlies oder Gewebe 8 und der

oberen Walze 12a eine Lithiumfolie 14 geführt und in den metallischen Schaum, das Vlies oder das Gewebe 8 einlaminiert wird. Die Lithiumfolie 14 liegt im dargestellten Ausführungsbeispiel zunächst aufgewickelt auf einer Spule 16a vor. Die Lithiumfolie 14 liegt bevorzugt in einer Dicke von 50 bis 100 µm, insbesondere 70 bis 90 µm, besonders
5 bevorzugt 80 µm vor. Anstelle der Spule 16 könnte auch ein Extrudiergerät vorgesehen sein, welches Lithiumfolie 14 bereitstellt. Unterseitig wird zwischen den metallischen Schaum eine weitere Folie 18 mit einem Metall, beispielsweise eine Indiumfolie 18 geführt und in den metallischen Schaum, Vlies oder Gewebe 8 einlaminiert. Die weitere Folie 18 ist ebenfalls auf eine Spule 16b gewickelt, von der aus sie dem Prozess bereitgestellt wird. Bevorzugt findet
10 der in Figur 2 dargestellte Prozess unter Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Lithium, d.h. unterhalb von 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 150 und 170°C, statt, so dass das Lithium plastisch verformt werden kann.

Figur 3 zeigt eine schematische Darstellung eines weiteren Schrittes eines
15 Herstellungsverfahrens der Elektrode. Ein metallisches Vlies, Schaum oder Gewebe 20 wird einer Beschichtungseinrichtung 24 eingeführt, welche im dargestellten Ausführungsbeispiel ein oberseitig angeordnetes Substrat 24a und ein unterseitig angeordnetes Substrat 24b aufweist, welche über ein geeignetes Verdampfungsverfahren, beispielsweise thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen, Laserstrahlverdampfen, Lichtbogenverdampfen
20 oder Molekularstrahlepitaxie, durch Sputtern oder durch Ionenplattieren in eine Gasphase überführt werden, in welcher sie auf das metallische Vlies, den Schaum oder das Gewebe 20 aufgebracht werden. Ausgangsseitig liegt ein beschichtetes metallisches Vlies, Schaum oder Gewebe 22 vor. Das beschichtete metallische Vlies, Schaum oder Gewebe 22 kann hiernach beispielsweise als Eingangsmaterial 8 für den mit Bezug zu Figur 2 oder zu Figur 4
25 beschriebenen Prozess verwendet werden. Alternativ hierzu kann anstelle des physikalischen auch ein chemisches Beschichtungsverfahren vorgesehen sein, beispielsweise CVD.

Figur 4 zeigt eine weitere Ausführungsform eines Schrittes zur Herstellung einer
30 erfindungsgemäßen Elektrode, wobei eingangsseitig ein metallisches Vlies, Schaum oder Gewebe 26 einer Verarbeitungseinrichtung zugeführt wird und ausgangsseitig ein laminiertes metallisches Vlies, Schaum oder Gewebe 28 bereitgestellt wird. Im Gegensatz zum in Figur 2 dargestellten Ausführungsbeispiel wird in einem ersten Prozessabschnitt 31 zunächst eine Lithium-enthaltende Folie 34 von einer Spindel 36 abgerollt, durch ein erstes Walzenpaar
35 30a, 30b geführt, und einlaminiert. In einem zweiten Prozessabschnitt 33, welcher

insbesondere in einer separaten Prozesskammer stattfinden kann, wird eine weitere Metallfolie 38 von einer Spindel 40 abgerollt und durch ein zweites Walzenpaar 32a, 32b geführt und unterseitig auf das metallische Vlies, den Schaum oder das Gewebe 26 laminiert. Wenn die beiden Prozessabschnitte 31, 33 in verschiedenen Prozesskammern stattfinden, können unterschiedliche Prozessbedingungen hinsichtlich der Temperatur und des Druckes eingestellt werden. Beispielsweise weist Indium eine Schmelztemperatur von ca. 156°C auf, so dass es vorteilhaft ist, die Einlaminierungsprozesse der Lithiumfolie und der Indiumfolie voneinander zu trennen. Es kann also vorgesehen sein, den Prozess des Lithium-Auflaminierens unterhalb der Schmelztemperatur des Lithiums durchzuführen, beispielsweise zwischen 150 und 170°C, bevorzugt bei etwa 150°C, und den Prozess des Indium-Auflaminierens unterhalb der Schmelztemperatur des Indiums, beispielsweise zwischen 120 und 145°C. Allgemein ist es vorteilhaft, den Prozess des Auflaminierens zwischen 10% und 30% unterhalb der Schmelztemperatur des verwendeten Metalls, bzw. der Legierung durchzuführen.

Figur 5 zeigt schematisch einige Schritte eines Herstellungsprozesses einer porösen Kollektormatrix, welcher als Schlickerreaktionsschaum-Sinterverfahren (SRSS-Verfahren) bekannt ist. Als Ausgangsprodukte wird ein Metallpulver 42, bevorzugt Kupfer, Nickel, Aluminium, Zink oder Legierungen daraus, besonders bevorzugt Nickel, ein Dispergiermittel 44 und ein Treibmittel 46 vermischt. In einem ersten Schritt werden das Metallpulver 42, das Dispergiermittel 44 und das Treibmittel 46 mit Lösungsmittel 48 und Säure 50 zu einem Schlicker 52 vermischt. Der Schlicker 52 wird getrocknet unter Raumtemperatur und bildet einen so genannten Grünling 54. Der Grünling 54 wird in einem weiteren Schritt 56 gesintert und bildet den Metallschaum 58. Die Porosität des Metallschaums 58 liegt zwischen 50 % und 95 %, bevorzugt zwischen 80 % und 90 %.

Beispiele

Beispiel 1: Mittels des in Figur 5 dargestellten Schlickerreaktionsschaum-Sinterverfahrens (SRSS-Verfahren) wird ein Nickelschaum mit 100 µm Dicke erzeugt. Die Porosität beträgt hierbei 90%. In einem nachfolgenden Schritt wird eine Lithiumfolie von ca. 80 µm bei einer Temperatur von 150°C in den Schaum einlaminiert. Eine ca. 10 µm starke Indiumfolie wird auf der anderen Seite des Nickelschaums einlaminiert. Die gewonnene Elektrode wird einer Lithium-Luft- oder einer Lithium-Schwefel-Batterie als Lithium-Elektrode,

d.h. als Anode, bei der Entladung verbaut. Während des ersten Lade- und Entladevorgangs bildet sich eine stabile Lithium-Indium-Legierung.

Beispiel 2: Mittels des Schlickerreaktionsschaum-Sinterverfahrens (SRSS-Verfahren)

- 5 wird ein Nickelschaum mit 100 µm Dicke erzeugt. Die Porosität beträgt hierbei 90%. In einem nachfolgenden Schritt werden die Poren mit geschmolzenem Schwefel vakuumgetränkt. In einem weiteren Schritt wird die nun gewonnene Schwefelelektrode in eine Lithium-Schwefel-Batterie als Kathode verbaut.

- 10 Die Erfindung ist nicht auf die hier beschriebenen Ausführungsbeispiele und die darin hervorgehobenen Aspekte beschränkt. Vielmehr ist innerhalb des durch die Ansprüche angegebenen Bereichs eine Vielzahl von Abwandlungen möglich, die im Rahmen fachmännischen Handelns liegen.

Ansprüche

- 5 1. Elektrode (2) für ein galvanisches Element, mit einer porösen Kollektormatrix (4), in
welche zumindest eine Lithiumschicht oder eine Lithiumlegierungsschicht (14, 34)
einlaminert ist.
- 10 2. Elektrode (2) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse
Kollektormatrix (4) als ein Gitter (3), ein Schaum (58) oder ein Gewebe gefertigt ist.
- 15 3. Elektrode (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die poröse Kollektormatrix (4) aus Kupfer, Nickel, Aluminium, Zink oder Legierungen,
die Kupfer, Nickel, Aluminium und/oder Zink enthalten, gefertigt ist oder mit Kupfer, Nickel,
Aluminium, Zink, oder Legierungen, die Kupfer, Nickel, Aluminium und/oder Zink enthalten,
beschichtet ist.
- 20 4. Elektrode (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die Lithiumlegierungsschicht (14, 34) eine Legierung mit Lithium und zumindest einem
Metall aus folgender Liste umfasst: Indium, Zinn, Gallium oder Thallium, bevorzugt Indium.
- 25 5. Elektrode (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest eine weitere Metallschicht oder Metalllegierungsschicht (18, 38) in die
poröse Kollektormatrix (4) einlaminert ist, wobei das Metall eines der folgenden Metalle ist
oder die Metalllegierung zumindest eines der folgenden Metalle umfasst: Indium, Zinn,
Gallium oder Thallium, bevorzugt Indium.
- 30 6. Galvanisches Element mit zumindest einer Elektrode (2) nach einem der Ansprüche 1
bis 5.
7. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode (2) für ein galvanisches Element mit den
Schritten:
- a) Bereitstellen einer porösen Kollektormatrix (4);
- 35 b) Bereitstellen einer Folie (14, 34), die Lithium enthält;
- c) Einlaminieren der Folie (14, 34), die Lithium enthält, in die poröse Kollektormatrix
(4).

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei Schritt a) den weiteren Schritt umfasst:
d) Beschichten der Kollektormatrix (4) mit einem Lithium-stabilisierenden Metall.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 7 mit den weiteren Schritten:
e) Bereitstellen einer Folie (18, 38) mit einem Lithium-stabilisierenden Metall;
f) Einlaminieren der Folie (18, 38) mit dem Lithium-stabilisierenden Metall in die
Kollektormatrix (4) zur Ausbildung einer Legierung des Lithiums mit dem Lithium-
stabilisierenden Metall.

10

10. Verfahren nach Anspruch 7, wobei Schritt a) die folgenden Schritte umfasst:
g) Beimischen eines Lithium-stabilisierenden Metalls in ein Lithium-enthaltendes
Material;
h) Extrudieren als Lithium-enthaltende Folie (14, 34).

15

1 / 3

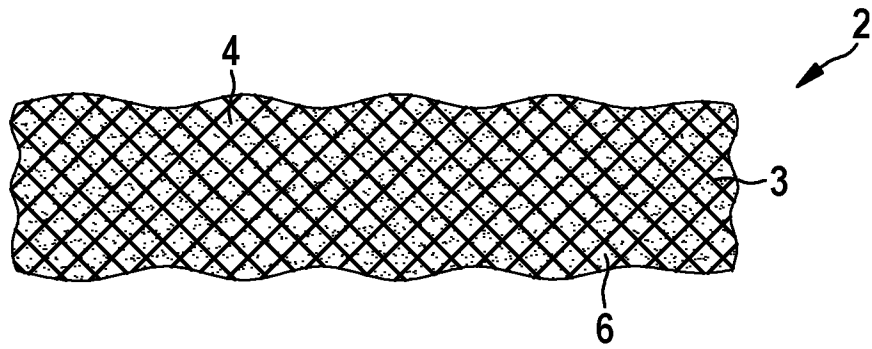


Fig. 1

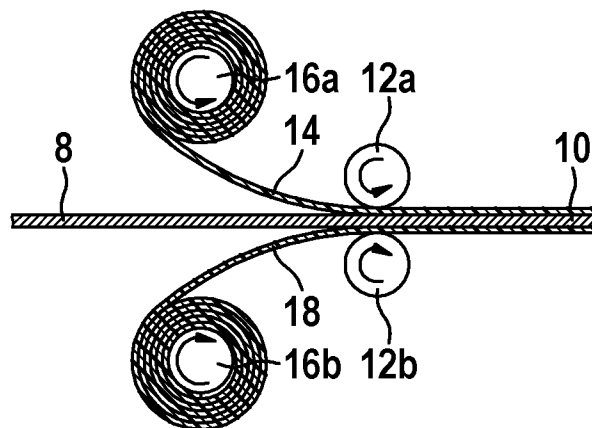


Fig. 2

2 / 3

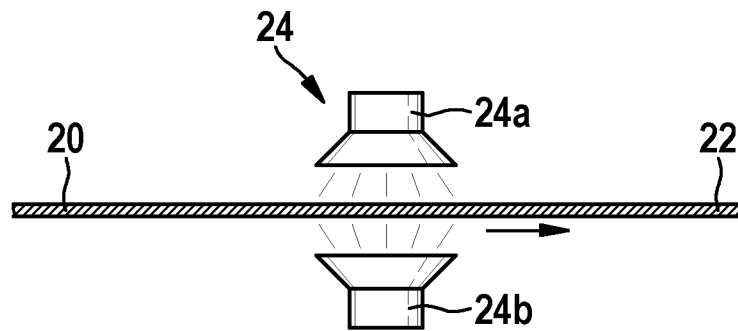


Fig. 3

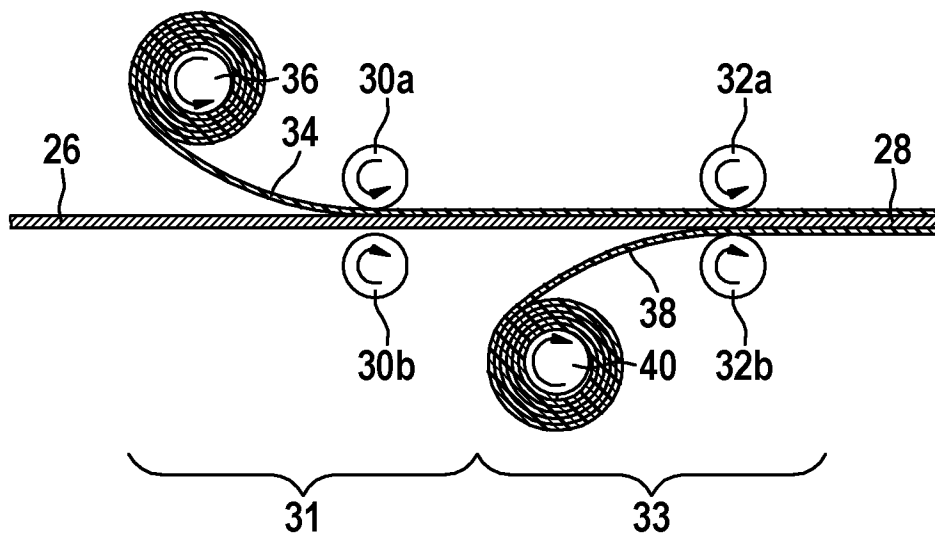
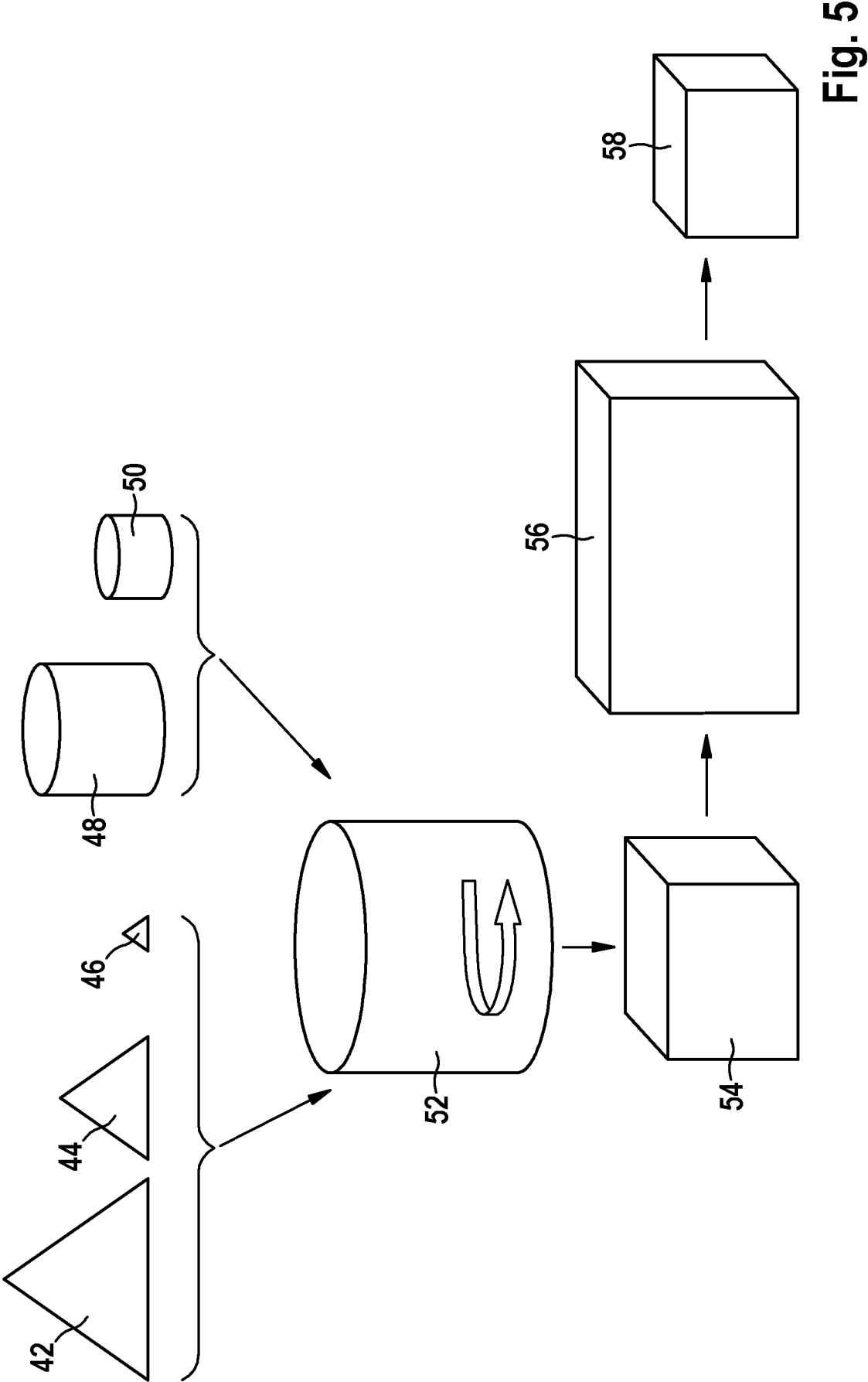


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/050456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/04 H01M4/66 H01M4/72 H01M4/74 H01M4/80 H01M10/052 ADD. H01M12/08		
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		
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	US 4 162 202 A (DEY ARABINDA N [US]) 24 July 1979 (1979-07-24) abstract figure column 1, line 55 - column 2, line 41 examples claims	1-4,6-8
X	EP 0 159 937 A2 (ELF AQUITAINE [FR]) 30 October 1985 (1985-10-30) page 6, lines 13-28 page 12, lines 25-34 claims figures 5,6	1-9
----- -/--		
☒ 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	
29 April 2014	09/05/2014	
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 Riba Vilanova, Marta	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/050456

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 03 212 A1 (GTE LABORATORIES INC) 3 August 1978 (1978-08-03) claims page 9, line 1 - page 10, line 35 figures	1,2,6,7
X	----- US 2011/059364 A1 (ZHANG JI-GUANG [US] ET AL) 10 March 2011 (2011-03-10) figure 4 paragraphs [0004], [0005], [0103], [0104], [0174]	1,2,6,7
X	----- EP 1 973 188 A1 (FUJI HEAVY IND LTD [JP]) 24 September 2008 (2008-09-24) paragraphs [0020], [0088] abstract figure 3 claims 1-4,6,7	1,3,6,7
X	----- JP S61 294763 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 25 December 1986 (1986-12-25) abstract figure 1	1,3,6,7
X	----- JP H02 310327 A (HONSHU KINZOKU KK) 26 December 1990 (1990-12-26) abstract & DATABASE WPI Week 199107 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-046714 & JP H02 310327 A (HONJO KINZOKU KK) 26 December 1990 (1990-12-26) abstract	1-3,6,7
A	----- US 2003/232246 A1 (LALIBERTE RICHARD [CA] ET AL) 18 December 2003 (2003-12-18) abstract figure 1 paragraphs [0001], [0039], [0042] claim 14 -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/050456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4162202	A	24-07-1979	NONE
EP 0159937	A2	30-10-1985	AU 4016585 A 17-10-1985 BR 8501691 A 10-12-1985 CA 1222543 A1 02-06-1987 DE 3580387 D1 13-12-1990 DK 161485 A 12-10-1985 EP 0159937 A2 30-10-1985 ES 8702740 A1 16-03-1987 ES 8800791 A1 01-02-1988 FR 2563053 A1 18-10-1985 GR 850871 A1 25-11-1985 JP S618850 A 16-01-1986 JP H0550815 B2 30-07-1993 MA 20397 A1 31-12-1985 NO 851420 A 14-10-1985 OA 7990 A 31-01-1987 US 4652506 A 24-03-1987 US 4794060 A 27-12-1988 ZA 8502080 A 27-11-1985
DE 2803212	A1	03-08-1978	DE 2803212 A1 03-08-1978 DK 588377 A 01-08-1978 NO 780327 A 01-08-1978 SE 443262 B 17-02-1986
US 2011059364	A1	10-03-2011	US 2011059364 A1 10-03-2011 US 2012180945 A1 19-07-2012 WO 2011031372 A1 17-03-2011
EP 1973188	A1	24-09-2008	CN 101341624 A 07-01-2009 EP 1973188 A1 24-09-2008 JP 4842633 B2 21-12-2011 JP 2007173615 A 05-07-2007 KR 20080080134 A 02-09-2008 US 2009246626 A1 01-10-2009 WO 2007072713 A1 28-06-2007
JP S61294763	A	25-12-1986	NONE
JP H02310327	A	26-12-1990	JP H0611887 B2 16-02-1994 JP H02310327 A 26-12-1990
US 2003232246	A1	18-12-2003	AU 2003232556 A1 31-12-2003 CA 2489891 A1 24-12-2003 CA 2768057 A1 24-12-2003 EP 1516378 A1 23-03-2005 JP 5052749 B2 17-10-2012 JP 2005530321 A 06-10-2005 JP 2012148343 A 09-08-2012 US 2003232246 A1 18-12-2003 US 2005121318 A1 09-06-2005 WO 03107459 A1 24-12-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M4/04	H01M4/66
	H01M10/052	H01M4/72
ADD.	H01M12/08	H01M4/74
		H01M4/80
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 162 202 A (DEY ARABINDA N [US]) 24. Juli 1979 (1979-07-24) Zusammenfassung Abbildung Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 41 Beispiele Ansprüche	1-4,6-8
X	EP 0 159 937 A2 (ELF AQUITAINE [FR]) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) Seite 6, Zeilen 13-28 Seite 12, Zeilen 25-34 Ansprüche Abbildungen 5,6	1-9
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. April 2014		09/05/2014
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 Riba Vilanova, Marta

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 28 03 212 A1 (GTE LABORATORIES INC) 3. August 1978 (1978-08-03) Ansprüche Seite 9, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 35 Abbildungen	1,2,6,7
X	US 2011/059364 A1 (ZHANG JI-GUANG [US] ET AL) 10. März 2011 (2011-03-10) Abbildung 4 Absätze [0004], [0005], [0103], [0104], [0174]	1,2,6,7
X	EP 1 973 188 A1 (FUJI HEAVY IND LTD [JP]) 24. September 2008 (2008-09-24) Absätze [0020], [0088] Zusammenfassung Abbildung 3 Ansprüche 1-4,6,7	1,3,6,7
X	JP S61 294763 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 25. Dezember 1986 (1986-12-25) Zusammenfassung Abbildung 1	1,3,6,7
X	JP H02 310327 A (HONSHU KINZOKU KK) 26. Dezember 1990 (1990-12-26) Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 199107 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-046714 & JP H02 310327 A (HONJO KINZOKU KK) 26. Dezember 1990 (1990-12-26) Zusammenfassung	1-3,6,7
A	US 2003/232246 A1 (LALIBERTE RICHARD [CA] ET AL) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) Zusammenfassung Abbildung 1 Absätze [0001], [0039], [0042] Anspruch 14	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/050456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4162202	A	24-07-1979	KEINE
EP 0159937	A2	30-10-1985	AU 4016585 A 17-10-1985 BR 8501691 A 10-12-1985 CA 1222543 A1 02-06-1987 DE 3580387 D1 13-12-1990 DK 161485 A 12-10-1985 EP 0159937 A2 30-10-1985 ES 8702740 A1 16-03-1987 ES 8800791 A1 01-02-1988 FR 2563053 A1 18-10-1985 GR 850871 A1 25-11-1985 JP S618850 A 16-01-1986 JP H0550815 B2 30-07-1993 MA 20397 A1 31-12-1985 NO 851420 A 14-10-1985 OA 7990 A 31-01-1987 US 4652506 A 24-03-1987 US 4794060 A 27-12-1988 ZA 8502080 A 27-11-1985
DE 2803212	A1	03-08-1978	DE 2803212 A1 03-08-1978 DK 588377 A 01-08-1978 NO 780327 A 01-08-1978 SE 443262 B 17-02-1986
US 2011059364	A1	10-03-2011	US 2011059364 A1 10-03-2011 US 2012180945 A1 19-07-2012 WO 2011031372 A1 17-03-2011
EP 1973188	A1	24-09-2008	CN 101341624 A 07-01-2009 EP 1973188 A1 24-09-2008 JP 4842633 B2 21-12-2011 JP 2007173615 A 05-07-2007 KR 20080080134 A 02-09-2008 US 2009246626 A1 01-10-2009 WO 2007072713 A1 28-06-2007
JP S61294763	A	25-12-1986	KEINE
JP H02310327	A	26-12-1990	JP H0611887 B2 16-02-1994 JP H02310327 A 26-12-1990
US 2003232246	A1	18-12-2003	AU 2003232556 A1 31-12-2003 CA 2489891 A1 24-12-2003 CA 2768057 A1 24-12-2003 EP 1516378 A1 23-03-2005 JP 5052749 B2 17-10-2012 JP 2005530321 A 06-10-2005 JP 2012148343 A 09-08-2012 US 2003232246 A1 18-12-2003 US 2005121318 A1 09-06-2005 WO 03107459 A1 24-12-2003