

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 712 912 A2**

(51) Int. Cl.: **H01F 41/16** (2006.01)
H01F 7/02 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 00165/17

(22) Anmeldedatum: 13.02.2017

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.03.2018

(30) Priorität: 06.09.2016 CH 114716

(71) Anmelder:
Battrion AG, Sempacherstrasse 15
6003 Luzern (CH)

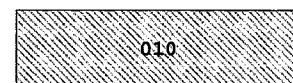
(72) Erfinder:
Martin Ebner, 8008 Zürich (CH)
Felix Geldmacher, 8032 Zürich (CH)
Max Kory, 8006 Zürich (CH)

(74) Vertreter:
WEINMANN ZIMMERLI AG, Apollostrasse 2
8032 Zürich (CH)

(54) **Verfahren und Einrichtung zur Applizierung magnetischer Felder auf einen Gegenstand.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur Applizierung magnetischer Felder auf einen Gegenstand, der insbesondere eine Schicht oder ein mit einer Schicht beschichteter Gegenstand ist, und weiter insbesondere auf eine Beschichtung, die Graphitpartikel aufweist, bevorzugt zur Herstellung einer negativen Elektrode mit ausgerichteten Graphitpartikeln, zum Beispiel für schnell ladende Lithium-Ionen-Batterien. Die Applizierung der magnetischen Felder soll insbesondere kontinuierlich erfolgen. Hierzu wird ein Halbach-Arrays mit Permanentmagneten (011) zur Applizierung magnetischer Felder verwendet, wobei der Gegenstand relativ zu dem Halbach-Array bewegt wird. Die Applizierung des Magnetfeldes erfolgt insbesondere vor der Einleitung einer Trocknungsphase und/oder während der Trocknungsphase.

011



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Applizierung magnetischer Felder auf einen Gegenstand, wobei die Applizierung der magnetischer Felder insbesondere kontinuierlich erfolgt und insbesondere auf eine Graphitbeschichtung, und weiter insbesondere zur Herstellung eines Gegenstands in Form einer negativen Elektrode mit vertikal ausgerichteten Graphitpartikeln, zum Beispiel für schnell ladende Lithium-Ionen-Batterien. Sie betrifft weiterhin eine mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte negative Elektroden mit vertikal ausgerichteten Graphitpartikeln.

[0002] Kohlenstoffbasierte Materialien, insbesondere kristalliner Graphit finden als Aktivmaterial in negativen Batterieelektroden Anwendung. Graphit hat eine schichtartige Struktur bestehend aus einzelnen Kohlenstoffschichten zwischen die Lithium-Ionen, zum Beispiel in einer Lithium-Ionen-Batterie, beim Laden interkaliert. Die Schichtstruktur des Graphits wird durch sein Vorkommen in Blättchenform widergespiegelt.

Bei der Verwendung von blättchenförmigem Graphit als Aktivmaterial in einer Elektrode liegen die blättchenförmigen Graphitpartikel parallel (horizontal) zu einer unterliegenden Stromaufnehmerfolie. Dies führt zu verworrenen Porengängen durch die Elektrode. Die Lithium-Ionen, die von der positiven Elektrode in die negative diffundieren und umgekehrt, müssen diesen verworrenen Porenweg durchlaufen. Besonders im Fall von hohen Laderaten können sich die Lithium-Ionen nicht ausreichend schnell durch die Porengänge bewegen, was zur Verringerung der nutzbaren Speicherkapazität führen kann. Durch das Ausrichten der Graphitpartikel können die Pfadlängen, welche die Lithium-Ionen beim Laden und Entladen zurücklegen, verkürzt werden und die Lade- und Entladeeigenschaften eines elektrochemischen Speichers verbessert werden.

[0003] Für die industrielle Herstellung von negativen Graphitelektroden wird der blättchenförmige Graphit häufig abgerundet. Allerdings gehen bei dem mechanischen Rundungsprozess bis zu 70% des ursprünglichen Materials verloren.

[0004] Die Applikation eines magnetischen Feldes auf einen Gegenstand ist bekannt. Ein Halbach-Array ist eine spezielle Konfiguration von Permanentmagneten. Eine solche Konfiguration ermöglicht, dass sich der magnetische Fluss an der einen Seite der Konfiguration fast aufhebt, auf der anderen Seite jedoch verstärkt, auch bekannt unter der Bezeichnung «one-sided flux» (dt. «einseitiger Fluss»). Eine weitere Eigenschaft einer solchen Konfiguration ist, dass sich die Richtung des magnetischen Flusses an der Oberfläche der Konfiguration in Funktion des Ortes ändert – die Richtung des magnetischen Feldes rotiert örtlich.

Die EP 2 793 300 A1 offenbart einen Anwendungsfall zur Herstellung von Elektroden, wobei magnetische Nanopartikel auf elektrochemisch aktive Partikel aufgebracht werden, die wiederum als Slurry (dt. «Suspension» oder «Paste») auf ein Substrat aufgetragen werden und anschliessend ein magnetisches Feld auf die Partikel appliziert wird. Nachfolgend muss diese Suspension verfestigt werden, zum Beispiel durch Trocknen. Die Zugabe von magnetischen Nanopartikeln bei der Herstellung der Graphitpaste kann das Verfahren erschweren. Aufgrund der Zugabe von magnetischen Nanopartikeln kann es auch zu unerwünschten elektrochemischen Prozessen kommen, die nachteilige Auswirkungen auf das Endprodukt haben können. Ein Verfahren für ein kontinuierliches Applizieren magnetischer Felder wird nicht offenbart.

[0005] Das Patent US 7 326 497 B2 beschreibt eine negative Elektrode und deren Herstellung für die Anwendung in einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen Batterie. Es wird ein Verfahren offenbart, bei dem die Graphitbeschichtung in einem Magnetfeld mit einer Flussdichte grösser als 0.5 T zwischen zwei Magneten ausgerichtet wird. Um gute vertikale Ausrichtungen zu erhalten, werden Flussdichten von über 1 T bzw. sogar 2.3 T vorgeschlagen. Flussdichten in diesem Bereich sind technisch schwierig zu implementieren, so bedarf es für solch hohe Flussdichte zum Beispiel supraleitende Magnete.

[0006] In einem weiteren Patent US 7 976 984 B2 ist eine wiederaufladbare Batterie beschrieben, bei der mechanisch gerundete Graphitpartikel in einem magnetischen Feld ausgerichtet werden.

[0007] Durch das Ausrichten der gerundeten Graphitpartikel in einem magnetischen Feld kann die Pfadlänge der Lithium-Ionen zwar leicht verkürzt und dadurch die Lade- und Entladeeigenschaften verbessert werden, wobei dieser verbessernde Effekt durch den Einsatz von blättchenförmigem Graphit noch weiter verstärkt wird. Doch geht, wie vorgenannt, beim Rundungsprozess bis zu 70% des ursprünglichen Materials verloren.

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Applizierung magnetischer Felder, besonders zur kontinuierlichen Applizierung magnetischer Felder auf einen Gegenstand, der insbesondere eine Schicht oder ein, mit einer Schicht beschichteter Gegenstand ist, und weiter insbesondere auf eine Graphitbeschichtung zur Herstellung eines Gegenstands in Form einer negativen Elektrode zu entwickeln.

[0009] Die Aufgabe ist mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0010] Der Gegenstand, der auch lediglich eine Schicht sein kann, kann aus beispielsweise Graphit, einem Binder und einem, durch Trocknung flüchtigen Lösungsmittel bestehen, wobei das Verfahren zumindest eine quasikontinuierliche Applizierung insbesondere während eines Herstellungs- und/oder Bearbeitungsverfahrens von negativen Elektroden für beispielsweise schnell ladende Lithium-Ionen-Batterien ermöglicht und aufgrund der speziellen Magnetfeld-Konfiguration diamagnetische Graphitpartikel ohne Zusatz von magnetischen Nanopartikeln bei wirkenden Flussdichten von weniger als 0.5 T vertikal ausrichten kann.

Kontinuierlich ist hierbei im Sinne von «in einem kontinuierlichen Herstellungsprozess» wie zum Beispiel «Rolle-zu-Rolle-Bearbeitung» und nicht als «ständig» definiert.

[0011] Erfindungsgemäss wird ein magnetisches Feld mittels Halbach-Array direkt auf den Gegenstand, insbesondere eine Graphitbeschichtung bestehend aus Graphitpartikeln, einem Binder und dem bei Trocknung flüchtigen Lösungsmittel mit einer bevorzugt flächigen oder quaderförmigen Ausbildung appliziert, wobei die Graphitbeschichtung relativ zu einem Halbach-Array (Werkzeug) bewegt wird.

[0012] Es besteht eine Nachfrage nach Technologien, welche ein schnelles Laden von elektrochemischen Speichern ermöglicht. Der Stand der Technik offenbart bereits den Vorteil von vertikal ausgerichteten Graphitpartikeln in der negativen Elektrode von Batterieelektroden. Es fehlt jedoch an einfachen Herstellungs- bzw. Bearbeitungsverfahren, die ein kontinuierliches Applizieren magnetischer Felder während des Herstellungs- oder Bearbeitungsverfahrens von Graphitbeschichtungen, die blättchenförmigen Graphit enthalten, ermöglichen.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht das Einwirken von magnetischen Feldern auf Graphitbeschichtungen zur Ausrichtung von darin enthaltenen blättchenförmigen Graphitpartikeln in einer, für die industrielle Fertigung geeigneten Art und Weise.

[0013] Graphit ist diamagnetisch und hat eine diamagnetische Anisotropie. Das führt dazu, dass bei einem rechtwinklig zur (002)-Ebene des Graphits wirkenden magnetischen Feld die diamagnetische Suszeptibilität ca. 40–50 Mal so gross ist wie für den Fall eines rechtwinklig zur (110) Ebene wirkenden Magnetfeldes.

Folglich führt die Energiestabilisierung des Graphits im magnetischen Feld dazu, dass die (002)-Ebene des Graphits sich parallel zum magnetischen Feld ausrichtet. Das Verfahren basiert auf einer Zahl Permanentmagneten welche in einer speziellen Reihenfolge angeordnet sind. Die Permanentmagneten können sowohl planar, als auch zylindrisch angeordnet sein. Die relative Bewegung der Graphitbeschichtung zu der beschriebenen Magnetanordnung führt dazu, dass die diamagnetischen Graphitpartikel einem sich rotierenden Magnetfeld ausgesetzt sind, welches die in der Beschichtung enthaltenden diamagnetischen Graphitpartikel vertikal ausrichtet.

Die anschliessende Immobilisierung der ausgerichteten Graphitpartikel kann beispielsweise durch Trocknung stattfinden. Eine Trocknung, ist dadurch gekennzeichnet ist, dass ein in der Graphitbeschichtung enthaltenes Lösungsmittel die Graphitbeschichtung verlässt, dies führt zur Immobilisierung der vertikal ausgerichteten Graphitpartikel.

Die Trocknung kann sowohl passiv, z.B. aufgrund der Umgebungstemperatur, d.h. nicht unterstützt stattfinden, als auch aktiv, d.h. durch eine gezielte Trocknung mit beispielsweise einem Gebläse.

Ziel des erfindungsgemässen Verfahrens ist eine kontinuierliche Applizierung magnetischer Felder zu ermöglichen, beispielsweise zur Herstellung von negativen Elektroden mit vertikal ausgerichteten Graphitpartikeln durch Beeinflussung der Bestandteile der Graphitbeschichtung.

[0014] Der technische Nutzen liegt in der Möglichkeit, magnetische Felder eines Magnetpakets oder einer magnetischen Rolle auf beispielsweise eine Graphitbeschichtung, bestehend aus diamagnetischen Graphitpartikeln wirken zu lassen. Das Magnetpaket oder die magnetischen Rolle kann als Teil eines kontinuierlichen Herstellungsprozesses die Eigenschaften, beispielsweise einer Graphitbeschichtung bei der Herstellung von Elektroden verändern, zum Beispiel für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien.

[0015] Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den abhängigen Patentansprüchen offenbart.

[0016] Die Erfindung wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel anhand einer Zeichnung näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen die

Fig. 1: ein Halbach-Array mit starren, planaren Permanentmagneten; (010),

Fig. 2: ein Halbach-Array, das als rotierbarer Rollenkern ausgebildet ist;

Fig. 3: eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Graphitbeschichtung im Querschnitt;

Fig. 4: ein Histogramm zur Orientierung von Graphitpartikeln;

Fig. 5: eine weitere Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Graphitbeschichtung

Fig. 6: ein weiteres Histogramm zur Orientierung von Graphitpartikeln.

[0017] 97 g blättchenförmiger Graphit wird mit 25 g einer Carboxymethylcellulose (CMC) Lösung (2 wt%) und 41 g de-ionisiertem Wasser für 1 h geknetet und anschliessend mit weiteren 25 g der CMC-Lösung (2 wt%) und 30 g de-ionisiertem Wasser unter Rühren verdünnt.

Zu dieser Mischung wird anschliessend 5 g eines SBR-Latex (40 wt%) zugeführt und für 2 min gerührt.

[0018] Die erhaltene Graphitpaste wird danach mit einer Rakel auf einen Gegenstand 011, eine Kupferfolie (Dicke der Kupferfolie 15 µm) aufgetragen, die zuvor zwischen zwei, nicht dargestellten Gummiwalzen kreisförmig eingespannt wurde.

[0019] Anschliessend werden die beiden Gummiwalzen mittels eines elektrischen Motors zur Rotation gebracht, so dass sich die Kupferfolie mit der sich darauf befindenden Beschichtung im Beispiel mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min

im Kreis bewegt. Daraufhin wird ein Magneteinschub in Form eines starren, planaren Magneteinschubs 010 (Fig. 1), bestehend aus Halbach-Arrays, unter die sich bewegende Kupferfolie gelegt.

[0020] Die planaren Halbach-Arrays mit Permanentmagneten 010 wirken auf den bewegten Gegenstand 011.

[0021] Die Kupferfolie mit der Beschichtung 011 wird am Magneteinschub vorbei bewegt, resp. es erfolgt eine Relativbewegung zwischen Magneteinschub und Kupferfolie. Der Abstand zur Kupferfolie beträgt im Beispiel 3 mm und die mit einem Gaussmeter ermittelte, wirkende Flussdichte beträgt 0.35 T. Die wirkende Flussdichte entspricht der tatsächlich gemessenen Flussdichte am Ort der Graphitbeschichtung.

Nach 3 min wird auf die sich samt flüssiger Graphitbeschichtung bewegende Kupferfolie mit Heizpistolen Warmluft geblasen und auf diese Weise die Graphitbeschichtung zur Trocknung gebracht. Das Lösungsmittel wird dabei entfernt und die vertikal ausgerichteten Graphitpartikel immobilisiert.

Wesentlich ist eine Applizierung des Magnetfelds vor der Einleitung (und während) der aktiven Trocknungsphase.

[0022] Ein für die Graphitpartikel rotierendes Magnetfeld, kann alternativ auch dadurch zustande kommen, dass sich die Graphitpartikel eines Gegenstands 022 relativ zu einem rotierbaren, Halbach-Array 021 auf einem Rollkern 020 bewegen, wie es in der Fig. 2 dargestellt ist. Hierbei ist ein Halbach-Array als rotierbarer Rollkern ausgebildet (021), der sich um ein fixiertes Zentrum (020) bewegen kann und an dem ein zu beschichtender Gegenstand (022) vorbei bewegt wird.

[0023] Die Fig.3 zeigt eine Rasterelektrodenmikroskopaufnahme eines Querschnitts einer Graphitbeschichtung mit blättchenförmigem Graphit, die ohne Einwirkung eines Magnetfelds erhalten wurde. Die blättchenförmigen Graphitpartikel liegen parallel zur unterliegenden Stromaufnehmerfolie.

In der Fig. 4 ist ein Histogramm der Orientierung der Graphitpartikel in einer Graphitbeschichtung dargestellt, die ohne Einwirkung eines Magnetfelds erhalten wurde.

Die Fig. 6 zeigt ein Histogramm der Orientierung der Graphitpartikel in einer Graphitbeschichtung, die durch das im Beispiel beschriebene Verfahren in einem magnetischen Feld erhalten wurde.

Die blättchenförmigen Graphitpartikel liegen mehrheitlich vertikal (im 90° Winkel) zur unterliegenden Stromaufnehmerfolie.

Eine Rasterelektrodenmikroskop-Analyse eines Querschnitts der durch die im Beispiel erhaltene Graphitbeschichtung zeigt die vertikale Ausrichtung der blättchenförmigen Graphitpartikel (Fig. 5). Fig. 5 zeigt dabei eine Rasterelektrodenmikroskopaufnahme eines Querschnitts einer ausgerichteten Graphitbeschichtung mit blättchenförmigem Graphit, die durch das im Beispiel beschriebene Verfahren in einem magnetischen Feld erhalten wurde.

Die blättchenförmigen Graphitpartikel liegen mehrheitlich vertikal (im 90° Winkel) zur unterliegenden Stromaufnehmerfolie.

[0024] Die Analyse der Beschichtung mittels eines Röntgenbeugungsgeräts (Riagaku SmartLab) zeigt eine signifikant erhöhte Menge an Graphitpartikel, deren (110)-Ebene vertikal, d.h. 90°, zur Kupferfolie ausgerichtet sind, im Vergleich zu einer Graphitbeschichtung, die keinem rotierenden magnetischen Feld ausgesetzt ist (Fig. 3 und Fig. 4).

[0025] Die erfindungsgemäss erhaltene Graphitbeschichtung mit den darin enthaltenden vertikal ausgerichteten blättchenförmigen Partikeln wird anschliessend auf eine Porosität von 30% kalandriert.

Eine weitere, nachfolgende Analyse der komprimierten Graphitbeschichtung mittels eines Röntgenbeugungsgeräts (Riagaku SmartLab) ergab eine weiterhin signifikant erhöhte Intensität für Graphitpartikel, deren (110)-Ebene vertikal zur Kupferfolie ausgerichtet ist.

Begriffsliste

[0026]

- 010 Halbach-Array mit Permanentmagneten
- 011 bewegter Gegenstand auf den das Magnetfeld wirkt
- 020 fixiertes Zentrum, um das sich ein rotierbaren Rollkern bewegt
- 021 Rotierbares Halbach-Array mit Permanentmagneten
- 022 bewegter Gegenstand auf den das Magnetfeld wirkt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Applizierung, insbesondere zur kontinuierlichen Applizierung, magnetischer Felder auf einen Gegenstand, der insbesondere eine Schicht oder ein, mit einer Schicht beschichteter Gegenstand ist, insbesondere während einer Herstellung und/oder Bearbeitung des Gegenstands (011, 022), wobei Permanentmagnete in Anordnung eines Halbach-Arrays(010, 021) zur Applizierung magnetischer Felder verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand (011, 022) zur Applizierung von mindestens einem magnetischen Feldrelativ zu den Magneten bewegt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht oder Beschichtung Partikel, insbesondere magnetisch beeinflussbare Partikel, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht oder Beschichtung Kohlenstoff, insbesondere kristallinen Kohlenstoff, bevorzugt Graphit, und besonders bevorzugt Graphitpartikel enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand einem rotierenden magnetischen Feld, insbesondere einem zeitlich und/oder örtlich rotierendem magnetischen Feld, ausgesetzt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die auf den Gegenstand wirkende Flussdichte des Magnetfeldes kleiner als 0.5 T ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die auf den Gegenstand wirkende Flussdichte des Magnetfeldes kleiner als 0.45 T ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beweglichkeit der Partikel, insbesondere Graphitpartikel, der Beschichtung während und/oder nach dem Applizieren des Magnetfeldes aktiv verändert, insbesondere vermindert, wird, insbesondere durch Verflüchtigung eines Bestandteils der Beschichtung, insbesondere durch Trocknung der Beschichtung.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Applizieren des Magnetfelds vor und/oder während einer aktiven Trocknung der Beschichtung erfolgt.
9. Einrichtung zur Applizierung, insbesondere zur kontinuierlichen Applizierung, magnetischer Felder auf einen Gegenstand, der insbesondere eine Schicht oder ein, mit einer Schicht beschichteter Gegenstand ist, insbesondere während einer Herstellung und/oder Bearbeitung des Gegenstands (011, 022), wobei Permanentmagnete in Anordnung eines Halbach-Arrays (010, 021) zur Applizierung der magnetischer Felder verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand (011, 022) relativ zu dem Halbach-Array (010, 021) bewegbar ist.
10. Einrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand (011, 022) aufgrund der relativen Bewegung zum Magnetfeldeines magnetischen Rollkerns (021) oder eines Magnetpakets (010) eines rotierenden Magnetfelds, insbesondere einem zeitlich und/oder örtlich rotierendem Magnetfeld, ausgesetzt ist.
11. Einrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Halbach-Array in Form eines rotierbaren magnetischen Rollkerns (021) oder eines planaren Magnetpakets (020) aufweist.
12. Gegenstand, insbesondere eine Elektrode, und insbesondere eine mit Partikeln beschichtete Elektrode, bevorzugt eine mit Graphitpartikeln beschichtete negative Elektrode, dadurch gekennzeichnet, dass er nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.
13. Gegenstand nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass auf ihn mindestens ein magnetisches Feld appliziert ist und dass der Gegenstand eine negative Elektrode ist.

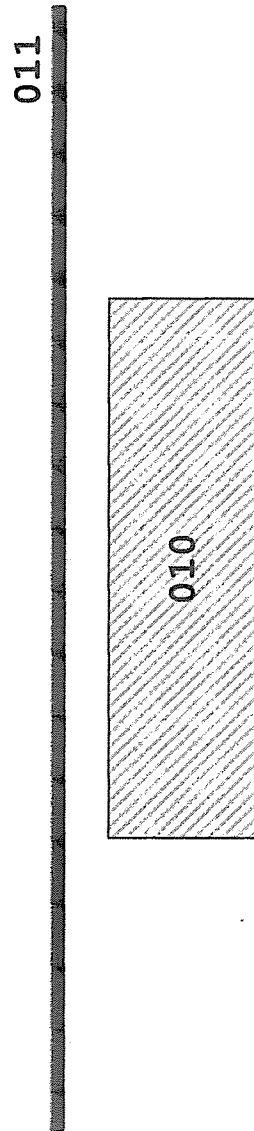


Fig. 1

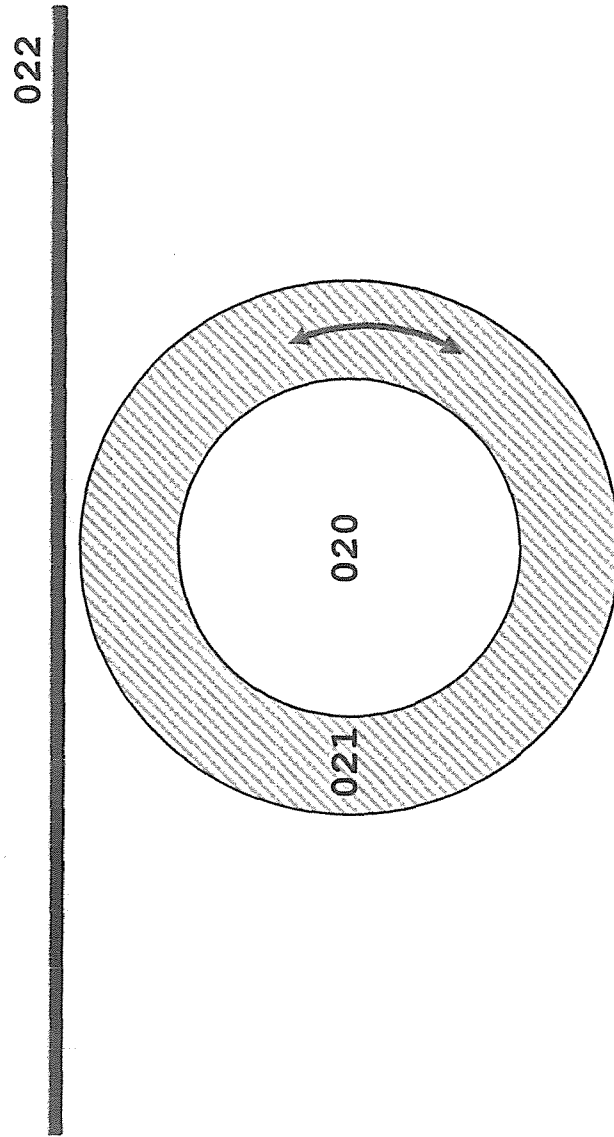


Fig. 2

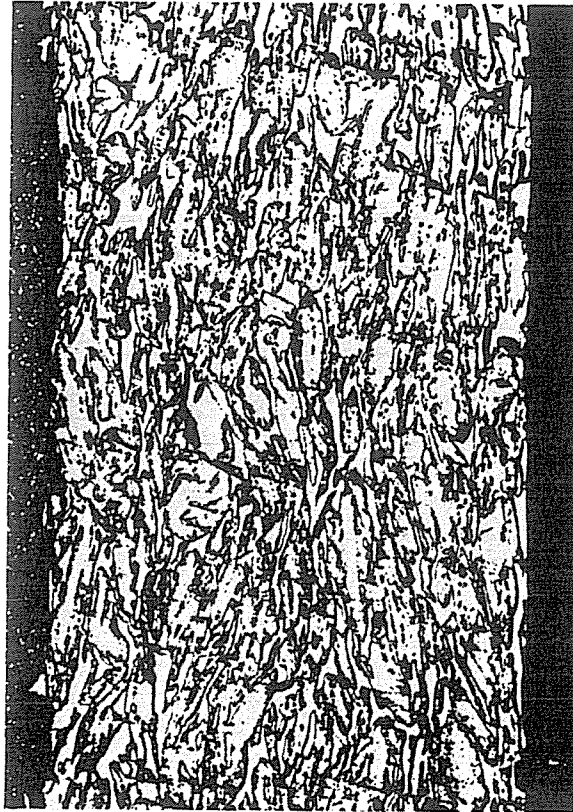


Fig. 3

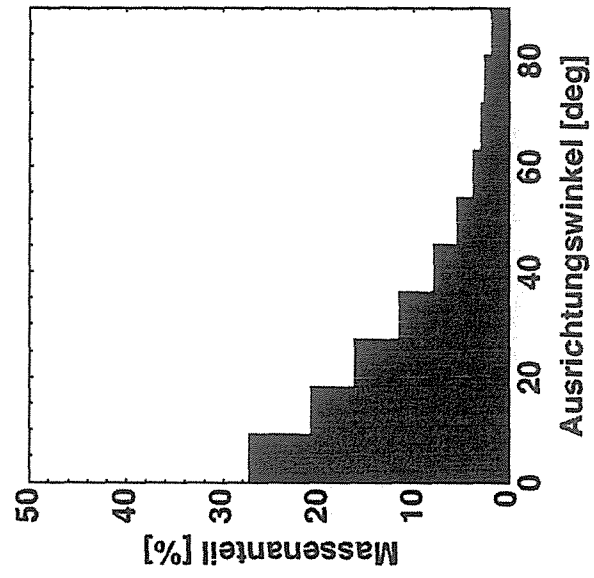


Fig. 4

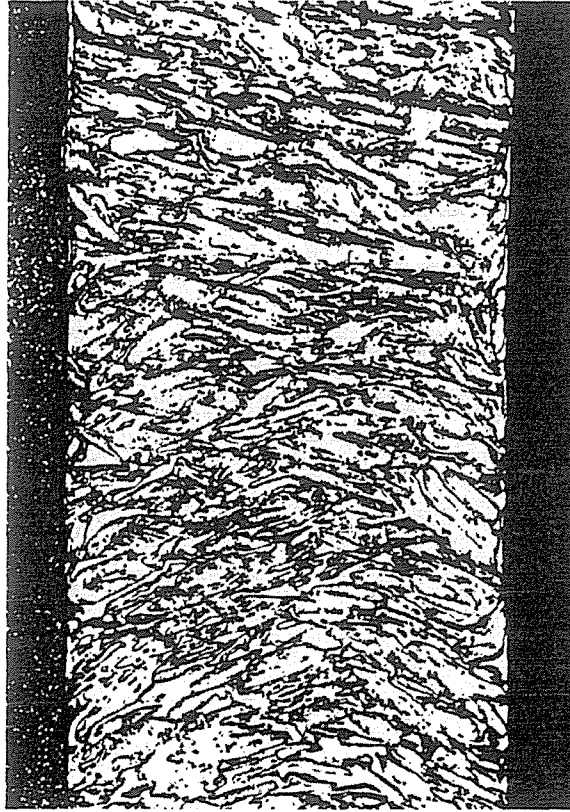


Fig. 5

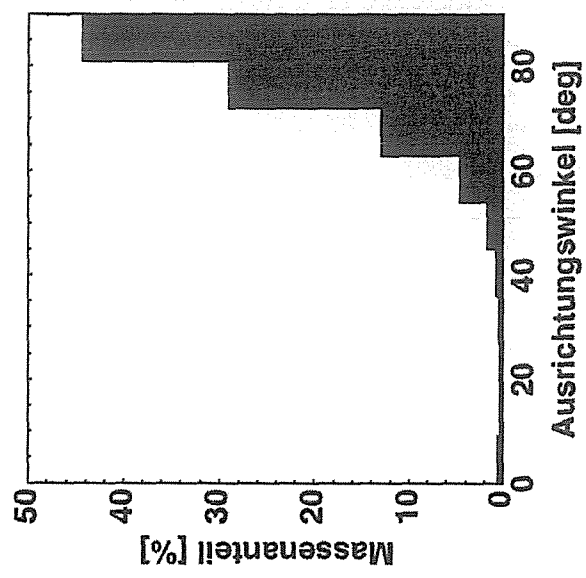


Fig. 6