



(10) **DE 10 2005 011 908 B4** 2013.02.14

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 011 908.5**

(22) Anmeldetag: **11.01.2005**

(43) Offenlegungstag: **20.07.2006**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.02.2013**

(51) Int Cl.: **H01M 10/052 (2010.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Dilo Trading AG, Zug, CH

(74) Vertreter:

Tiedtke und Kollegen, 80336, München, DE

(72) Erfinder:

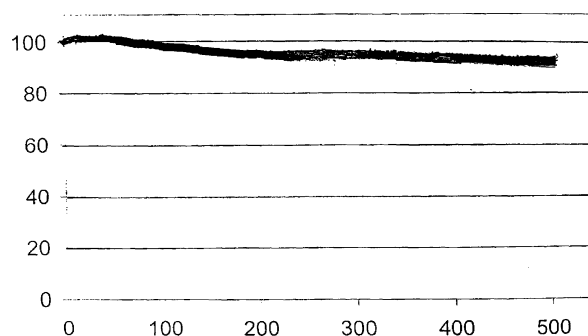
**Naarmann, Herbert, Dipl.-Chem, Dr., 67227,
Frankenthal, DE; Kruger, Franz-Josef, Dipl.-Chem,
Dr., 65817, Eppstein, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	34 06 472	A1
DE	101 08 331	A1
DE	197 13 072	A1

(54) Bezeichnung: **Anode für eine Lithium-Polymer-Batterie und Verfahren zur Herstellung einer Anode**

(57) Hauptanspruch: Anode für eine Lithium-Polymer-Batterie, umfassend einen Li-interkalierbaren Kohlenstoff, mikroverkapselte Alkalisolvate und/oder -Komplexe, einen Polymerbinder, ein Leitsalz und ein aprotisches Lösungsmittel, wobei die Alkalisolvate und/oder -Komplexe aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Alkali-Kronenetherkomplexen, Alkali-Kryptanden, Alkali-Carbanionen, Alkali-Naphthalin, Polyphenylennatrium und Alkali-Methylstyrol-Komplexen besteht.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Anoden für Lithium-Polymer-Batterien, in denen Alkalisolvate und/oder -Komplexe verwendet werden. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf derartige Anoden mit verbesserten Eigenschaften, vor allem in Hinblick auf Stabilität, Cyclenfestigkeit sowie reduziertem inneren Widerstand. Ferner bezieht sie sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung derartiger Anoden.

[0002] Übergangsmetalloxid-Elektroden z. B. auf Basis von Co, Mn, V, Ti sind bereits bekannt und in der Literatur beschrieben: Handbook of Battery Materials, ed. by I. O. Besenhard p. 293–336 (1999) Verlag Chemie, Weinheim (Lit. 1) und Journal of Power Sources 97–98 (2001), Lithiated cobaltes for Li-ion-batteries p. 290–293, electrophoretic fabrication of LiCoO_2 , p. 294–297, Modified cathodes, p. 298–312; improved cathode for Li-ion-batteries (Y doped), p. 313–315; role of nickel content, p. 316–320, nonstoichiometric LiCoO_2 , p. 287–289 u. ä. (Lit. 2).

[0003] Die üblichen Elektroden für Lithium-Polymer-Batterien enthalten z. B. entspr. DE 10020031 A1 (Lit. 3):

Kathode		und entspr. für die Anode
65 Ma%	Li-interkaliertes Metalloxid (Mn, Co o. ä.)	53 Ma% Graphit
6,5 Ma%	Leitruß	-
4 Ma%	Kynar 2801® (Polymerbinder)	6,5 Ma% Kynar
6 Ma%	Plex 6770® (Polymerbinder)	10 Ma% Plex 6770
1,5 Ma%	LiClO_4 (Leitsalz)	2,5 Ma% LiClO_4
8,5 Ma%	EC (Ethylencarbonat-Lösungsmittel)	14 Ma% EC
8,5 Ma%	γ -BL (γ -Butyrolacton-Lösungsmittel)	14 Ma% γ -BL

Dabei bedeutet Ma Masseanteile.

[0004] Die Lit. 3 enthält keine Hinweise auf das Langzeitverhalten der dort beschriebenen Zellen, die für 24 Zyklen mitgeteilten Daten (der beiden Batterietypen) geben keinerlei Rückschlüsse auf ein notwendiges Langzeitverhalten für kommerzielle Produkte.

[0005] Die im Stand der Technik bekannten Elektroden für Lithium-Polymer-Batterien sind verbesserbar, da sie eine ungenügende elektrische Leitfähigkeit, relativ hohen elektrischen Widerstand, verringerte elektrische Stabilität sowie geringe Entladekapazität und erhöhtes Fading (im Langzeittest) zeigen.

[0006] DE 3406472 A1 schlägt die Verwendung von Alkalisolvaten bzw. Alkalikomplexen in einem Elektrolyt einer Primärzelle vor.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, verbesserte Anoden für Lithium-Polymer-Batterien herzustellen, die ein verbessertes Leistungsspektrum zeigen. Diese Aufgabe wird mit der gemäß Patentanspruch 1 definierten Anode sowie mit dem in den Patentanspruch 8 definierten Verfahren zu deren Herstellung gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den Unteransprüchen.

[0008] Im Folgenden werden die bevorzugten Ausführungsformen, Vorteile und Verbesserungen, die durch die Erfindung erzielt werden, detailliert beschrieben. Der Anode werden die erfindungsgemäßen Alkalisolvate und/oder -Komplexe mikroverkapselt als Mischungsbestandteile zugesetzt.

[0009] Diese erfindungsgemäße Maßnahme ist neu und in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft. Das Herstellen von Mikrokapseln wird in der Lit. 4 beschrieben:

H. G. Elias, Makromoleküle Bd. 2, Seite 255, 700, 709 [1992] Hüthig u. Wepf Verlag, Basel, und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. 16, p. 575/87 [1990], Verlag VCH, Weinheim und DE 101 51 830 vom 30. April 2003.

[0010] Die elektrische Leitfähigkeit wird verbessert.

[0011] Die Benetzung des Anodenmaterials mit dem Leitsalz und Elektrolyten sowie mit dem (oder den) Lösungsmittel(n) wird deutlich erhöht, das führt zur Ausbildung von elektrischen Leiterbahnen und Verminderung des Widerstandes. Der Zusatz der erfindungsgemäßen Additive zum Li-interkaliertem Graphit und dem Li-Schwermetalloxid zeigt einen überraschenden synergistischen Effekt besonders im Hinblick auf elektrische Stabilität und reduzierte Versagensmechanismen.

[0012] Dieser synergistische Effekt ist um so vorteilhafter, da diese Komponenten auch durch Nebenreaktion entstehende und störende Säure abfangen und parallel die Leitfähigkeit erhöhen. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht nun darin, die erfindungsgemäßen Additive in Kombination mit dem Li-interkalierbaren Kohlenstoff, der ausgewählt ist aus synthetischen, natürlichen oder modifizierten Graphiten sowie deren Gemischen, einzusetzen (Lit. 5 beschreibt die erfindungsgemäßen Zusätze der Alkalisolvate und/oder -Komplexe: Advanced Organic Chemistry, I. March – Wiley N. Y. 1985 Naked anions, p. 322, crownether p. 77–79, cryptants 78, carbonions 141, 151–162, sowie Houben Weyl, Makromolekulare Stoffe Bd. E20/1, 1987, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, anion. Initiatoren S. 116). Es kann eine spezielle Misch- und Auftragungstechnik als Ableiterbeschichtung für Batterie-Kathoden verwendet werden. Hierbei beträgt der Anteil der Schwermetalloxide oder deren Gemische vorzugsweise 75–92 Masse%, der Zusatz der erfindungsgemäßen Additive beträgt vorzugsweise 1,5–10 Masse%, der Polymerbinderanteil vorzugsweise 3–10 Masse%, die Leitsalzmenge vorzugsweise 0,5–10 Masse%, die Lösungsmittelmenge aprotischer Lösungsmittel vorzugsweise 10–20 Masse% und die Menge an optionalen Zusatzmitteln vorzugsweise 0,1–10 Masse%.

Anodenbestandteile:

1. Li-interkalierbare Kohlenstoffe: vorzugsweise synthetische natürliche oder modifizierte Graphite allein oder in Kombination.
2. Alkalisolvate und/oder -Komplexe, sowie anionische Initiatoren, insbesondere Pyrrol, Thiophen, Anilin, die mikroverkapselt zugemischt werden.
3. Polymerbinder: in Frage kommen insbesondere Polymere auf Basis von Polyolefinen, Polyisobuten, Polystyrol, Polybutadien, Polyisopren, Copolymere von Styrol mit Butadien und/oder Isopren als statistische Copolymere oder anionisch hergestellte Blockpolymere; ferner Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Polyether mit verkappten Endgruppen z. B. mit CH_3 - und/oder $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH}_3)\text{CO}$ -, ferner Fluorelastomere z. B. Copolymere, die im Gemisch mit den oben angegebenen Polymeren verwendet werden können, wobei der Anteil der FluorelastomerCopolymeren im Polymergemisch bevorzugt 10–90 Masse-% beträgt, ferner Fluorelastomer-Terpolymere, die für sich allein oder auch im Gemisch mit den oben angeführten Polymeren eingesetzt werden können. Die Terpolymere sind insbesondere Polymere aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Fluoralkoxy-Monomeren und/oder Vinylidenfluorid.
4. Als Leitsalze kommen insbesondere in Frage: Li-Organylborate z. B. Li-Oxalatoborat, LiPF_5 , Li-Triflate (Li-Trifluormethansulfonat), Li-Trifluormethylsulfonylimide u. ä. entsprechend der Lit. 1 p. 462–463.
5. Aprotische Lösungsmittel sind vorzugsweise Alkylcarbonate u. ä. entsprechend der Lit. 1, p. 459–461, ferner Glykolether, sowie niedermolekulare Fluorether sowie Mono- und Di-Methacrylate mit perfluorierten Alkylresten mit C2-C20, vorzugsweise C3-C15, oder N-Methylpyrrolidon (NMP).
6. Zusätze, die optional eingesetzt werden können, sind indifferente Hilfsstoffe, die der Verbesserung der Elektrodenmassen dienen und Strukturporosität sowie Abfangreaktion z. B. von Säuren und Störkomponenten bewirken. Bevorzugte Hilfsstoffe sind ausgewählt aus MgO , Al_2O_3 , SiO_2 aber auch Li-Borat, Silikate, Zement. Sie können allein oder in Kombination vorliegen.

[0013] Alle Einsatzstoffe werden vor ihrer Verwendung entgast bei Temperaturen z. B. von 20°C bis 250°C und unter Drücken von z. B. 101325 Pa bis 0,01 Pa (760 Torr bis 10^{-4} Torr), vorzugsweise bei Raumtemperatur bis 110°C und Drücken von 13,33 Pa bis 1,33 Pa (0,1 bis 0,01 Torr (10^{-1} bis 10^{-2})).

Verfahrensvariante (a)

[0014] Die Verarbeitung der Anodenbestandteile (1. bis 6.) erfolgt zweckmäßigerweise durch Vermischen der Li-interkalierbaren Kohlenstoffe (1.) mit den mikroverkapselten Zusätzen (2.) unter Zusatz der indifferenten Hilfsstoffe (6.) und gegebenenfalls der Leitsalze (4.), vorzugsweise der Li-Organylborate. Nach dem Vermischen der oben aufgeführten Komponenten z. B. in einem Voith-Mischer Ultraschallbad o. ä. unter Schutzgas bei Temperaturen von z. B. –20 bis 100°C, vorzugsweise bei R. T. bis 50°C, wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform (a) das Leitsalz (4.), sofern es nicht schon zugegeben wurde, mit dem Lösungsmittel (5.) zugefügt und kann als Dispersion z. B. 30–60 Minuten unter den oben angegebenen Bedingungen vermischt und dann z. B. einem COLLIN®-Extruder zugeführt werden, der vorzugsweise parallel mit dem Polymerbinder (3.) gespeist wird und der Temperaturen von z. B. 75–120°C die Anodenmasse extrudiert, die dann auf einen

Ableiter (z. B. geprimerte Folie) laminiert wird. Die Extrusion kann beispielsweise über eine Breitschlitzdüse zu einer 100–150 mm breiten und ca. 10–60 µm starken Folie führen. Sie ist hierauf jedoch nicht beschränkt.

[0015] Das Weiterverarbeiten zu einem Verbundsystem bevorzugt mit zwischengelagertem Separator und der Anode sowie dem anschließendem Wickeln oder Schichten, Einhausen und Polen zur fertigen Batterie kann auf allgemein bekannte Weise durchgeführt werden.

Verfahrensvariante (b)

[0016] Eine Verfahrensvariante (b) besteht darin, den Polymerbinder (3.) nach dem vorstehenden Mischschritt zum Schluss zu dem Mahlgut aus (1.), (2.), (4.), (5.), (6.) zuzugeben bei Temperaturen von z. B. R. T. bis ca. 100°C einzuarbeiten. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht dabei aus dem Mischen, wonach das Gemisch aus (1.)–(6.) ggfs. über einen Einfüllstutzen – evtl. nach vorheriger Granulierung – eingesetzt und im Extruder (z. B. COLLIN®-2-Wellen-Extruder) zu der oben genannten Folie extrudiert werden kann. Bei diesen und den folgenden Verfahrensvarianten bestimmt die Auswahl der Leitsalze und der aprotischen Lösungsmittel und die angepassten Reaktions-(Verarbeitungs-)Bedingungen die Verarbeitungstemperatur.

Verfahrensvariante (c)

[0017] Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante (c) können die Li-interkalierbaren Kohlenstoffe (1.) mit den erfindungsgemäßen Zusätzen gegebenenfalls mit den Hilfsstoffen (6.) z. B. MgO und/oder Silikaten versetzt und mit dem Polymerbinder (3.)angepastet und vermischt und im Extruder – wie z. B. bei (a) – extrudiert, und auf einen geprimerten Al-Ableiter laminiert werden. Vor dem Weiterverarbeiten zum Verbundsystem aus Kathode (Kathodenmasse + Ableiter), (ggfs. Separator), Anode (Anodenmasse + Ableiter) kann den Elektroden (nach (c)) die erforderliche Menge an Elektrolyt (Leitsalz + aprotischen Lösungsmittel) zugefügt werden. Wird Li-Organylborat (z. B. Li-Oxalatoborat) verwendet, so kann dieses relativ temperaturstabile Leitsalze (4) auch direkt mit (1.), (2.), (6.) und (4.) vermischt werden. Beim Herstellen des Verbundsystems kann dann die Zugabe des Leitsalzes (4.) entfallen, so dass dann lediglich aprotisches Lösungsmittel zugesetzt werden muss.

Verfahrensvariante (d)

[0018] Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante (d) wird allgemein gemäß Verfahren (a) gearbeitet, jedoch als Polymerbinder (3.) ein niedermolekulares Polybutadienöl verwendet und die Hälfte des Lösungsmittels (5.) kann ein Methacrylat mit einem perfluorierten Butylrest oder Pentylrest sein, der Rest von (5.) kann aus einem 1:1 Gemisch aus Ethylen-, Propylencarbonat bestehen. Die Verarbeitung kann über einen Extruder erfolgen, bei dem das Gemisch von (1.)–(6.) z. B. über einen Einfüllstutzen eindosiert wird und z. B. aus einer Breitschlitzdüse bei vorzugsweise 75–80°C eine zähe Paste abgezogen und auf den Al-Ableiter (geprimert) aufgetragen werden kann.

Verfahrensvariante (e)

[0019] Gemäß einer Verfahrensvariante (e) kann nach dem Beschichtungsprinzip wie bei (a) oder (c) gearbeitet werden, wobei Li-interkalierbarer Kohlenstoff (z. B. Graphit SGBL®)(1.) und die erfindungsgemäßen Zusätze in Gegenwart von Leitsalz (4.) (z. B. Li-Oxalatoborat) und Hilfsstoff (6.) (z. B. MgO) vermischt werden können, dann unter intensivem Rühren mit N-Methylpyrrolidon (NMP) eine feinteilige fließfähige Dispersion erzeugt wird, die in einem Folgeschritt auf eine geprimerte Folie aufgetragen und (z. B. parallel) nach einem kontinuierlichem Trocknungsprozess zu einer dünnen flexiblen Kathodenschicht vorteilhaft in einer Stärke von 24–30 µm verarbeitet werden kann. Beim Herstellen des Verbundsystems wird der nach (e) hergestellten Anode noch aprotisches Lösungsmittel zugefügt. Wurde kein Leitsalz (4.) verwendet, so ist auch mit den aprotischen Lösungsmitteln (5.) noch das erforderliche Leitsalz zuzufügen. Der oben angesprochene Trocknungsprozess zum Abziehen des Lösungsmittels NMP kann so gestaltet werden, dass parallel zum Trocknen, die Polymerisation des Methacrylates allein bzw. die Copolymerisation mit dem Polybutadienöl erfolgt.

Verfahrensvariante (f)

[0020] Gemäß einer Verfahrensvariante (f) kann analog zu (e) gearbeitet werden, lediglich wird als Polymerbinder (3.) eine wässrige Dispersion z. B. von Dyneon THV® einem Terpolymeren aus VDF, HFP und einem Perfluoralkoxy-Derivat oder TTF (Tetrafluorethen) verwendet. Das Mischen erfolgt in der beschriebenen Reihenfolge, jedoch kann die Verwendung von NMP unterbleiben. Die erfindungsgemäße Dispersion aus (1.), (2.), (3.), (4.) z. B. Li-Oxalatoborat kann zweckmäßigerweise mit einem Rakel auf eine geprimerte Al-Folie

aufgetragen und dann z. B. in einem Trockenkanal getrocknet werden. Die Dicke der Schicht beträgt hierbei bevorzugt 25–28 μm . Zur Herstellung eines batterietauglichen Verbundsystems wird der nach (f) hergestellten Kathodenbeschichtung noch aprotisches Lösungsmittel (5.) und gegebenenfalls noch Leitsalz (4.) oder Hilfsstoffe (6.) zugefügt. Einzelheiten im Hinblick auf Zusammensetzung und Präparation werden bei den Beispielen nicht einschränkend illustriert.

Verfahrensvariante (g)

[0021] Verfahrensvariante (g) wird entsprechend dem Verfahren (e) gearbeitet, so besteht die Möglichkeit auf die fertige Anode, d. h. nach dem Beschichten des geprimerten Ableiters mit der Anodenmasse – die in diesem Fall noch keine erfindungsgemäßen Zusätze auf Basis von Alkalisolraten und/oder – Komplexen und/oder anion. Initiatoren enthält – auf die fertige Anode für sich d. h. unverdünnt (g_1) oder in aprotischen Lösungsmitteln oder deren Gemisch (g_2) die erfindungsgemäßen Zusätze (z. B. als 0,1 bis 30%ige Lösungen) aufzutragen.

[0022] Ebenso können die erfindungsgemäßen Zusätze fertigen Elektrolyten z. B. Selectipur® LP 30, 50, 71) zugesetzt werden (g_3), diese mit dem Zusatz modifizierten Elektrolyte werden dann zur Benetzung der Anodenoberfläche verwendet.

[0023] Nach diesen Schritten (g_1 , g_2 oder g_3) erfolgt der weitere Zusammenbau der Batterie durch Einfügen des Separators als isolierende Zwischenschicht und dem Abdecken mit der Gegenelektrode – der Kathode – und dem anschließenden Weiterbau – Wickeln – Einhausen – Polen u. s. w. zur fertigen Batteriezelle.

[0024] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Anoden und Batterieverbundsysteme sind gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbessert.

[0025] Es werden nämlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu Lit. 3 vorzugsweise andere Leitsalze als LiClO_4 , andere aprotische Lösungsmittel als γ -BL (γ -Butyrolacton) und andere Polymerbinde als PLEX (Polymethylmethacrylat) u. a. verwendet. Werden Zellen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, die denen des Beispiel 2 bzw. 2 der Lit. 3 entsprechend dimensioniert sind, so werden Nominalkapazitäten deutlich $> 15 \text{ Ah}$ und $> 30 \text{ Ah}$ erhalten.

BEISPIEL 1

Herstellen der erfindungsgemäßen Anodenmasse

[0026] In einem Vakuummischtrockner werden 40 Ma% Graphit (MCMB®) und 51 Ma% SGB-L® mit 8 Ma% Dyneon THV 200® (Fluorelastomer-Terpolymer) bei Raumtemperatur 60 Minuten entgast und vermischt, anschließend 2 Ma% Natrium (mikroverkapselt) und 20 Ma% Cyclohexanon zugefügt, erneut 30 Minuten unter Schutzgas (Argon) vermischt und die Masse in einen Doppelwellenextruder (COLLIN®) gefahren und bei 80°C über eine Breitschlitzdüse auf eine Cu-Folie (10–11 μm stark) aufgetragen und anschließend in einem IR-Trockenofen (unter Schutzgas N_2) bei einer Massetemperatur von 140–180°C entgast. Die Bandgeschwindigkeit beträgt 1 m/min, die Trockenzone ist 3 m lang. Das Abgas wird kondensiert, destilliert und recycelt.

[0027] Vor dem Auftragen und Laminieren des Separators wird dieser mit einer Leitsalzlösung (Selectipur® LP 30) der 10 Ma% Styrol zugesetzt war, getränkt.

BEISPIEL 1A

Herstellung der Kathodenmasse

[0028] 65 Ma% Li-Cobaltoxid, 1,5 Ma% Li-Oxalatoborat werden unter Ar-Schutzgas in einer Kugelmühle bei R. T. 100 Minuten innig vermahlen, anschließend wird das Mahlgut bei 100°C und 10^{-2} Torr 60 Minuten entgast und dann erneut unter Schutzgas, nach Zugabe von 16 Ma% MgO und 5 Ma% Ethylencarbonat, (30–50°C, 60 Minuten) vermischt. Anschließend werden 9 Ma% Dyneon THV 200® (Fluorelastomer-Terpolymer) und 7,5 Ma% Propylencarbonat zugefügt und 60 Minuten bei 80–100°C in einem Mischer bei ca. 40–50 U/min intensiv durchgemischt, die Masse wurde bei R. T. granuliert und erneut bei R. T. und 10^{-2} Torr, 60 Minuten entgast.

BEISPIEL 2

Herstellung der Anodenmasse mit mikroverkapseltem Naphthalin,

[0029] Das Herstellen erfolgt analog dem Beispiel 1; mikroverkapseltes Naphthalin wird in einer Menge von 2 Ma% zugefügt, statt Cyclohexanon werden 10 Ma% Ethylencarbonat sowie 5 Ma% α -Methylstyrol verwendet, die Masse wird wie oben beschrieben, verarbeitet; nicht aber ausgeheizt und getrocknet.

[0030] Zur Batteriefertigung wird die beschriebene Anode, d. h. Cu-Ableiterfolie + extrudierte Beschichtung mit einem Separator und der entsprechenden Gegenelektrode (Kathode) kombiniert.

BEISPIEL 3

Extrusion und Beschichtung der Kathodenmasse, Herstellen der Kathode:

[0031] Die nach Beispiel 1a hergestellte Kathodenmasse wurde als Granulat in einen Zweiwellen-(COLLIN®-Extruder mit Knetscheibe eingespeist und bei 110–120°C extrudiert, Verweilzeit ca. 5–7 Min., die Masse wurde über eine Breitschlitzdüse als 150 mm breite und ca. 30–35 μ m dicke Schicht ausgetragen und auf eine Al-Folie (mit Leitruf, 30 Gew.-% und Dyneon® THV D geprimert) aufgetragen und bei ca. 50–65°C zu einer 28–30 μ m dicken Schicht laminiert, so dass eine erfindungsgemäße Kathode erhalten wurde.

BEISPIEL 4

Herstellen eines Batterieverbundsystems und Bau einer Wickelzelle:

[0032] Die nach Beispiel 3 hergestellte Kathode wurde mit einem Separator Celgard®, getränkt mit 0,5 M Li-Oxalatoboratlösung in Dimethylcarbonat – und einer Anode (analog hergestellt zu der Kathode, jedoch ohne Schwermetalloxide und mit MCMB (MesoCarbonMicroBeds) als aktive Anodenmasse) versehen und auf einer Wickelmaschine gewickelt, 7,2 cm. Die Ableiterfolien wurden durch Plasma-Spitzen kontaktiert, gepolt und das System in einen Stahlzylinder eingehaust.

BEISPIEL 5

[0033] wie Beispiel 4 aber statt der dort erwähnten Anode wird im Beispiel 5 die Anode des Beispiels 2 eingesetzt.

BEISPIEL 6

Beladen, Formieren, Zell-Test:

[0034] Die entsprechend Beispiel 4 bzw. 5 hergestellten Wickelzellen wurden formiert und beladen und zwar in einem 3-Stufenprozess mit einem Strom von 0,15 mA/m² galvanostatisch bei 1,5 V, 2,8 V, 4,2 V und dann potentiostatisch bei 4,2 V. Ladeprogramm und Geräte stammen von der Firma Digatron Aachen. Die Entladung erfolgte ebenfalls mit einem Strom von 0,15 mA/m² bis zu einer Entladespannung von 2,8 V. Die Entladekapazität beträgt ca. 37,5 Ah, nach 150 Zyklen wurde ein Fading < 2,5% festgestellt. Zwischen den verwendeten Anoden (1) und (2) wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 7

[0035] wurde ohne den erfindungsgemäßen Zusatz gearbeitet, so erreichte die Zelle unter sonst gleichen Bedingungen nur eine Entladekapazität von 25 Ah, das Fading nach 20 Zyklen war > 2,5%.

BEISPIEL 8

Herstellen einer Anodenmasse

[0036] Entsprechend Beispiel 8 wurde eine Mischung aus MCMB® und SGBL® hergestellt, bei 100°C entgast und diese Mischung bei 20–22°C mit 20 Ma% N-M-P (N-Methylpyrrolidon) sowie einer Mischung aus 2 Ma% Natrium und 3 Ma% Naphthalin versetzt und unter Argonatmosphäre 60 Minuten intensiv gemischt, anschließend wurde diese Mischung mit Hilfe eines (COLLIN®-Extruders extrudiert und auf eine ungeprimierte Cu-Folie

mit einer Dicke von 25–35 µm aufgebracht (entspr. Beispiel 1). Die beschichtete Cu-Folie wurde dann getrocknet – wie oben beschrieben.

[0037] Das Herstellen eines Batterieverbundes erfolgte entspr. Beispiel 4

BEISPIEL 8A

Herstellung einer Kathodenmasse

[0038]

Austausch von Li-Oxalatoborat durch LiPF_6

Im Ansatz fehlte Li-Oxalatoborat – entspr. Bsp. 1

Extrusion und Beschichtung – entspr. Bsp. 3

Herstellen des Batterieverbundsystems:

[0039] Statt der 0,5 M Li-Oxalatoboratlösung wurde eine 1 M LiPF_6 Lösung in Dimehtylcarbonat/Ethylcarbonat 1:1 (v/v) gewählt.

[0040] Die Ergebnisse beim Batterietest entsprechen denen von Beispiel 6.

Entladekapazität: ~37 Ah

Fading (nach 150 Zyklen) < 2,5.

BEISPIEL 9

Herstellen einer Anodenmasse mit Polyphenylen-Natrium

[0041] Entsprechend Beispiel 1 wurde gearbeitet jedoch statt mikroverkapseltem Natrium 2 Ma% Polyphenylnatrium (Umsetzungsprodukt aus Polyphenylen mit n ca. 40, mit Na 1:1, Gewichtsverhältnis) zugefügt und analog aufgearbeitet.

[0042] Das Herstellen eines Batterieverbundes erfolgte entspr. Beispiel 4

BEISPIEL 9A

Herstellen einer Kathodenmasse

[0043] Die Einsatzstoffe des Beispiels 1 (ohne die aprotischen Lösungsmittel Ethylencarbonat bzw. Propylencarbonat) wurden mit der 5-fachen Menge (Gewichtsmenge) NMP versetzt, der Polymerbinder bei 30–50°C gelöst und die Dispersion in einer Stiftmühle 300 Minuten intensiv vermahlen und dann in einer Beschichtungsanlage auf die geprimerte Al-Folie (entsprechend Beispiel 3) aufgetragen und in einem integrierten Trocknungstunnel getrocknet. Beschichtungsbreite 148–149 mm, Dicke der Trockenschicht 25–28 µm.

[0044] Zum Herstellen des Batterieverbundsystems wird (wie im Bsp. 8) der Separator mit 1 M LiPF_6 -Lösung (Dimethylcarbonat/Ethylcarbonat) getränkt.

[0045] Diese Ergebnisse beim Batterietest entsprechen denen von Beispiel 6:

Entladekapazität: ~40 Ah

Fading (nach 100 Zyklen) < 2,0%.

BEISPIEL 10

Herstellen einer Anodenmasse mit Kaliumgraphit bzw. Lithiumgraphit (Beispiel 10a)

vgl. Lit. Hollemann-Wiberg, S. 712 [1985], Verlag W. de Gruyter, Berlin.

[0046] Die Herstellung erfolgt analog der Angaben des Beispiels 1; es wird unter Argonatmosphäre gearbeitet und statt des mikroverkapselten Natrium 2 Ma% Kaliumgraphit zugefügt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

[0047] Das Herstellen eines Batterieverbundes erfolgt entspr. Beispiel 4.

BEISPIEL 10A

[0048] Es wird, wie im Beispiel 10 beschrieben, gearbeitet aber in diesem Fall 2 Ma% Lithiumgraphit zugefügt

BEISPIEL 10B

Herstellen einer Kathodenmasse

[0049] Die Einsatzstoffe des Beispiels 1, aber ohne Anilin, wurden mit der 3-fachen Gewichtsmenge Propylencarbonat versetzt in einem Intensiv-Mischer bei 30–50°C ca. 2 Stunden intensiv gemischt und dann über einen Extruder bei 150–170°C verarbeitet. Die über eine Breitschlitzdüse austretende Masse wurde auf eine geprimerte Al-Folie ausgetragen und bildete eine 150 mm breite und 30–40 µm dicke Schicht, die anschließend über einen Volumetrockner entgast wurde. Nach dem Trocknen lag eine 27–30 mm dicke Schicht vor die entsprechend Beispiel 6 in das Batteriesystem integriert wurde: Die Tests entsprechen Beispiel 4, 6 und 7:

Entladekapazität: 33 Ah

Fading nach 100 Zyklen ca. 2%.

BEISPIEL 11

[0050] Im Folgenden werden die physikalischen und elektrischen Eigenschaften der erhaltenen Lithium-Polymer-Batterien aufgeführt:

Physikalische Eigenschaften:

Durchmesser:	32 mm
Höhe (w/o-Enden):	142 mm
Gewicht:	280 g
Volumen (w/o-Enden):	112 cm ³
Gehäusematerial:	rostfreier Stahl

Elektrische Eigenschaften

Spezifische Leistung (30 s Impulsentladung):	1500 Wh/kg
Leistungsdichte (30 s Impulsentladung):	3750 Wh/kg
Nominalspannung:	3,6 V
Nominalkapazität bei 0,3 C:	6 Ah
Spezifische Energie:	77 Wh/kg
Energiedichte:	193 Wh/l

BEISPIEL 12

Formation

[0051] Die Formation der Batterien erfolgt mit einem konstanten Strom von 0,60 A bis zu einem Potential von 4,2 V und anschließend bei konstantem Potenzial von 4,2 V, bis der Strom auf < 0,12 A gefallen ist (CCCV = constant current constant voltage). Die Entladung findet mit 0,60 A bis zur unteren Spannungsgrenze von 3,0 V statt. Im Anschluss werden zur Qualitätssicherung und Kapazitätsbestimmung zwei weitere Zyklen durchgeführt. Die Ladung geschieht mit 1,8 A bis 4,2 V und bei konstantem Potential bis der Strom unter 0,18 A gefallen ist. Die Entladung erfolgt mit 1,8 A bis zur Schlussspannung von 3,0 V.

BEISPIEL 13

Zyklendaten

[0052] Um die Zyklenstabilität der in Beispiel 4 formierten Batterie zu messen, wird diese mit 3 A bis 4,2 V geladen, dann wird in einer Konstantpotenzialphase bei 4,2 V nachgeladen, bis der Strom auf unter 0,3 A gefallen ist. Die Entladung erfolgt mit 4,8 A. Die untere Abschaltspannung beträgt 3,0 V. Die [Fig. 1](#) zeigt eine Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklenzahl. Wie aus [Fig. 1](#) ersichtlich zeichnet sich die gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltene Batterie durch eine hohe Zyklenbeständigkeit aus, d. h. die spezifische Kapazität nimmt selbst über große Zyklenzahlen hin nicht übermäßig ab.

BEISPIEL 14

Belastungstest bei Raumtemperatur

[0053] Die Ladung der im Beispiel 4 erhaltenen formierten Batterie erfolgt mit 6 A bis 4,2 V, in einer Konstantpotenzialphase wird bei 4,2 V nachgeladen, bis der Strom auf unter 0,6 A gefallen ist. Die Entladung erfolgt bei unterschiedlichen Strömen zwischen 6 (1Cf) und 126 (21C). Die untere Abschaltspannung beträgt 2,7 V.

[0054] Die [Fig. 2](#) zeigt eine Auftragung der Entladekapazität gegen die Spannung, wobei in diesem Beispiel eine Entladekapazität/Spannungscharakteristik für zwölf unterschiedliche C-Raten ermittelt wurde. Dabei zeigt sich über einen breiten Bereich der Entladekapazität ein für Batterien erwünschtes überaus geringeres Absinken des Spannungswerts.

BEISPIEL 15

Entladen bei verschiedenen Temperaturen

[0055] Dieser Test wurde analog zu Beispiel 14 durchgeführt, wobei Entladeprofile für unterschiedliche Betriebstemperaturen bei einer konstanten Entladungsrate von C/2 gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in [Fig. 3](#) gezeigt. Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Batterien wie schon im Beispiel 14 selbst bei sehr tiefen und vergleichsweise hohen Temperaturen hervorragende Spannungscharakteristiken.

BEISPIEL 16

Weitere Belastungstests

[0056] Für die wie oben hergestellten Batterien gemäß der vorliegenden Erfindung wurde für verschiedene Temperaturen das Verhältnis zwischen dem Strom einerseits und der durchschnittlichen Spannung während der Entladung andererseits bestimmt. Die in [Fig. 4](#) gezeigten Ergebnisse veranschaulichen die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Batterien hinsichtlich einer bei hoher Temperatur über einen großen Bereich des Stromwerts sich nur geringfügig verändernden durchschnittlichen Spannung.

BEISPIEL 17

Verfügbare Energieinhalte (Ragone-Auftragungen)

[0057] Für die Hochenergiezellen, d. h. für die wie vorstehend erhaltenen Batterien der vorliegenden Erfindung, wurden sogenannte Ragone-Auftragungen ermittelt. Sie sind in [Fig. 5](#) veranschaulicht. Im unteren Bereich der spezifischen Energie ist nur eine Impulsentladung über einige Sekunden möglich.

Patentansprüche

1. Anode für eine Lithium-Polymer-Batterie, umfassend einen Li-interkalierbaren Kohlenstoff, mikroverkapselte Alkalisolvate und/oder -Komplexe, einen Polymerbinder, ein Leitsalz und ein aprotisches Lösungsmittel, wobei die Alkalisolvate und/oder -Komplexe aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Alkali-Kronenetherkomplexen, Alkali-Kryptanden, Alkali-Carbanionen, Alkali-Naphthalin, Polyphenylennatrium und Alkali-Methylstyrol-Komplexen besteht.

2. Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Liinterkalierbare Kohlenstoff ausgewählt ist aus synthetischem, natürlichem oder modifiziertem Graphit.

3. Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerbinder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, Polyisobuten, Polystyrol, Polybutadien, Polyisopren, Copolymeren von Styrol mit Butadien und/oder Isopren als statistische Copolymere oder als anionisch hergestellte Blockcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Polyether mit verkappten Endgruppen, Fluorelastomere, oder Copolymere oder Terpolymere von diesen.

4. Anode nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorelastomere ausgewählt sind aus Copolymeren und/oder Terpolymeren, wobei der Anteil der Fluorelastomere im Polymergemisch 10 bis 100 Masse-% beträgt und die Terpolymere insbesondere Polymere sind aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Fluoralkoxy-Monomeren und Vinylidenfluorid.

5. Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Li-Organylboraten, insbesondere Li-Oxalatoborat, LiPF_6 , Li-Trifluormethansulfonat, Li-Trifluormethylsulfonylimid.

6. Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aprotische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Methylpyrrolidon, Alkylcarbonat, Glykolether, Perfluorether, Mono- und/oder Dimethacrylat mit perfluorierten Alkylresten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und Kombinationen davon.

7. Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode ferner einen mineralischen Hilfsstoff, ausgewählt aus MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Li-Borat und Silikat, umfasst.

8. Verfahren zur Herstellung einer Anode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Auftragen der mikroverkapselten Alkalisolvate und/oder -Komplexe auf die Anode vor dem Herstellen eines Batterieverbundsystems oder Vermischen mit Li-interkalierbarem Kohlenstoff und wahlweise mit einem Leitsalz, insbesondere auf Basis von Lithium-Organylboraten, optional einem mineralischen Hilfsstoff und/oder einem aprotischen Lösungsmittel oder -gemisch, sowie einem Polymerbinder, der im oder vor dem Extruder zugegeben und eingearbeitet wird, Zuführen des erhaltenen Gemisches zu einem Extruder, Extrudieren und Laminieren der Anodenmasse auf eine Ableiterfolie.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Li-interkalierbare Kohlenstoff mit mikroverkapselten Alkalisolvaten

und/oder -Komplexen unter Zusatz von Leitsalz und Hilfsstoff vermischt wird und dann

und/oder -Komplexen und Leitsalz und Hilfsstoff vermischt wird und dann

mit aprotischem Lösungsmittel oder -gemisch versetzt und dem Extruder zugeführt wird, der mit dem Polymerbinder gespeist wird, und dann die Anodenmasse mittels einer Breitschlitzdüse ausgetragen wird und die entstandene Folie auf eine Cu-Ableiterfolie laminiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz, gegebenenfalls mit aprotischem Lösungsmittel, der Anodenmasse vor dem Weiterverarbeiten zu einem Batterieverbundsystem zugefügt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerbinder einem Mahlgut aus Li-interkalierbarem Kohlenstoff, den mikroverkapselten Alkalisolvaten und/oder -Komplexen, Leitsalz, Hilfsstoff und aprotischen Lösungsmittel zugefügt wird, innig vermischt wird und dann diese Masse, gegebenenfalls als Granulat, extrudiert und zu einer Anode laminiert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Li-interkalierbare Kohlenstoffe, mikroverkapselte Alkalisolvate und/oder -Komplexe, Leitsalz, mineralischer Hilfsstoff und Polymerbinder mit 50 Masse-%, bezogen auf die eingesetzte Anodenmasse, eines aprotischen Lösungsmittels versetzt, innig vermischt und dann mittels des Extruders als Folie auf einen geprimerten Cu-Ableiter laminiert werden, die Folie anschließend getrocknet und dann vor dem Herstellen eines Batterieverbundsystems mit aprotischem Lösungsmittel oder -gemisch getränkt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mikroverkapselten Alkalisolvate und/oder -Komplexe vor dem Herstellen eines Batterieverbundsystems im Gemisch mit dem aprotischen Lösungsmittel auf die Anode aufgetragen werden.

14. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Li-interkalierbarem Kohlenstoff, den mikroverkapselten Alkalisolvaten und/oder -Komplexen, Leitsalz, Polymerbinder und dem Hilfsstoff unter intensivem Mischen in dem aprotischen Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon dispergiert wird, und die entstandene Dispersion der Anodenmasse in einer Beschichtungsanlage auf eine Ableiter-Folie in einer Dicke von 15–50 µm aufgetragen wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerbinder ein vernetzbares Polybutadienbl mit Molmassen von 10000–40000 verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als aprotisches Lösungsmittel Methacrylsaureooctafluoropentylester und/oder Perfluorether eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Liinterkalierbaren Kohlenstoffe mit den mikroverkapselten Alkalisolvaten und/oder -Komplexen sowie dem mineralischen Hilfsstoff innig vermischt werden und dann mit dem Polymerbinder in Form einer wässrigen Dispersion versetzt und innig vermahlen werden, die entstandene Dispersion in einer Beschichtungsanlage auf eine Cu-Ableiterfolie aufgetragen und getrocknet wird, und die entstandene Anodenmasse mit einer Dicke von 15–30 µm auf der Ableiterfolie vor dem Herstellen eines Batterie-Verbundsystems mit Leitsalz und aprotischem Lösungsmittel getränkt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass alle Schritte unter Schutzgas, vorzugsweise Argon, durchgeführt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass alle Einsatzstoffe entgast werden und zwar bei Temperaturen von 20 bis 250°C und Drücken von 0,01 Pa (10^{-4} Torr) bis 13,33 Pa (10^{-1} Torr).

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

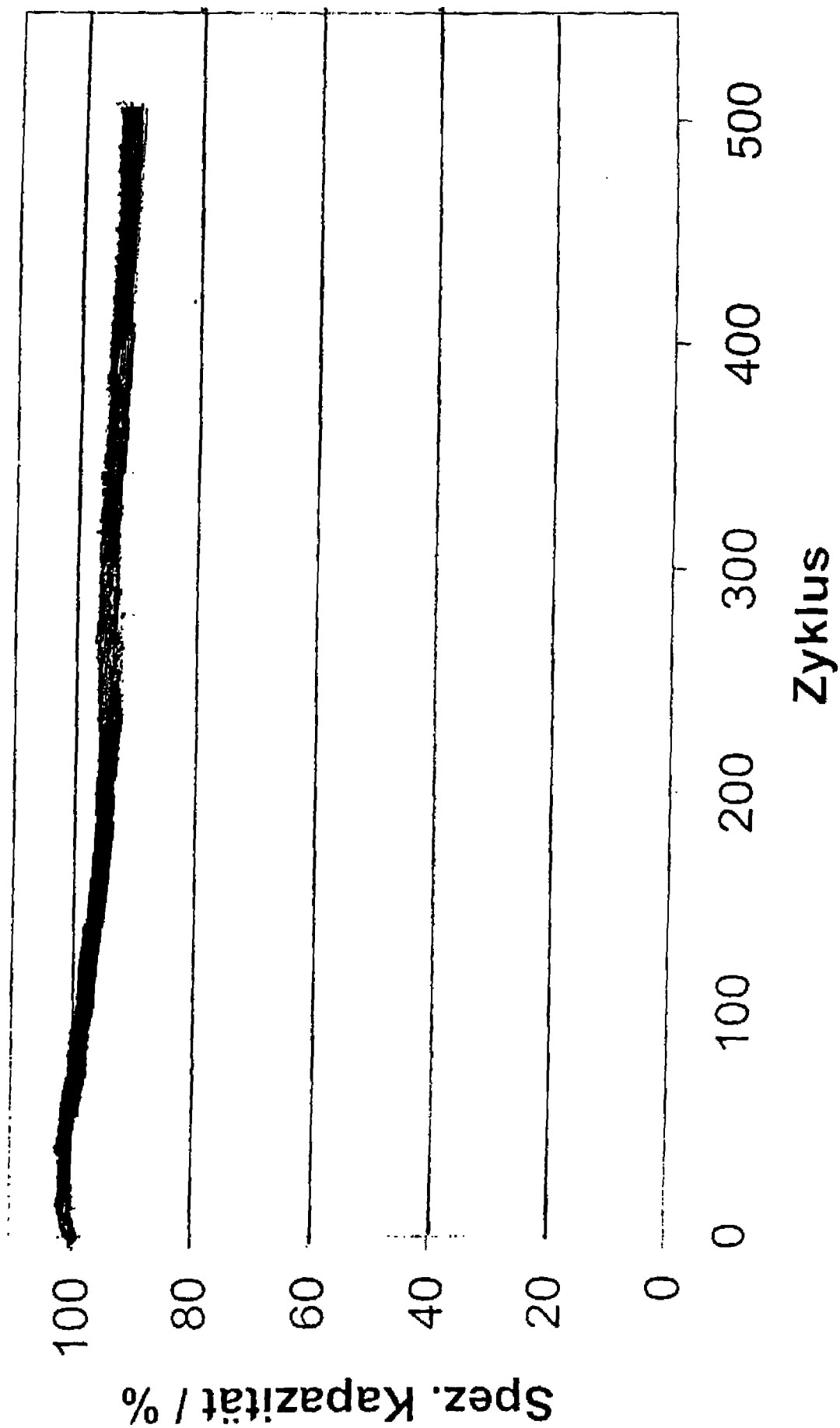


Fig. 2

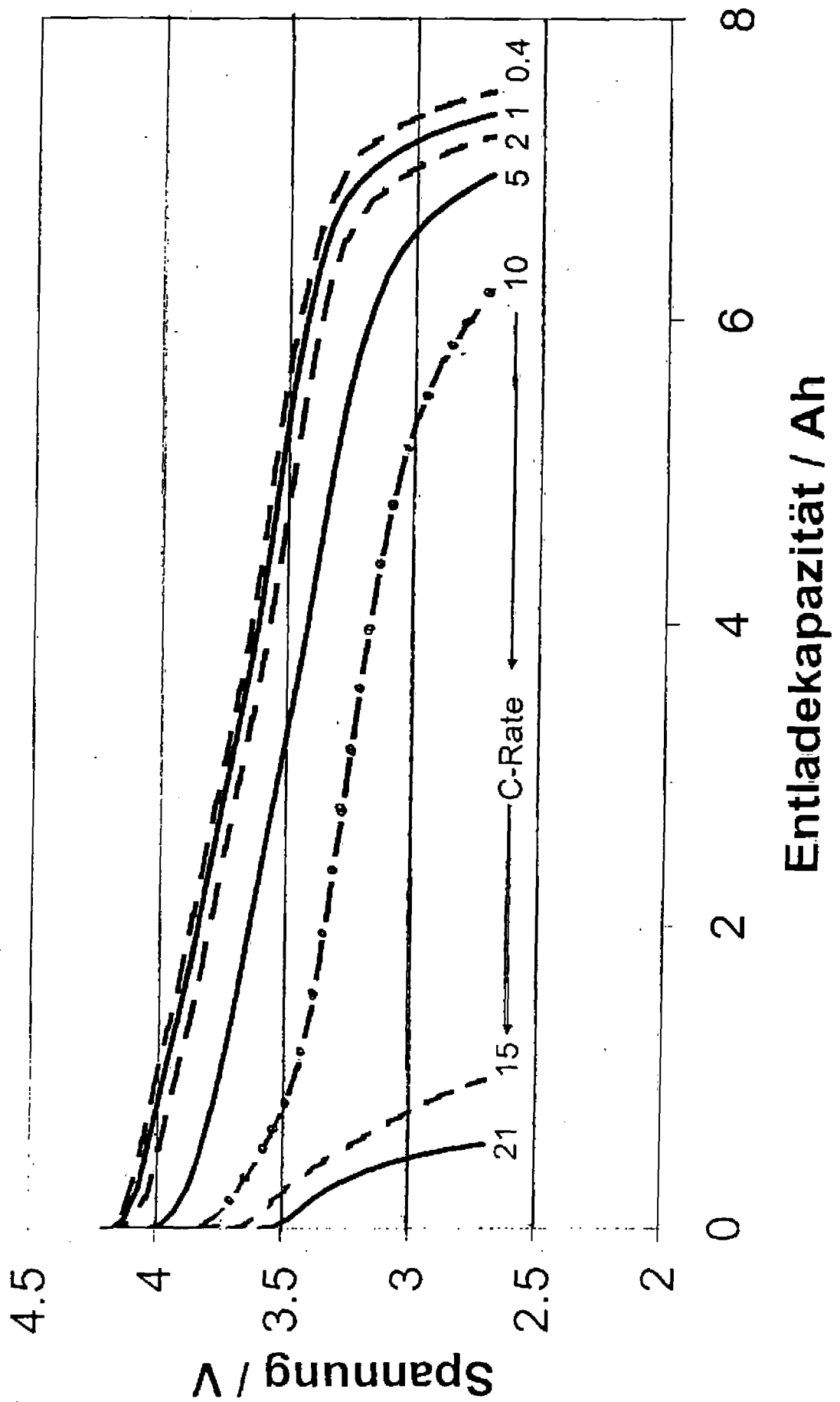


Fig. 3

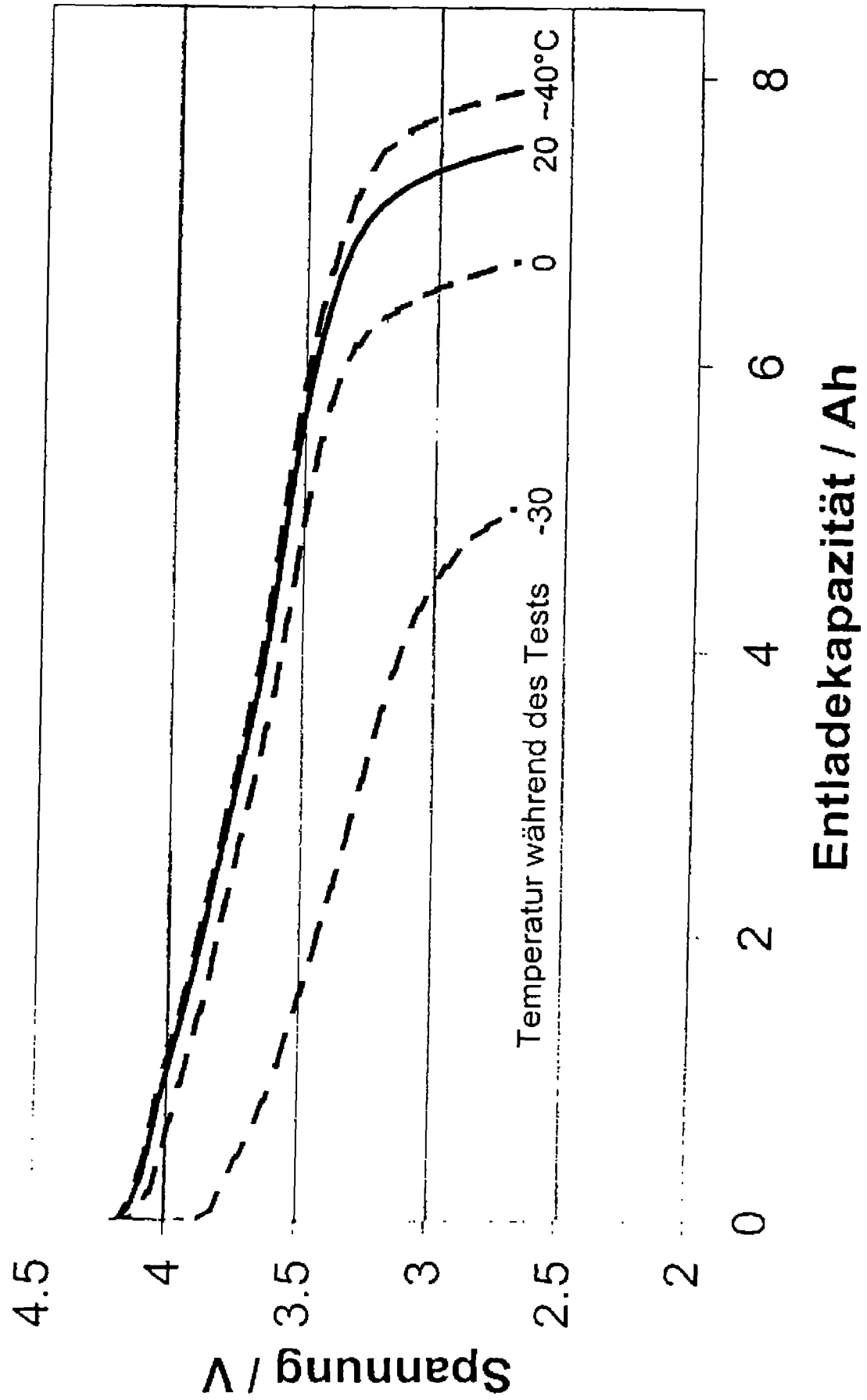


Fig. 4

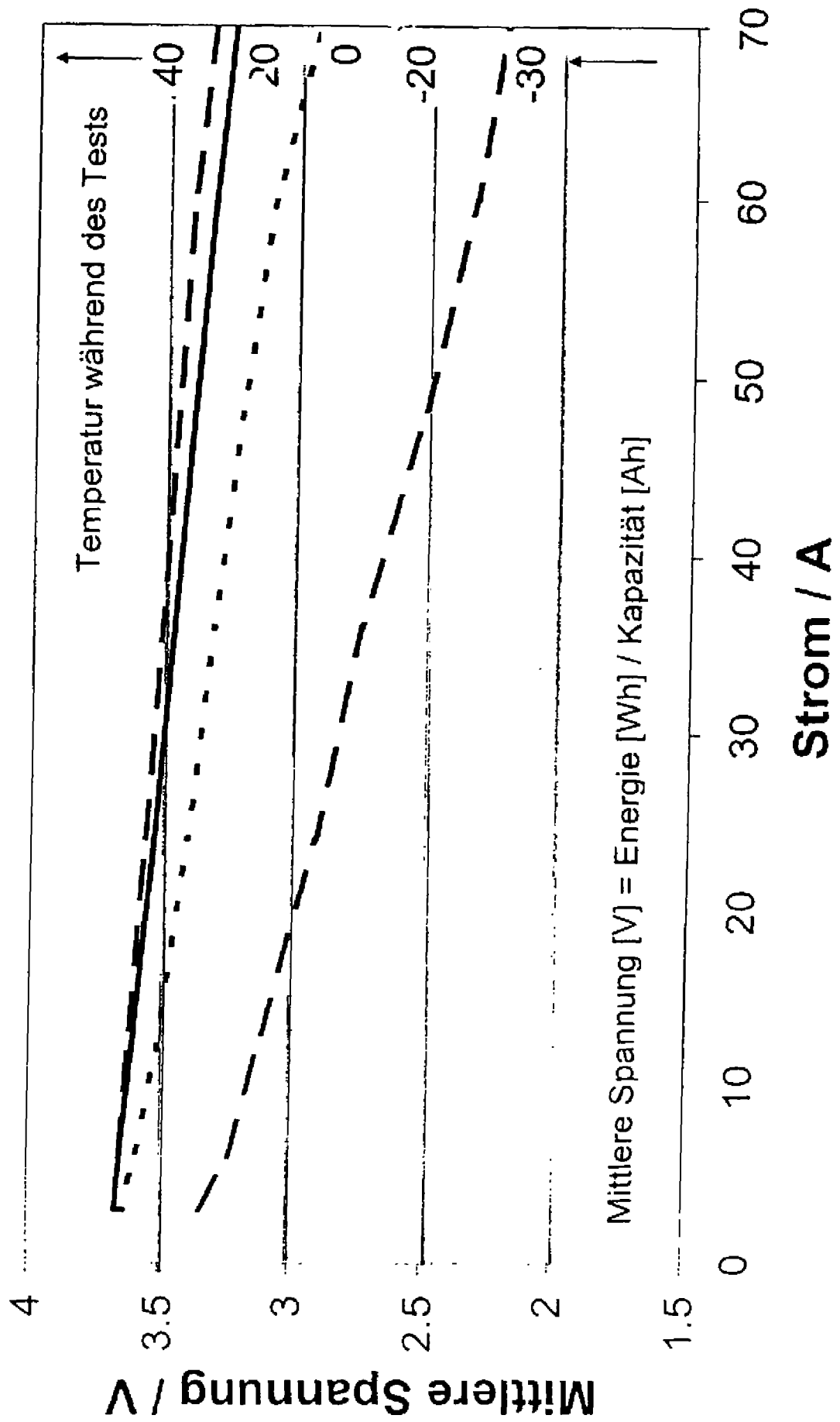


Fig. 5

