(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
22. September 2011 (22.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/113515 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/000838

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2011 (22.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 011 413.8 15. März 2010 (15.03.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LI-TEC BATTERY GMBH** [DE/DE]; Am Wiesengrund 7, 01917 Kamenz (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHAEFER, Tim** [DE/DE]; Am Sportplatz 15, 99762 Niedersachswerfen (DE). **GUTSCH, Andreas** [DE/DE]; Kaethe-Kollwitz-Strasse 4, 59348 Luedinghausen (DE).

(74) Anwalt: **WALLINGER, Michael**; Wallinger Ricker Schlotter Foerstl, Zweibrückenstraße 5-7, 80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

(54) **Title**: CATHODIC ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL FOR DYNAMIC USES

(54) **Bezeichnung** : KATHODISCHE ELEKTRODE UND ELEKTROCHEMISCHE ZELLE FÜR DYNAMISCHE EINSÄTZE

(57) **Abstract**: The present invention relates to a cathodic electrode for an electrochemical cell, comprising at least one carrier having at least one active material applied or deposited thereon, wherein the active material either comprises: (1) at least one lithium polyanion compound; or (2) a mixture made of a lithium/nickel/manganese/cobalt mixed oxide (NMC), which is not present in a Spinell structure, and a lithium manganese oxide (LMO) in a Spinell structure; or (3) a mixture of (1) and (2), wherein the carrier comprises a metallic material, in particular aluminum, and has a thickness of 15 µm to 45 µm, in particular an electrochemical cell having a high energy density. The present active material allows not only the energy density, but also the stability of the cell to be optimized. Furthermore, material costs and availability of materials are taken into consideration.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft eine kathodische Elektrode für eine elektrochemische Zelle, umfassend zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder: (1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder (2) eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder (3) eine Mischung aus (1) und (2) umfasst, wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist, insbesondere eine elektrochemische Zelle mit hoher Energiedichte. Neben der Energiedichte wird mit dem vorliegenden Aktivmaterial auch die Stabilität der Zelle optimiert. Des Weiteren werden Materialkosten und Verfügbarkeit von Materialien berücksichtigt.

WO 2011/113515 A1

Kathodische Elektrode und elektrochemische Zelle für dynamische Einsätze

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine kathodische Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere eine elektrochemische Zelle mit hoher Energie- und Leistungsdichte. Neben der Energiedichte wird mit dem vorliegenden Aktivmaterial auch die Stabilität der Zelle optimiert. Des Weiteren werden Materialkosten und Verfügbarkeit von Materialien für die Elektrode berücksichtigt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst die kathodische Elektrode zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder:

(1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder

(2) eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder

(3) eine Mischung aus (1) und (2)

umfasst,

wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist.

Besonders relevant ist vorliegend die geringe Dicke der Träger (Kollektormaterial) der Elektrode, und zwar insbesondere im Hinblick auf Lebensdauer und Betriebsweise der erfindungsgemäßen Elektroden für ionische

Zellen. Die Träger/Kollektoren der Elektroden tragen zur Stabilität, dünnen Beschichtbarkeit und Kühlung bei.

Vorzugsweise ist der Träger als eine Kollektorfolie, als Blatt oder Dünnblech ausgebildet.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem eine elektrochemische Zelle, insbesondere eine elektrochemische Zelle mit hoher Energie- und Leistungsdichte, welche die besagte kathodische Elektrode umfasst, sowie zumindest eine anodische Elektrode, sowie zumindest einen Separator, welcher wenigstens teilweise auf oder zwischen kathodischer und anodischer Elektrode angeordnet ist.

Vorzugsweise umfasst die anodische Elektrode zumindest einen Träger, welcher vorzugsweise Kupfer oder einen Kohlefaserverbundwerkstoff umfasst, wobei der besagte Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist.

Vorzugsweise ist der Träger als eine Kollektorfolie ausgebildet.

Besagte kathodische Elektrode beziehungsweise besagte elektrochemische Zelle finden eine bevorzugte Anwendung in Batterien, insbesondere in Batterien mit hoher Energiedichte und/oder hoher Leistungsdichte (sogenannte *"high power batteries"* beziehungsweise *"high energy batteries"*).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Anwendungen der kathodischen Elektrode beziehungsweise der elektrochemischen Zelle in Lithium-Ionen-Zellen und in Lithium-Ionen-Batterien besonders bevorzugt.

Weiter bevorzugt sollen besagte Lithium-Ionen-Zellen und Lithium-Ionen-Batterien in Elektrowerkzeugen und zum Antrieb von Fahrzeugen eingesetzt werden, und zwar sowohl von vollständig oder überwiegend elektrisch

angetriebenen Fahrzeugen oder von Fahrzeugen im sogenannten "Hybrid"-Betrieb, also gemeinsam mit einem Verbrennungsmotor.

Auch eine Anwendung solcher Batterien gemeinsam mit Brennstoffzellen sowie im stationären Betrieb ist eingeschlossen.

Auf dem Gebiet der Batterietechnik, insbesondere im Hinblick auf Lithium-Ionen-Batterien, ist allgemein anerkannt, dass die Auswahl des kathodischen Elektrodenmaterials für die jeweils ins Auge gefasste Anwendung von besonderer Bedeutung ist. So sind beispielsweise Aktivmaterialien für Anwendungen in tragbaren elektrischen Geräten (Kommunikationselektronik) bekannt, insbesondere Lithium-Kobalt-Oxide (z.B. $LiCoO_2$) oder Lithium-(Nickel)-Kobalt-Aluminium-Oxide (NCA). Diese kommerziell bereits erfolgreich eingesetzten Aktivmaterialien sind allerdings aus Kostengründen (Kobalt ist ein vergleichsweise teures Übergangsmetall) nicht notwendigerweise in gleichem Maße für Anwendungen in Elektrofahrzeugen oder Fahrzeugen mit Hybridantrieben geeignet, da hier viel größere Mengen an Aktivmaterial benötigt werden und somit der Preis/die Verfügbarkeit dieser Aktivmaterialien eine größere Rolle spielt. Auch im Hinblick auf hohe Leistungen sind manchen dieser konventionellen Materialien Grenzen gesetzt.

Ein Aktivmaterial für kathodische Elektroden, welches prinzipiell für elektrochemische Zellen und Batterien eingesetzt werden kann, die in Elektrowerkzeugen, elektrisch betriebenen Kraftfahrzeugen oder Fahrzeugen mit Hybridantrieb verwendet werden können, sind Lithium-Mischoxide mit Nickel, Mangan und Kobalt (Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxide, "NMC"). Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxide sind aus Sicherheits- und aus Kostengründen gegenüber Lithium-Kobalt-Oxiden vorzuziehen.

Im Hinblick auf die als Aktivmaterial für kathodische Elektroden geeigneten Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxide des Lithiums (in manchen Referenzen auch als "NCM" bezeichnet) wird als ein möglicher Nachteil diskutiert, dass hierauf

beruhende kathodische Elektroden im Langzeitbetrieb gegebenenfalls Alterungserscheinungen aufweisen können. In Bezug auf eine elektrochemische Zelle umfassend kathodische und anodische Elektroden und Separator kann die verminderte Stabilität von NMC als kathodisches Elektrodenmaterial dazu führen, dass ein Separator von erhöhter Schichtdicke eingesetzt wird.

Aus Kostengründen, sowie im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Aktivmaterialien auch in der Zukunft, insbesondere bei stark erhöhtem Bedarf, sind auch Lithium-Polyanion-Verbindungen, beispielsweise $LiFePO_4$ als Aktivmaterialien für kathodische Elektroden geeignet, welche für elektrochemische Zellen und Batterien auch im Hochleistungsbereich eingesetzt werden können.

Im Lichte des Standes der Technik kann eine **Aufgabe der vorliegenden Erfindung** darin gesehen werden, eine elektrochemische Zelle bereitzustellen, welches sicher ist und welches eine vergleichsweise hohe Energiedichte und/oder Leistungsdichte aufweist, sowie auch Kostenaspekte und Verfügbarkeit der Aktivmaterialien berücksichtigt.

Eine bevorzugte Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine elektrochemische Zelle bereitzustellen, die bei verbesserter Lebensdauer und Sicherheit kleinere Abmessungen und somit eine verbesserte Energiedichte und/oder Leistungsdichte aufweist.

Die oben genannten und andere Aufgaben werden erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine kathodische Elektrode für eine elektrochemische Zelle bereitgestellt wird, umfassend zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder

(1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder

(2) eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder

(3) eine Mischung aus (1) und (2)

umfasst,

wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß auch dadurch gelöst, dass eine elektrochemische Zelle bereitgestellt wird, umfassend:

- eine kathodische Elektrode umfassend zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder

  (1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder

  (2) zumindest eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder

  (3) eine Mischung aus (1) und (2)

  umfasst,

  wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist;

- eine anodische Elektrode und

- einen Separator, welcher wenigstens teilweise auf oder zwischen einer kathodischen und/oder einer anodischen Elektrode angeordnet ist.

Vorzugsweise umfasst die anodische Elektrode zumindest einen Träger, welcher vorzugsweise Kupfer oder einen Kohlefaserverbundwerkstoff umfasst, wobei der besagte Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist.

Der Träger ist in den oben genannten Ausführungsformen bevorzugt als Kollektorfolie ausgebildet.

Weiter ist bevorzugt, dass der besagte Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, welcher vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt, wobei dieses organische Trägermaterial weiter vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst.

Besagte kathodische Elektrode beziehungsweise besagte elektrochemische Zelle finden eine bevorzugte Anwendung in Batterien, welche vorzugsweise in Elektrowerkzeugen und elektrisch betriebenen Fahrzeugen, einschließlich Fahrzeugen mit Hybridantrieb oder in Verbindung mit Brennstoffzellen eingesetzt werden. Dabei sollen diese Batterien bevorzugt eine hohe Energie- und/oder Leistungsdichte aufweisen.

Der Begriff **"kathodische Elektrode"** bezeichnet eine Elektrode, die beim Anschluss an einen Verbraucher ("Entladung"), also beispielsweise beim Betrieb eines Elektromotors, Elektronen aufnimmt. Die kathodische Elektrode ist demzufolge in diesem Fall die "positive Elektrode".

Ein **"Aktivmaterial"** von kathodischer oder anodischer Elektrode im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Material, welches Lithium in ionischer oder metallischer oder jedweder Zwischenform einlagern kann, insbesondere in einer Gitterstruktur einlagern kann ("Interkalation"). Das Aktivmaterial nimmt somit "aktiv" an den beim Laden und Entladen auftretenden elektrochemischen Reaktionen teil (im Gegensatz zu anderen möglichen Bestandteilen der Elektrode wie beispielsweise Bindemittel, Stabilisator oder Träger).

Die kathodische Elektrode umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung zumindest ein Aktivmaterial, wobei das Aktivmaterial entweder

(1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder

(2) zumindest eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder

(3) eine Mischung aus (1) und (2)

umfasst.

Die Lithium-**Polyanion-Verbindung** ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

Gruppe	Untergruppe	Beispiele
Na-Superionenleiter	$M^{3+}(X^{6+}O_4)_3$	monoklines $Fe_2(SO_4)_3$, rhomboedrisches $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_2(MoO_4)_3$
	$LiM^{3+}{}_2(X^{6+}O_4)_2(X^{5+}O_4)$	$LiFe_2(SO_4)_2(PO_4)$
	$LiM^{3+}{}_2(X^{5+}O_4)_3$	monoklines $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, rhomboedrisches $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, monoklines $Li_3V_2(PO_4)_3$, rhomboedrisches $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_3Fe_2(AsO_4)_3$
	$LiM^{4+}{}_2(X^{5+}O_4)_3$	$Li_3Ti_2(PO_4)_3$
	$Li_2M^{4+}M^{3+}(X^{5+}O_4)_3$	$Li_2TiFe(PO_4)_3$, $Li_2TiCr(PO_4)_3$,
	$Li_2M^{5+}M^{3+}(X^{5+}O_4)_3$	$LiNbFe(PO_4)_3$
	$M^{5+}M^{4+}(X^{5+}O_4)_3$	$NbTi(PO_4)_3$
Pyrophosphate		$Fe_4(P_2O_7)_3$, $LiFeP_2O_7$, TiP_2O_7, $LiVP_2O_7$, MoP_2O_7, $Mo_2P_2O_7$,
Olivine		$LiFePO_4$, Li_2FeSiO_4
Amorphes $FePO_4$		$FePO_4 \cdot nH_2O$, $FePO_4$
$MOXO_4$	$M^{5+}OX^{5+}O_4$	α-$MoOPO_4$, β-$VOPO_4$, γ-$VOPO_4$, 30δ-$VOPO_4$, ε-$VOPO_4$, β$VOAsO_4$
	$LiM^{4+}OX^{5+}O_4$	α-$LiVOPO_4$
	$M^{4+}OX^{6+}O_4$	β-$VOSO_4$30
	$Li_2M^{4+}OX^{4+}O_4$	Li_2VOSiO_4
Brannerite		$LiVMoO_6$
Borate		Fe_3BO_6, $FeBO_3$, VBO_3, $TiBO_3$

Dabei ist "X" ein Heteroatom wie P, N, S, B, C oder Si und "XO" ein (Hetero-)Polyanion; "M" ist ein Übergangsmetall-ion. Angrenzende "XO"-Einheiten sind vorzugsweise eckenverbunden.

Verbindungen mit der Formel $LiMPO_4$ sind dabei besonders bevorzugt, wobei "M" wenigstens ein Übergangsmetallkation der ersten Reihe des Periodensystems der Elemente ist. Das Übergangsmetallkation ist vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Ni oder Ti oder einer Kombination dieser Elemente gewählt. Die Verbindung weist vorzugsweise eine Olivinstruktur auf, vorzugsweise übergeordnetes Olivin.

Die genannten polyanionischen Verbindungen sind insbesondere deshalb bevorzugt, da sie sich durch günstige Kosten und gute Verfügbarkeit auszeichnen, insbesondere auch gegenüber solchen Aktivmaterialien, die Kobalt enthalten. Diese Kriterien (Kosten/Verfügbarkeit) mögen für Batterieanwendungen in der Unterhaltungselektronik beziehungsweise Kommunikation (Mobiltelefone, laptops) nicht einschlägig sein, wohl aber für elektrisch betriebene Fahrzeuge mit ihrem ungleich höheren Bedarf an Aktivmaterialien.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zumindest ein Polyanion als wesentliches Aktivmaterial für die kathodische Elektrode eingesetzt, d.h. zumindest 50 %, vorzugsweise zumindest 80 %, weiter vorzugsweise zumindest 90 % des Aktivmaterials der Kathode umfassen das zumindest eine polyanionische Material (jeweils Mol %).

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Aktivmaterial der kathodischen Elektrode zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung gemeinsam mit zumindest einer Mischung aus (i) einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches *nicht* in einer Spinellstruktur vorliegt, mit (ii) einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) *in* Spinellstruktur. Eine solche Mischung verbessert die Stabilität der zugehörigen elektrochemischen Zelle, während dies gleichzeitig

einen dünneren Auftrag des Aktivmaterials auf dem Substrat erlaubt. Geringe Schichtdicken verringern die Impedanz ("Innenwiderstand") der Zelle, was sich in allen Anwendungen der Zelle positiv niederschlägt, insbesondere aber in "high power" (Hochleistungs-)Anwendungen.

Dabei liegen in einer solchen Mischung bevorzugt zumindest 20 Mol %, vorzugsweise zumindest 40 Mol %, weiter bevorzugt zumindest 60 Mol % an Aktivmaterial in Form von zumindest einem Polyanion vor. Bezüglich der Verhältnisse von Lithium Nickel-Mangan-Kobalt Mischoxid zu Lithium Mangan Oxide gelten die unten angegebenen bevorzugten Bereiche.

Gemäß einer anderen Ausführungsform umfasst das Aktivmaterial für die kathodische Elektrode zumindest eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur. Dabei ist diese Mischung bevorzugt das wesentliche Aktivmaterial für die kathodische Elektrode, d.h. zumindest 80 %, vorzugsweise zumindest 90 % des Aktivmaterials der Kathode umfassen die zumindest eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur.

Bevorzugt für alle Ausführungsformen, in welchen eine solche Lithium Nickel-Mangan-Kobalt Mischoxid/Lithium Mangan Oxide Mischung vorliegt (also alleine oder zusammen mit polyanionischen Verbindungen) ist es, dass das Aktivmaterial zumindest 30 Mol %, vorzugsweise zumindest 50 Mol % NMC umfasst sowie zugleich zumindest 10 Mol %, vorzugsweise zumindest 30 Mol % LMO, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl des Aktivmaterials der kathodischen Elektrode (also nicht bezogen auf die kathodische Elektrode insgesamt, welche zusätzlich zum Aktivmaterial noch Leitfähigkeitszusätze, Bindemittel, Stabilisatoren etc. umfassen kann).

Besonders bevorzugt ist es, dass der Anteil des Lithium-Mangan-Oxids im Aktivmaterial 5 bis 25 Mol % ist.

Bevorzugt ist es, dass NMC und LMO *zusammen* zumindest 60 Mol % des Aktivmaterials ausmachen, weiter bevorzugt zumindest 70 Mol %, weiter bevorzugt zumindest 80 Mol %, weiter bevorzugt zumindest 90 Mol %, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl des Aktivmaterials der kathodischen Elektrode (also nicht bezogen auf die kathodische Elektrode insgesamt, welche zusätzlich zum Aktivmaterial noch Leitfähigkeitszusätze, Bindemittel, Stabilisatoren etc. umfassen kann).

Für alle vorstehend genannten Ausführungsformen betreffend das Aktivmaterial (also Polyanionen/Polyanionen plus Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid mit Lithium-Mangan-Oxid / Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid mit Lithium-Mangan-Oxid alleine), ist es bevorzugt, dass das auf dem Träger aufgebrachte Material im Wesentlichen Aktivmaterial ist, d.h. 80 bis 95 Gewichtsprozent des auf dem Träger der kathodischen Elektrode aufgebrachten Materials das besagte Aktivmaterial ist, weiter bevorzugt 86 bis 93 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials (also bezogen auf die kathodische Elektrode ohne Träger insgesamt, welche zusätzlich zum Aktivmaterial noch Leitfähigkeitszusätze, Bindemittel, Stabilisatoren etc. umfassen kann).

In Bezug auf das Verhältnis in Gewichtsanteilen von NMC als Aktivmaterial zu LMO als Aktivmaterial ist es bevorzugt, dass dieses Verhältnis von 9 (NMC) : 1 (LMO) bis zu 3 (NMC) : 7 (LMO) reicht, wobei 7 (NMC) : 3 (LMO) bis zu 3 (NMC) : 7 (LMO) bevorzugt ist und wobei 6 (NMC) : 4 (LMO) bis zu 4 (NMC) : 6 (LMO) weiter bevorzugt ist.

Eine Mischung von Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC) mit zumindest einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) führt zu einer erhöhten Stabilität, insbesondere verbesserten Lebensdauer der kathodischen Elektrode. Ohne diesbezüglich an eine Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, dass diese

Verbesserungen auf den erhöhten Mangan-Anteil gegenüber reinem NMC zurückzuführen ist. Dabei werden in der Mischung die hohe Energiedichte und die weiteren Vorteile des Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxids (NMC) gegenüber Lithium-Mangan-Oxiden (LMO) weitestgehend beibehalten. So wurde in Versuchen gezeigt, dass die oben genannten Mischungen von Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxiden mit Lithium-Mangan-Oxid (mit oder ohne Beimengung des bevorzugten weiteren Bestandteils der zumindest einen Lithium-Polyanion-Verbindung) so gut wie keinen Kapazitätsverlust nach 250 Lade- und Entladezyklen oder im Temperaturalterungstest zeigen. Die 80 %-Kapazitätsgrenze bezogen auf die ursprüngliche Kapazität wird erst nach 25.000 Vollzyklen erreicht.

Im Temperaturalterungstest und bei voller Beladung wurde für die erfindungsgemäß bevorzugten Mischungen eine gegenüber "reinem" NMC überdurchschnittlich große Haltbarkeit erreicht, die auf eine Lebensdauer von über 12 Jahren hindeutet. Dabei wurde auch die Temperaturstabilität der Zelle insgesamt verbessert.

Eine Kombination dieser Materialien mit den oben genannten Anteilen an Polyanion-Aktivmaterialien ist besonders bevorzugt, da hierdurch auch die Kosten minimiert werden, ohne bezüglich der Performance der Batterie signifikante Einschränkungen machen zu müssen.

Die erhöhte thermische Stabilität der kathodischen Elektrode, wie oben besprochen, erlaubt es dann, in der elektrochemischen Zelle die Separatorschicht mit ihrem intrinsischen Widerstand dünner auszugestalten (siehe dazu die unten genannten Ausführungsformen betreffend die elektrochemische Zelle mit kathodischer Elektrode, Separator und anodischer Elektrode), wodurch die Energie- und Leistungsdichte der Zelle insgesamt erhöht wird.

Mischoxide umfassend Kobalt, Mangan und Nickel ("NMC"), insbesondere einphasige Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxide, sind als mögliche Aktiv-

materialien für elektrochemische Zellen im Stand der Technik als solche bekannt (siehe beispielsweise WO 2005/056480 sowie den hierzu grundlegenden wissenschaftlichen Artikel von Ohzuku aus dem Jahre 2001 [T. Ohzuku et al., Chem. Letters **30** 2001, Seiten 642 bis 643]).

Prinzipiell bestehen bezüglich der Zusammensetzung (Stöchiometrie) des Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxides keine Einschränkung, außer dass dieses Oxid neben Lithium zumindest jeweils 5 Mol %, bevorzugt jeweils zumindest 15 Mol %, weiter bevorzugt jeweils zumindest 30 Mol % an Nickel, Mangan und Kobalt enthalten muss, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl an Übergangsmetallen im Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid. Das Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid kann mit beliebigen anderen Metallen, insbesondere Übergangsmetallen dotiert sein, solange sichergestellt ist, dass die oben genannten molaren Mindestmengen an Ni, Mn und Co vorliegen.

Dabei ist ein Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid der folgenden Stöchiometrie besonders bevorzugt: $Li[Co_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$, wobei der Anteil an Li, Co, Mn, Ni und O jeweils um +/- 5 % variieren kann.

Eine geringfügig "überlithiierte" Stöchiometrie mit $Li_{1+x}[Co_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$ mit x im Bereich von 0.01 bis 0.10 ist besonders bevorzugt, da durch eine solche "Überlithiierung" gegenüber der 1:1 Stöchiometrie bessere Zykleneigenschaften erreicht werden.

Diese Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxide liegen im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht in einer Spinellstruktur vor. Bevorzugt liegen sie vielmehr in einer Schichtstruktur vor, beispielsweise einer "O3-Struktur". Weiter bevorzugt unterliegen diese Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxide der vorliegenden Erfindung auch während des Entlade- und Ladebetriebs keiner nennenswerten (d.h. nicht im Umfang von mehr als 5 %) Phasenumwandlung in eine andere Struktur, insbesondere nicht in eine Spinellstruktur.

Lithium-Mangan-Oxide ("LMO") liegen demgegenüber in einer Spinellstruktur vor. Lithium-Mangan-Oxide in Spinellstruktur und im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen als Übergangsmetall zumindest 50 Mol %, vorzugsweise zumindest 70 Mol %, weiter vorzugsweise zumindest 90 Mol % an Mangan, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl an im Oxid insgesamt vorliegenden Übergangsmetallen. Eine bevorzugte Stöchiometrie des Lithium-Mangan-Oxids ist $Li_{1+x}Mn_{2-y}M_yO_4$ wobei M zumindest ein Metall, insbesondere zumindest ein Übergangsmetall ist, und –0,5 (bevorzugt -0,1) ≤ x ≤ 0,5 (bevorzugt 0.2), 0 ≤ y ≤ 0,5.

Die vorliegend geforderte "**Spinell-Struktur**" ist dem Fachmann als eine weit verbreitete, nach ihrem Hauptvertreter, dem Mineral "Spinell" (Magnesiumaluminat, $MgAl_2O_4$), benannte Kristallstruktur für Verbindungen des Typs AB_2X_4 wohlbekannt. Die Struktur besteht aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung der Chalkogenid (hier Sauerstoff)-Ionen deren Tetraeder- und Okatederlücken (teilweise) durch die Metallionen besetzt sind. Spinelle als Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen sind beispielhaft in Kapitel 12 von *"Lithium Batteries"*, herausgegeben von Nazri/Pistoia (ISBN: 978-1-4020-7628-2), beschrieben.

Reines Lithium-Mangan-Oxid kann beispielhaft die Stöchiometrie $LiMn_2O_4$ aufweisen. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Lithium-Mangan-Oxide sind allerdings vorzugsweise **modifiziert und/oder stabilisiert**, da reines $LiMn_2O_4$ den Nachteil hat, dass Mn-Ionen unter bestimmten Umständen aus der Spinellstruktur gelöst werden. Prinzipiell bestehen keinerlei Einschränkungen, wie diese Stabilisierung der Lithium-Mangan-Oxide bewirkt werden kann, solange das Lithium-Mangan-Oxid unter den Betriebsbedingungen einer Li-Ionen-Zelle über die gewünschte Lebensdauer stabil gehalten werden kann. Bezüglich bekannter Stabilisierungsmethoden wird beispielhaft auf WO 2009/011157, US 6 558 844, US 6 183 718 oder EP 816 292 verwiesen. Diese beschreiben den Einsatz von stabilisierten Lithium-Mangan-Oxiden in Spinellstruktur als alleiniges Aktivmaterial für kathodische Elektroden in Lithium-

Ionen-Batterien. Besonders bevorzugte Stabilisierungsmethoden umfassen Dotierung sowie Beschichtung.

Bezüglich der Art und Weise, wie vorliegend die Aktivmaterialien (Lithium-Polyanion-Verbindung, NMC und LMO) **gemischt** werden, bestehen keinerlei Beschränkungen. Bevorzugt sind physikalische Mischungen (z.B. durch Vermengen von Pulvern oder Partikeln, insbesondere unter Energieeintrag) oder chemische Mischungen (z.B. durch gemeinsame Abscheidung aus der Gasphase oder einer wässrigen Phase, beispielsweise Dispersion), wobei bevorzugt ist, dass die Aktivmaterialien als Ergebnis des Mischvorganges in einer homogenen Vermischung vorliegen, also die Komponenten ohne physikalische Hilfsmittel nicht mehr als getrennte Phasen wahrnehmbar sind.

Bevorzugte Mischungen liegen als homogene Pulver oder Pasten oder Dispersionen vor. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Gemisch im Wege der Pastenextrusion, optional ohne vorhergehende Misch- und Trocknungsphase, kontinuierlich hergestellt und aufgezogen sowie zur Elektrode verdichtet.

Bei der Extrusion kann als Fliesshilfsmittel einer der Bestandteile des Elektrolyten benutzt werden, aber auch ein Gemisch, beispielsweise Ethylcarbonat (EC) / Ethylmethylcarbonat (EMC) in einem Verhältnis um 3 : 1 (+/- 20%).

Bevorzugt ist dabei die Verarbeitung in Knetern, die inert und vorzugsweise wasserfrei geführt oder beaufschlagt werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft ist die Herstellung der beschichteten Elektroden oder des Zelllaminats durch Pastenextrusion. In einen Pastenextruder (beispielsweise "Common Tec"), der vorzugsweise nach dem Prinzip der Kolbenstrangpresse arbeitet, werden die Aktivmaterialien eindosiert, eingesetzt und dann durch eine Düse ausgepresst. Das noch Gleitmittel enthaltende Extrudat wird in einer Trockenzone von Gleitmittel befreit und anschließend gesintert und/oder kalandriert. Hierdurch wird erreicht, dass der Abrieb minimiert

wird, was zu einer erhöhten Lebensdauer der Aggregate und der Zellen beiträgt. Es wird Energie eingespart, da bei Raumtemperatur extrudiert werden kann und eine aufwändige, kontrolliert homogene Beheizung entfällt. Auch die Geruchsbelastung durch Weichmacherdämpfe am Extruder wird minimiert.

Bevorzugt werden im Schritt der Pastenextrusion per Mikroinjektion weitere Stoffe wie Radikalfänger oder ionische Flüssigkeiten einextrudiert, die eine verlängerte Lebensdauer der Zellen bewirken, beispielsweise durch Injektion über eine Fläche/Masse extrudierter Bestandteile in Höhe der beschriebenen Zuschlagsstoffe oder Stabilisatoren, bzw. von Additiven wie Vinylencarbonat oder Brandhemmern, wie "firesorb", oder auch Nanometer-Strukturmaterial in Mikrokapseln, deren Einkapselung aus polymeren Stoffen bestehen kann, die insbesondere nur bei überhöhter Temperatur heraus diffundieren und die Elektrode benetzen oder ionisch abdichten. Hierdurch werden Mikrokurzschlüsse und/oder lokale "hot spots" innerhalb der Zellen verhindert und die Sicherheit der Zelle insgesamt weiter erhöht.

In einem weiteren beispielhaften Ansatz mit dem Ziel, eine Zelle für den "10C"-Lade- und "20C"-Entladebetrieb zu schaffen, wurden Bänder für das Trägermaterial in Kupfer oder Aluminium von 30 bzw. 20 µm ausgewählt, die gleichzeitig die Zelle und das Elektrodenmaterial besser kühlen, welche dadurch entsprechend stromtragfähig sind. Auf die Träger/Substrate werden bevorzugt Elektroden im Dickenbereich (Gesamtdicke: Träger + Aktivmaterial) Kathode 50 µm bis 125 µm und Anode 10 µm bis 80 µm nach Kalandrieren hergestellt. Die Elektroden im oberen Bereich der genannten Dicken werden zu "high energy"-Zellen verbaut, umgekehrt die dünnen Elektroden zu "high power"-Zellen.

Injiziert werden die o.a. Stabilisatoren und Leitfähigkeitszusätze bevorzugt nach Rezepturanteil von je 3 % maximal.

Bezüglich der Mischungen ist es bevorzugt, dass die Aktivmaterialien und dabei insbesondere das Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid und das Lithium-Mangan-Oxid jeweils in Partikelform vorliegen, vorzugsweise als Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1 µm bis 50 µm, bevorzugt 2 µm bis 40 µm, weiter bevorzugt 4 µm bis 20 µm. Dabei können die Partikel auch Sekundärpartikel sein, die aus Primärpartikeln aufgebaut sind. Die oben genannten mittleren Durchmesser beziehen sich dann auf die Sekundärpartikel.

Eine homogene und innige Vermischung der Phasen, insbesondere der Phasen in Partikelform, trägt dazu bei, dass die Alterungsbeständigkeit des Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxids in dieser Mischung besonders vorteilhaft beeinflusst wird.

Andere Arten der "Mischung", beispielsweise das alternierende Aufbringen von Schichten auf einem Träger oder die Beschichtung von Partikeln, sind auch möglich.

Das Aktivmaterial wird im Sinne der vorliegenden Erfindung auf einen Träger "aufgebracht". Bezüglich dieses "**Aufbringens**" des Aktivmaterials auf den Träger bestehen keinerlei Beschränkungen. Das Aktivmaterial kann als Paste oder als Pulver aufgebracht, oder aus der Gasphase oder einer flüssigen Phase, beispielsweise als Dispersion, abgeschieden werden.

Bevorzugt wird die Beschichtung der Träger mit den Aktivmassen entspannt von Stresseinflüssen durchgeführt, die zur Beeinträchtigung der Strukturen, wie Brüchen führen können, und diese Elektrode oder das Element frühzeitiger altern lassen.
Bevorzugt ist dabei ein Extrusionsverfahren. Vorzugsweise wird die das Aktivmaterial als Paste oder Dispersion direkt auf die kathodische Elektrode aufgetragen. Durch Coextrusion mit den anderen Bestandteilen der elektrochemischen Zelle, insbesondere anodische Elektrode und Separator, entsteht dann ein gelegter oder ein Laminatverbund (siehe Diskussion zu Extrudaten und

Laminaten unten). Derartige Verfahren werden beispielsweise in EP 1 783 852 offenbart. Die Begriffe "Paste" und "Dispersion" werden synonym verwendet.

Ein "gelegter" Elektrodenstapel wird dabei nicht dauerhaft verklebt sondern die Schichten (Kathode-Separator-Anode- etc.) werden lediglich aufeinandergelegt und gegebenenfalls verpresst. In einem "Laminat" wird zusätzlich ein Adhesiv und/oder eine Wärmebehandlung durchgeführt, so dass der Stapel dauerhaft laminiert ("verklebt") und somit unabhängig von einem möglichen Verpressen (beispielsweise erreicht durch Anlegen eines Vakuums an eine vakuumdichte Umhüllung um den Elektrodenstapel) zusammengehalten wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, dass die Elektroden und der Separator gewickelt werden, vorzugsweise in einem Flachwickel.

Bevorzugt wird das Aktivmaterial nicht als solches auf den Träger aufgebracht, sondern gemeinsam mit anderen, nicht-aktiven (d.h. nicht Lithium einlagernden) weiteren Bestandteilen.

Dabei ist bevorzugt, dass neben dem zumindest einen Aktivmaterial zumindest ein **Bindemittel** oder Bindersystem vorliegt, also Bestandteil der kathodischen Elektrode (ohne Träger) ist. Dieses Bindemittel kann SBR, PVDF, ein PVDF-Homo- oder -Copolymer (wie beispielsweise Kynar 2801 oder Kynar 761) sein oder umfassen.

Optional umfasst die kathodische Elektrode einen **Stabilisator**, beispielsweise Aerosil oder Sipernat. Bevorzugt ist es, wenn diese Stabilisatoren in einem Gewichtsverhältnis von bis zu 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise bis zu 3 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der auf den Träger aufgebrachten Masse der kathodischen Elektrode, vorliegen.

Bevorzugt ist es, wenn dieser Stabilisator den unten beschriebenen Separator, also einen Separator umfassend zumindest einen porösen keramischen Werk-

stoff, insbesondere das unten beschriebene "Separion", als pulverförmige Beimischung enthält, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent, weiter vorzugsweise 1 Gewichtsprozent bis 2,5 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der auf den Träger aufgebrachten Masse der kathodischen Elektrode. Insbesondere im Hinblick auf eine elektrochemische Zelle mit einer Separator-Schicht umfassend zumindest einen porösen keramischen Werkstoff, wie unten beschreiben, führt dies zu besonders stabilen und sicheren Zellen.

Weiterhin ist bevorzugt, dass neben dem zumindest einen Aktivmaterial (sowie gegebenenfalls zusätzlich zu dem zumindest einen Bindemittel oder Bindersystem und/oder dem zumindest einen Stabilisator) zumindest ein **Leitfähigkeitszusatz** vorliegt, also Bestandteil der kathodischen Elektrode (ohne Träger) ist. Solche Leitfähigkeitszusätze umfassen beispielsweise Leitruß (Enasco) oder Graphit (KS 6), vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1 Gewichtsprozent bis 6 Gewichtsprozent, weiter vorzugsweise 1 Gewichtsprozent bis 3 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der auf den Träger aufgebrachten Masse der kathodischen Elektrode. Dabei können auch Strukturmaterialien, insbesondere Strukturmaterialien im Nanometer-Bereich oder leitfähige Kohlenstoff-"nanotubes" eingebracht werden, beispielsweise Bayer "Baytubes®".

Die vorstehend definierten Aktivmaterialien für die Elektroden, insbesondere für die kathodische Elektrode, liegen auf einem **Träger** vor. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestehen bezüglich des Trägers oder des Trägermaterials keine Einschränkungen, außer dass dieser beziehungsweise dieses geeignet sein muss, das zumindest eine Aktivmaterial, insbesondere das zumindest eine Aktivmaterial der kathodischen Elektrode, aufzunehmen sowie dass der Träger einer Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist, also vergleichsweise dünn bemessen sein muss. Der Träger ist dabei vorzugsweise als Kollektorfolie ausgebildet.

Weiterhin soll besagter Träger während des Betriebes der Zelle bzw. Batterie, also insbesondere im Entlade- und Ladebetrieb, gegenüber dem Aktivmaterial im Wesentlichen beziehungsweise weitestgehend inert sein. Der Träger kann homogen sein, oder eine Schichtenstruktur (Schichtenverbund) umfassen oder ein Verbundmaterial sein oder umfassen.

Der Träger trägt vorzugsweise auch zur Ab- bzw. Zuleitung von Elektronen bei. Das Trägermaterial ist demzufolge vorzugsweise zumindest teilweise elektrisch leitfähig, bevorzugt elektrisch leitfähig. Das Trägermaterial umfasst in dieser Ausführungsform vorzugsweise Aluminium oder Kupfer oder besteht aus Aluminium oder Kupfer. Der Träger ist dabei vorzugsweise mit zumindest einem elektrischen Ableiter verbunden.

Der Träger kann beschichtet oder nicht beschichtet sein und kann ein Verbundmaterial sein.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die oben beschriebene kathodische Elektrode in einer **elektrochemischen Zelle** eingesetzt, wobei diese elektrochemische Zelle dann umfasst:

- eine kathodische Elektrode umfassend zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder
  - (1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder
  - (2) zumindest eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder
  - (3) eine Mischung aus (1) und (2)

  umfasst,

wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist,

- eine anodische Elektrode und
- einen Separator, welcher wenigstens teilweise auf oder zwischen einer kathodischen und/oder einer anodischen Elektrode angeordnet ist.

Bezüglich der kathodischen Elektrode sind alle oben für die besagte elektrochemische Zelle offenbarten Ausführungsformen bevorzugt.

Der Begriff **"anodische Elektrode"** bedeutet die Elektrode, die beim Anschluss an einen Verbraucher ("Entladen"), also beispielsweise einen Elektromotor, Elektronen abgibt. Die anodische Elektrode ist demzufolge in diesem Fall die "negative Elektrode".

Bezüglich der anodischen Elektrode bestehen vorliegend prinzipiell keine Einschränkungen, außer dass diese das Ein- und Auslagern von Li-Ionen prinzipiell ermöglichen muss. Die anodische Elektrode umfasst vorzugsweise Kohlenstoff und/oder Lithiumtitanat, weiter vorzugsweise beschichteten Graphit.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in der elektrochemischen Zelle eine anodische Elektrode eingesetzt, die beschichteten Graphit umfasst. Dabei ist es besonders bevorzugt, dass die anodische Elektrode konventionellen Graphit oder sogenannten "weichen" Kohlenstoff ("soft carbon") umfasst, welcher mit härterem Kohlenstoff, insbesondere mit "hard carbon", beschichtet ist. Dabei hat der härtere Kohlenstoff / hard carbon eine Härte von ≥ 1.000 N/mm^2, vorzugsweise von ≥ 5.000 N/mm^2.

Der "konventionelle" Graphit kann Naturgraphit wie UFG8 von Kropfmühl sein. Optional ist dabei ein C-Faseranteil von bis zu 38 %.

Bevorzugt ist der Anteil "hard carbon" relativ zu "hard carbon" + "soft carbon" maximal 15 %.

Eine anodische Elektrode umfassend konventionellen Graphit ("soft carbon", Naturgraphit), welcher mit "hard carbon" beschichtet ist, erhöht im Zusammenwirken mit der erfindungsgemäßen kathodischen Elektrode die Stabilität der elektrochemischen Zelle in besonderem Maße.

Vorzugsweise liegen die Elektroden, wie auch der Separator, in Schichten als **Folien oder Lagen** vor. Dies bedeutet, dass die Elektroden wie auch der Separator in Form einer Schicht oder in Form von Schichten aus den entsprechenden Materialien oder Substanzen aufgebaut sind. In der elektrochemische Zelle können diese Schichten oder Lagen übereinander gelegt, laminiert oder gewickelt werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn die Schichten oder Lagen übereinander gelegt werden, ohne diese zu laminieren.

In den vorliegenden elektrochemische Zellen beziehungsweise Batterien sollen die darin verwendeten **Separatoren**, die eine kathodische Elektrode von einer anodischen Elektrode trennen, so ausgestaltet sein, dass sie einen leichten Durchtritt von Ladungsträgern ermöglichen.

Der Separator ist ionenleitend und weist vorzugsweise eine poröse Struktur auf. Im Falle der vorliegenden elektrochemischen Zelle, die mit Lithium-Ionen arbeitet, erlaubt der Separator den Durchtritt von Lithium-Ionen durch den Separator.

Bevorzugt ist, dass der Separator zumindest ein anorganisches Material, bevorzugt zumindest einen keramischen Werkstoff, umfasst. Dabei ist bevorzugt, dass der Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht.

Ein Separator diesen Typs ist prinzipiell aus der WO 99/62620 bekannt bzw. kann nach den dort offenbarten Methoden hergestellt werden. Ein derartiger Separator ist unter dem Handelsnamen Separion® der Firma *Evonik* kommerziell erhältlich.

Vorzugsweise ist der **keramische Werkstoff** für den Separator ausgewählt aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate, Borate zumindest eines Metall-ions.

Weiter vorzugsweise werden hierbei Oxide des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Siliziums, Zirkons und Titans eingesetzt, sowie Silikate (insbesondere Zeolithe), Borate und Phosphate. Derartige Substanzen für Separatoren sowie Verfahren zur Herstellung der Separatoren werden in EP 1 783 852 offenbart.

Dieser keramische Werkstoff weist eine für die Funktion der elektrochemische Zelle ausreichende Porosität auf, ist jedoch im Vergleich zu konventionellen Separatoren, die keinen keramischen Werkstoff umfassen, wesentlich temperaturbeständiger und schrumpft bei höheren Temperaturen weniger. Ein keramischer Separator weist zudem vorteilhaft eine hohe mechanische Festigkeit auf.

Insbesondere im Zusammenspiel mit dem erfindungsgemäßen Aktivmaterial für die kathodische Elektrode, welches eine erhöhte thermische Stabilität und Alterungsbeständigkeit bedingt, kann der keramische Separator in seiner Schichtdicke so verringert werden, dass bei überlegener Sicherheit und mechanischer Festigkeit die Zellgröße verringert und die Energiedichte erhöht werden kann. Dies erlaubt es unter anderem, die erfindungsgemäß angestrebten geringen Dicken der Träger/Elektroden zu erreichen, ohne die Sicherheit der Zelle zu beeinträchtigen.

In der elektrochemischen Zelle der vorliegenden Erfindung sind für den **Separator Dicken** von 2 µm bis 50 µm bevorzugt, insbesondere 5 µm bis 25 µm,

weiter bevorzugt 10 µm bis 20 µm. Die erhöhte thermische Stabilität und Alterungsbeständigkeit der kathodischen Elektrode - wie oben ausgeführt - erlaubt es vorliegend, die Separatorschicht mit ihrem intrinsischen Widerstand im Vergleich zu den Separatoren des Standes der Technik dünner und somit von geringerer Zellimpedanz auszugestalten.

Weiter bevorzugt ist, dass die anorganische Substanz bzw. der keramische Werkstoff in Form von Partikeln mit einem größten Durchmesser von unter 100 nm vorliegt.

Die anorganische Substanz, vorzugsweise die keramischen Partikel, liegt/liegen dabei vorzugsweise auf einem organischen Trägermaterial vor.

Der Separator ist vorzugsweise mit Polyetherimid (PEI) beschichtet.

Bevorzugt wird als **Trägermaterial für den Separator** ein organisches Material verwendet, welches vorzugsweise als nicht verwebtes Vlies ausgestaltet ist, wobei das organische Material vorzugsweise ein Polyethylenglykolterephthalat (PET), ein Polyolefin (PO) oder ein Polyetherimid (PEI), oder Mischungen hiervon, umfasst. Das Trägermaterial ist vorteilhaft als Folie oder dünne Schicht ausgebildet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist oder umfasst besagtes organisches Material ein Polyethylenglykolterephthalat (PET).

In einer bevorzugten Ausführungsform ist dieser Separator, der vorzugsweise als Verbund von zumindest einem organischen Trägermaterial mit zumindest einer anorganischen (keramischen) Substanz vorliegt, als schichtförmiger Verbund in Folienform ausgebildet, der vorzugsweise einseitig oder beidseitig mit einem Polyetherimid beschichtet ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform eines Separators besteht der Separator aus einer Schicht von Magnesiumoxid, die weiter vorzugsweise ein- oder beidseitig mit Polyetherimid beschichtet ist.

In einer weiteren Ausführungsform können 50 bis 80 Gewichtsprozent des Magnesiumoxids durch Calciumoxid, Bariumoxid, Bariumcarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Bariumphosphat oder durch Lithium-, Natrium-, Kaliumborat, oder Mischungen dieser Verbindungen, ersetzt sein.

Das Polyetherimid, mit dem die anorganische Substanz in der bevorzugten Ausführungsform einseitig oder beidseitig beschichtet ist, liegt vorzugsweise in Form des oben beschriebenen (nicht-verwebten) Faservlieses im Separator vor. Der Begriff "Faservlies" bedeutet hierbei, dass die Fasern in nicht gewebter Form vorliegen (non-woven fabric). Derartige Vliese sind aus dem Stand der Technik bekannt und/oder können nach den bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch ein Spinnvliesverfahren oder ein Schmelzblasverfahren wie in DE 195 01 271 A1 referiert.

Polyetherimide sind bekannte Polymere und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise werden derartige Verfahren in der EP 0 926 201 offenbart. Polyetherimide sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Ultem® kommerziell erhältlich. Besagtes Polyetherimid kann erfindungsgemäß im Separator in einer Schicht oder in mehreren Schichten vorliegen, jeweils einseitig und/oder beidseitig auf der Schicht des anorganischen Materials.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Polyetherimid ein weiteres Polymer. Dieses zumindest eine weitere Polymer wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyester, Polyolefin, Polyacrylnitril, Polycarbonat, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyvinylidenfluorid, Polystyrol.

Vorzugsweise ist das weitere Polymer ein Polyolefin. Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen und Polypropylen.

Das Polyetherimid, vorzugsweise in Form des Faservlieses, ist dabei vorzugsweise mit einer oder mehreren Schichten des weiteren Polymers, vorzugsweise des Polyolefins, das vorzugsweise gleichfalls als Faservlies vorliegt, beschichtet.

Die Beschichtung des Polyetherimids mit dem weiteren Polymeren, vorzugsweise des Polyolefins, kann durch Verklebung, Laminierung, durch eine chemische Reaktion, durch Verschweißung oder durch eine mechanische Verbindung erzielt werden. Derartige Polymerverbunde sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus der EP 1 852 926 bekannt.

Vorzugsweise werden die Vliese aus Nanofasern oder aus technischen Gläsern der verwendeten Polymeren gefertigt, wodurch Vliese gebildet werden, die eine hohe Porosität unter Ausbildung geringer Porendurchmesser aufweisen.

Vorzugsweise sind die Faserdurchmesser des Polyletherimid-Vlieses größer als die Faserdurchmesser des weiteren Polymer-Vlieses, vorzugsweise des Polyolefin-Vlieses.

Vorzugsweise weist das aus Polyetherimid gefertigte Faservlies dann einen höheren Porendurchmesser auf als das Faservlies, das aus den weiteren Polymeren gefertigt ist.

Die Verwendung eines Polyolefins zusätzlich zum Polyetherimid gewährleistet eine erhöhte Sicherheit der elektrochemischen Zelle, da bei unerwünschter oder zu starker Erwärmung der Zelle sich die Poren des Polyolefins zusammenziehen und der Ladungstransport durch den Separator hindurch reduziert bzw. beendet wird. Sollte sich die Temperatur der elektrochemischen Zelle soweit erhöhen, dass das Polyolefin zu schmelzen beginnt, wirkt das gegen Temperatureinwirkung sehr stabile Polyetherimid dem Zusammenschmelzen des Separators und damit einer unkontrollierten Zerstörung der elektrochemischen Zelle wirksam entgegen.

Vorteilhaft ist der keramische Separator aus einem biegsamen keramischen Kompositmaterial gebildet. Ein Kompositmaterial (Verbundmaterial) ist aus verschiedenen, miteinander fest verbundenen Materialien hergestellt. Ein solches Material kann auch als Verbundmaterial bezeichnet werden. Insbesondere ist vorgesehen, dass dieses Kompositmaterial aus keramischen Materialien und aus polymeren Materialien gebildet ist. Es ist bekannt, ein Vlies aus PET mit einer keramischen Imprägnierung bzw. Auflage zu versehen. Solche Kompositmaterialien können Temperaturen von über 200°C (teilweise bis 700°C) standhalten.

Vorteilhaft erstreckt sich eine Separatorschicht bzw. ein Separator wenigstens bereichsweise über eine Begrenzungskante wenigstens einer insbesondere benachbarten Elektrode. Besonders bevorzugt erstreckt sich eine Separatorschicht bzw. ein Separator über sämtliche Begrenzungskanten insbesondere benachbarter Elektroden hinaus. So werden auch elektrische Ströme zwischen den Kanten von Elektroden eines Elektrodenstapels verringert beziehungsweise verhindert.

Zur **Herstellung der elektrochemischen Zelle** der Erfindung können Verfahren verwendet werden, die prinzipiell bekannt sind, etwa beispielsweise die Verfahren, die beschrieben sind in *"Handbook of Batteries"*, Third Edition, McGraw-Hill, Editors: D. Linden, T. B. Reddy, 35.7.1.

In einer Ausführungsform wird die Separatorschicht direkt auf der negativen oder der positiven Elektrode oder der negativen und der positiven Elektrode ausgebildet.

Vorzugsweise wird die anorganische Substanz des Separators als Paste oder Dispersion direkt auf die negative Elektrode und/oder die positive Elektrode aufgetragen. Durch Coextrusion entsteht dann ein Laminatverbund. Für die vorliegende Erfindung wird dabei eine Pastenextrusion besonders bevorzugt.

Der Laminatverbund umfasst dann eine Elektrode und den Separator bzw. die beiden Elektroden und den dazwischen liegenden Separator.

Nach der Extrusion kann der entstandene Verbund nach den üblichen Verfahren getrocknet bzw. gesintert werden, falls erforderlich.

Es ist auch möglich, die anodische Elektrode und die kathodische Elektrode sowie die Schicht der anorganischen Substanz, also den Separator, getrennt voneinander herzustellen. Die anorganische Substanz beziehungsweise der keramische Werkstoff liegt/liegen dann vorzugsweise in Form einer Folie vor. Die getrennt voneinander hergestellten Elektroden und der Separator werden dann kontinuierlich und getrennt einer Prozessoreinheit zugeführt, wobei die zusammengeführte negative Elektrode mit dem Separator und der positiven Elektrode zu einem Zellenverbund gelegt (bevorzugt) oder laminiert oder gewickelt werden. Die Prozessoreinheit umfasst oder besteht vorzugsweise aus Kaschierwalzen. Ein derartiges Verfahren ist aus der WO 01/82403 bekannt.

Beispiele

Im Folgenden ist die Herstellung einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, umfassend die beiden Elektroden, insbesondere hier die kathodische Elektrode und den Separator in einem Elektrolyten mit Umhausung, beschreiben.

Erfindungsgemäß kann aufgrund der erhöhten thermischen Stabilität und Alterungsbeständigkeit der kathodischen Elektrode eine deutlich geringere Separatordicke gewählt werden (als bei alleiniger Verwendung von Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid für die kathodische Elektrode) und somit insgesamt eine höhere Energie- und Leistungsdichte erzielt werden.

a) Aus Dimethylformamid werden elektrostatisch Polyetherimid-Fasern mit einem mittleren Faserdurchmesser von ca. 2 µm gesponnen und diese zu einem Faservlies verarbeitet, das eine Dicke von ca. 15 µm aufweist.

b) 25 Gew.-Teile $LiPF_6$ und 20 Gew.-Teile Ethylencarbonat, 10 Gew.-Teile Propylencarbonat oder EMC, 25 Gew.-Teile Magnesiumoxid und 5 g Kynar 2801®, ein Bindemittel, werden miteinander vermischt und in einem Disperser solange dispergiert, bis eine homogene Dispersion entstanden ist.

c) Eine unter b) hergestellte Dispersion wird auf das unter a) hergestellte Vlies aufgetragen, so dass die aufgetragene Schicht ungefähr eine Stärke von 20 µm aufweist (**Separator**).

d) Auf eine Aluminium-Folie der Stärke 18 µm wird mittels eines Extruders eine Masse eines Gemischs aus 75 Gew.-Teilen MCMB 25/28® (Mesocarbonmicrobeads (Osaka Gas Chemicals), 10 Gew.-Teilen Lithiumoxalatoborat, 8 Gew.-Teilen Kynar 2801® und 7 Gew.-Teilen Propylencarbonat aufgetragen, wobei eine Schichtstärke der aufgetragenen Schicht von ca. 20 bis 40 µm resultiert (**anodische Elektrode**).

e) Auf eine Aluminium-Folie der Stärke 18 µm wird eine Paste eines Gemischs aus 50 Gew.-Teilen Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid

(NMC) in Schichtstruktur, 30 Gew.-Teilen Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur, 10 Gew.-Teilen Kynar 2801® und 10 Gew.-Teilen Propylencarbonat aufgetragen (**kathodische Elektrode**).

f) Die nach c), d) und e) hergestellten Lagen werden auf eine Wickelmaschine gewickelt, so dass das Produkt nach c) zwischen die Beschichtungen der Produkte nach d) und e) zu liegen kommt, wobei das Polyetherimid-Vlies die Beschichtung des Produkts nach Beispiel e) kontaktiert. Die Metallfolien (Kollektorfolien) werden verbunden und mit Ableitern versehen und das System in eine Schrumpffolie eingehaust.

Die **Anode** ist im Rahmen der vorliegenden Beispile vorteilhaft ein Graphitsystem aus einem "soft carbon" beschichtet mit einem "hard carbon", wobei "hard carbon" nur bis zu 15 % vorliegt.

Die Kathode ist ausgelegt für großformatige Stapelzellen, d.h. insbesondere als oder in Pattern-Form beschichtet. Die daraus entstanden Zellen zeigen auch in der "high energy"-Ausführung eine hohe Belastbarkeit dauerhaft bis 10C, sind alterungsresistent und verfügen über hervorragende Zykleneigenschaften > 5.000 Vollzyklen (80 %). Manipulierter Eintrag einer Kupferfluse oder eines Spans wurden durch die Polymere, die eininjiziert wurden, umhüllt und konnten so keinen sektoralen "hot spot" ausbilden. Die "high-power"-Ausführung ist äußerst zyklenstabil und belastbar, über > 20C hinaus.

Bezüglich des Elektrolyten konnte gezeigt werden, dass es hier ausreichend ist, einfache Mischungen wie EC/EMC 1 : 3 mit einem Additiv wie VC oder "redox shuttle" (ohne weitere, z.T. umweltschädlich wirkende, bedenkliche Additive) einzusetzen, da die Additivwirkung über die Mikroinjektion in der Elektrode gegeben ist. Dadurch wird der Elektrolyt umweltfreundlicher und billiger und es konnte ein sehr gutes Resultat in Übererfüllung des Kaltstartstromes ("cold cranking test") nachgewiesen werden.

Patentansprüche

1. Kathodische Elektrode für eine elektrochemische Zelle umfassend zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder:

   (1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder

   (2) eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder

   (3) eine Mischung aus (1) und (2)

   umfasst,

   wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist.

2. Elektrochemische Zelle, umfassend:

   - eine kathodische Elektrode umfassend zumindest einen Träger, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder

     (1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder

     (2) zumindest eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur oder

     (3) eine Mischung aus (1) und (2)

     umfasst,

     wobei der Träger ein metallisches Material umfasst, insbesondere Aluminium, und der Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist, wobei der Träger vorzugsweise als Kollektorfolie ausgebildet ist;

- eine anodische Elektrode und
- einen Separator, welcher wenigstens teilweise auf oder zwischen einer kathodischen Elektrode und/oder einer anodischen Elektrode angeordnet ist.

3. Kathodische Elektrode nach Anspruch 1 oder elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aktivmaterial zumindest 50 % von zumindest einer Lithium-Polyanion-Verbindung umfasst, wobei diese vorzugsweise aus der Gruppe der Na-Superionenleiter, Pyrophosphate, Olivine, amorphe Eisenphosphate, MoXOH, Brannerite oder Borate ausgewählt sind.

4. Kathodische Elektrode oder elektrochemische Zelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung ausgewählt ist aus der Untergruppe umfassend $M^{3+}(X^{6+}O_4)_3$, $LiM^{3+}{}_2(X^{6+}O_4)_2(X^{5+}O_4)$, $LiM^{3+}{}_2(X^{5+}O_4)_3$, $LiM^{4+}{}_2(X^{5+}O_4)_3$, $Li_2M^{4+}M^{3+}(X^{5+}O_4)_3$, $Li_2M^{5+}M^{3+}(X^{5+}O_4)_3$, $M^{5+}M^{4+}(X^{5+}O_4)_3$, $M^{5+}OX^{5+}O_4$, $LiM^{4+}OX^{5+}O_4$, $M^{4+}OX^{6+}O_4$ und $Li_2M^{4+}OX^{4+}O_4$.

5. Kathodische Elektrode nach Anspruch 1 oder elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aktivmaterial zumindest 30 Mol % Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid, vorzugsweise zumindest 50 Mol %, umfasst, sowie zugleich zumindest 10 Mol %, vorzugsweise zumindest 30 Mol % Lithium Mangan Oxid, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl des Aktivmaterials der kathodischen Elektrode.

6. Kathodische Elektrode nach Anspruch 1 oder elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass NMC und LMO zusammen zumindest 60 Mol % des Aktivmaterials ausmachen, weiter bevorzugt zumindest 70 Mol %, weiter bevorzugt zumindest 80 Mol %, weiter bevorzugt zumindest 90 Mol %, weiter bevorzugt zumindest 96 Mol %, jeweils be-

zogen auf die Gesamtmolzahl des Aktivmaterials der kathodischen Elektrode.

7. Kathodische Elektrode oder elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das auf dem Träger aufgebrachte Material zu 80 bis 90 Gewichtsprozent besagtes Aktivmaterial umfasst, weiter bevorzugt zu 86 bis 93 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials wie auf dem Träger aufgebracht.

8. Kathodische Elektrode oder elektrochemische Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kathodische Elektrode einen Stabilisator umfasst, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von bis zu 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise bis zu 3 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der auf den Träger aufgebrachten Masse der kathodischen Elektrode.

9. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Elektrode zumindest einen Träger umfasst, welcher vorzugsweise Kupfer oder einen Kohlefaserverbundwerkstoff umfasst, wobei der besagte Träger eine Stärke von 15 µm bis 45 µm aufweist.

10. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 2 oder nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht, wobei dieses organische Trägermaterial vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst oder ist.

11. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 2 oder nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator einseitig oder beidseitig mit einem Polyetherimid beschichtet ist.

12. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Werkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate oder Borate zumindest eines Metallions.

13. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator eine Dicke von 2 bis 50 µm, bevorzugt von 5 bis 25 µm aufweist.

14. Verwendung der kathodischen Elektrode oder der elektrochemischen Zelle nach einem der vorstehenden Ansprüche in Lithium-Ionen-Batterien zum Betrieb von Elektrowerkzeugen und zum Antrieb von Fahrzeugen, insbesondere von vollständig oder überwiegend elektrisch angetriebenen Fahrzeugen oder von Fahrzeugen im sogenannten "Hybrid"-Betrieb, also gemeinsam mit einem Verbrennungsmotor, oder gemeinsam mit einer Brennstoffzelle, sowie in stationären Batterie-Anwendungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/66 H01M4/485 H01M4/505 H01M4/525
ADD.

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 practical, 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 2005/271943 A1 (PARK HEY W [KR] ET AL PARK HEY WOONG [KR] ET AL) 8 December 2005 (2005-12-08) abstract paragraph [0047] - paragraph [0049] paragraph [0061] -----	1,2,5-7, 9-14
X	US 2007/026315 A1 (LAMPE-ONNERUD CHRISTINA M [US] ET AL) 1 February 2007 (2007-02-01) abstract paragraph [0104] - paragraph [0106] paragraph [0115] ----- -/--	1-4, 7-10,13, 14

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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
3 August 2011	11/08/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Martín Fernández, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000838

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/015058 A1 (TAKEZAWA HIDEHARU [JP] ET AL) 18 January 2007 (2007-01-18) abstract paragraph [0040] - paragraph [0042] paragraph [0048] -----	1-4,14
E L	WO 2011/045028 A1 (LI TEC BATTERY GMBH [DE]; SCHAEFER TIM [DE]; GUTSCH ANDREAS [DE]) 21 April 2011 (2011-04-21) abstract page 20 -----	1,2,5-14
A	WO 2007/021087 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 22 February 2007 (2007-02-22) -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/000838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005271943 A1	08-12-2005	BR PI0508238 A	17-07-2007
		CA 2561743 A1	12-01-2006
		CN 1938883 A	28-03-2007
		EP 1730802 A1	13-12-2006
		JP 4637899 B2	23-02-2011
		JP 2007531216 A	01-11-2007
		WO 2006004279 A1	12-01-2006
		KR 20060044953 A	16-05-2006
		RU 2315395 C1	20-01-2008
US 2007026315 A1	01-02-2007	EP 2038946 A2	25-03-2009
		JP 2009541938 A	26-11-2009
		KR 20090024288 A	06-03-2009
		US 2009181296 A1	16-07-2009
		US 2011059349 A1	10-03-2011
		WO 2008002486 A2	03-01-2008
US 2007015058 A1	18-01-2007	CN 1897331 A	17-01-2007
		KR 20070009447 A	18-01-2007
WO 2011045028 A1	21-04-2011	DE 102009049326 A1	21-04-2011
WO 2007021087 A1	22-02-2007	CN 101223658 A	16-07-2008
		EP 1917692 A1	07-05-2008
		US 2007048597 A1	01-03-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/000838

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M4/66 H01M4/485 H01M4/505 H01M4/525
ADD.

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 2005/271943 A1 (PARK HEY W [KR] ET AL PARK HEY WOONG [KR] ET AL) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) Zusammenfassung Absatz [0047] - Absatz [0049] Absatz [0061] -----	1,2,5-7, 9-14
X	US 2007/026315 A1 (LAMPE-ONNERUD CHRISTINA M [US] ET AL) 1. Februar 2007 (2007-02-01) Zusammenfassung Absatz [0104] - Absatz [0106] Absatz [0115] ----- -/--	1-4, 7-10,13, 14

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" älteres Dokument, 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 anderen 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
3. August 2011	11/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Martín Fernández, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/000838

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/015058 A1 (TAKEZAWA HIDEHARU [JP] ET AL) 18. Januar 2007 (2007-01-18) Zusammenfassung Absatz [0040] - Absatz [0042] Absatz [0048] -----	1-4,14
E L	WO 2011/045028 A1 (LI TEC BATTERY GMBH [DE]; SCHAEFER TIM [DE]; GUTSCH ANDREAS [DE]) 21. April 2011 (2011-04-21) Zusammenfassung Seite 20 -----	1,2,5-14
A	WO 2007/021087 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 22. Februar 2007 (2007-02-22) -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/000838

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005271943 A1	08-12-2005	BR PI0508238 A	17-07-2007
		CA 2561743 A1	12-01-2006
		CN 1938883 A	28-03-2007
		EP 1730802 A1	13-12-2006
		JP 4637899 B2	23-02-2011
		JP 2007531216 A	01-11-2007
		WO 2006004279 A1	12-01-2006
		KR 20060044953 A	16-05-2006
		RU 2315395 C1	20-01-2008
US 2007026315 A1	01-02-2007	EP 2038946 A2	25-03-2009
		JP 2009541938 A	26-11-2009
		KR 20090024288 A	06-03-2009
		US 2009181296 A1	16-07-2009
		US 2011059349 A1	10-03-2011
		WO 2008002486 A2	03-01-2008
US 2007015058 A1	18-01-2007	CN 1897331 A	17-01-2007
		KR 20070009447 A	18-01-2007
WO 2011045028 A1	21-04-2011	DE 102009049326 A1	21-04-2011
WO 2007021087 A1	22-02-2007	CN 101223658 A	16-07-2008
		EP 1917692 A1	07-05-2008
		US 2007048597 A1	01-03-2007