

(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. Mai 2014 (22.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/076301 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01G 11/54 (2013.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/056 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 16/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/074162

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. November 2013 (19.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 022 607.1

19. November 2012 (19.11.2012)

DE

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V. [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: SCHULZ, Jochen; Am Schenkenfeld 41, 97209
Veitshöchheim (DE). UEBE, Jochen; Annastr. 13, 97072
Würzburg (DE). BITTNER, Andreas; Balthasar-
Neumann-Str. 38, 97236 Randersacker (DE). GUNTOW,
Uwe; Dr.-Heinr.-Wunderl.-Str. 4, 97076 Würzburg (DE).
OLOWSKI, Birke-Elisabeth; Speckertsweg 72a, 97209
Veitshöchheim (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Theresienhöhe 13, 80339 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, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— mit Informationen über die Einbeziehung von fehlenden
Teilen und/oder Bestandteilen durch Verweis (Regel 20
Absatz 6)

(54) Title: SOLID/GEL ELECTROLYTE BATTERY HAVING A BINDER COMPOSED OF AN INORGANIC-ORGANIC
HYBRID POLYMER AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SAID BATTERY

(54) Bezeichnung : FESTSTOFF-/GELELEKTROLYT-AKKUMULATOR MIT BINDER AUS ANORGANISCH-
ORGANISCHEM HYBRIDPOLYMER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a lithium battery or a combination thereof with a double-layer capacitor, said battery being
characterized by a solid electrolyte or gel electrolyte and a binder made of inorganic-organic hybrid polymer. By means of the new
binder concept presented here, it is possible to revolutionize the contacting of the individual components in said batteries and thus to
enable a fundamental improvement of the ion transport. Associated therewith is a new, fast, simple, and flexible production method
for lithium batteries that optimizes said batteries in regard to safety, stability, environmental friendliness, and performance.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Lithium-Akkumulator oder dessen Kombination mit einem
Doppelschichtkondensator, welcher sich durch einen Feststoff- bzw. Gelelektrolyten und einen Binder aus anorganisch-organischem
Hybridpolymer auszeichnet. Durch das hier vorgestellte neue Binderkonzept ist es möglich, in diesen Akkumulatoren die
Kontaktierung der einzelnen Komponenten zu revolutionieren und so eine grundlegende Verbesserung des Ionentransportes zu
ermöglichen. Damit verbunden ist ein neues, schnelles, einfaches und flexibles Herstellungsverfahren für Lithium-Akkumulatoren,
das diese hinsichtlich Sicherheit, Stabilität, Umweltfreundlichkeit und Leistungsfähigkeit optimiert.



WO 2014/076301 A1

Feststoff-/Gelelektrolyt-Akkumulator mit Binder aus anorganisch-organischem Hybridpolymer und Verfahren zu dessen Herstellung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Lithium-Akkumulator oder dessen Kombination mit einem Doppelschichtkondensator, welcher sich durch einen Feststoff- bzw. Gelelektrolyten und einen Binder aus anorganisch-organischem Hybridpolymer auszeichnet. Durch das hier vorgestellte neue Binderkonzept ist es möglich, in diesen Akkumulatoren die Kontaktierung der einzelnen Komponenten zu revolutionieren und so eine grundlegende Verbesserung des Ionentransportes zu ermöglichen. Damit verbunden ist ein neues, 10 schnelles, einfaches und flexibles Herstellungsverfahren für Lithium-Akkumulatoren, das diese hinsichtlich Sicherheit, Stabilität, Umweltfreundlichkeit und Leistungsfähigkeit optimiert.

Bisher wurde der Transport von Lithium-Ionen durch die Elektroden verschiedenster Varianten wiederaufladbarer Lithium-Batterien - neben der Leitfähigkeit der Aktivmaterialien selbst - vor allem durch die Einstellung einer gewissen Porosität und einen, diese Poren infiltrierenden, Flüssigelektrolyten ermöglicht.

Das Problem bei diesen Elektrolyten ist, dass die Lösungsmittel wie DEC, DMC, EMC durch ihre leichte Entflammbarkeit die Sicherheit der Akkumulatoren beeinträchtigen.

Zudem wechselwirken diese Elektrolyte stark mit dem Elektrodenaktivmaterial, was zu einer Degradation der Batterie und einen Verlust an Speichervermögen führt.

Eine Möglichkeit, um eine Verbesserung der Sicherheit von Batterien zu bewirken, ist der Einsatz von nicht brennbaren Feststoffelektrolyten. Da eine Infiltration von Elektrodenporen bei solchen Elektrolyten allerdings nicht mehr möglich ist, führt dies zu einem erschwerten Ionentransport durch die Elektroden. Dies bewirkt einen erhöhten Widerstand und folglich eine Verminderung der Leistungsdichte der Akkumulatoren.

Ein weiteres Problem solcher Feststoffelektrolyte ist die Kontaktierung mit den Elektroden. So führt deren Beschichtung mit einer Aktivmaterialschiicht zu unerwünschten Reaktionen bei der Herstellung. Die Kombination mit auf Stromableitern aufgebrachtten Elektroden wird zum einen durch den schlechten Zusammenhalt und zum anderen durch den lediglich punktuellen Kontakt erschwert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Bereitstellung eines Akkumulators mit Festelektrolyten, welcher eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Kontaktierung der Elektroden mit dem Festelektrolyten ermöglicht.

Die Aufgabe wird durch den Lithium-Akkumulator gemäß Anspruch 1, das Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Akkus gemäß Anspruch 14 und die Verwendung eines anorganisch-organischen Hybridpolymers gemäß Anspruch 21

gelöst. Die abhängigen Ansprüche stellen bevorzugte Ausgestaltungsformen der Erfindung dar.

Erfindungsgemäß wird somit ein Lithium-Akkumulator bereitgestellt, enthaltend

- a) mindestens zwei Elektroden, wobei mindestens eine Elektrode ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden/-deinterkalierenden Substanzen und elektrisch leitfähigen Substanzen, sowie Mischungen daraus, enthält;
- b) mindestens einen Feststoff- oder Gelelektrolyten, welcher zwischen den mindestens zwei Elektroden angeordnet ist; und
- c) mindestens einen Li-Ionen-leitenden Binder mit oder ohne Lithiumsalz, welcher das Elektrodenmaterial und/oder den Feststoff- oder Gelelektrolyten kontaktiert.

Der Akkumulator ist dadurch gekennzeichnet, dass der Binder ein Lithium-Ionen-leitfähiges anorganisch-organisches Hybridpolymer enthält oder daraus besteht.

Das Novum der Erfindung ist daher ein Lithium-Ionen-leitfähiges Hybridpolymermaterial, das überraschenderweise die zusätzliche Eigenschaft einer Bindewirkung aufweist. Über die Kombination von anorganischen und organischen Bereichen des Hybridpolymers lassen sich die verschiedensten Funktionalitäten erzeugen und damit die Eigenschaften des Hybridpolymers gezielt einstellen. Somit kann der Binder auf spezifische Elektroden und Feststoffelektrolyte abgestimmt werden und ein Optimum aus elektrischer und ionischer Leitfähigkeit und Bindewirkung erreicht werden.

Die hohe Temperaturbelastbarkeit und Stabilität eines Hybridpolymerbinders gegenüber Reaktionen mit den Aktivmaterialien und/oder Elektrolytmaterialien (z.B. Festkörperelektrolytmaterialien) garantiert zusätzlich eine höhere Sicherheit gegenüber wiederaufladbaren Lithium-Batterien und/oder Doppelschichtkondensatoren aus dem Stand der Technik.

Ferner zeichnet sich ein Binder aus Hybridpolymer - im Gegensatz zu den im Stand der Technik verwendeten Materialien wie PVDF und NMP – dadurch aus, dass er umweltfreundlich und nicht gesundheitsschädlich ist (F-freier Binder, keine gesundheitsschädlichen Lösungsmittel nötig).

5

Zudem kann durch den Hybridpolymerbinder eine so hohe Bindewirkung erzielt werden, dass die Verwendung von passivem Material, das ausschließlich dem Zweck der Bindung dient, eingespart werden kann. Neben ökonomischen Vorteilen wird dadurch zudem eine Gewichtsersparnis erreicht.

10

Ein Binder aus Hybridpolymer zeichnet sich ferner durch die besondere Eigenschaft einer guten Lithium-Ionen-Leitfähigkeit aus. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform ist der erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Akku dadurch gekennzeichnet, dass der Binder Lithiumsalz enthält und eine ionische Leitfähigkeit von $\geq 10^{-4}$ S/cm, optional 10^{-4} bis 10^{-3} S/cm, bevorzugt $> 10^{-4}$ S/cm, besonders bevorzugt $\geq 10^{-3}$ S/cm, aufweist.

15

Die ionische Leitfähigkeit des anorganisch-organischen Hybridpolymerbinders ist vor allem dann sehr hoch, wenn in dessen anorganisch-oxidischem Gerüst Si-O-Li-Bindungen bzw. Si-O⁻ Li⁺-Bindungen enthalten sind. Bevorzugt weisen die anorganischen Bereiche des Hybridpolymers deshalb Si-O-Li-Bindungen auf. Zusätzlich können darin oxidische Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B, Zr, Al, Ti, Ge, P, As, Mg, Ca, Cr und W, eingebaut sein.

20

25

Weiterhin kann das Polymer organische Substituenten (primär an Si gebunden) aus Vinyl, Alkyl, Acryl, Methacryl, Epoxy, PEG, Aryl, Styryl, (Per)fluoroalkyl, (Per)fluoroaryl, Nitril, Isocyanat oder organischen Carbonaten enthalten. Speziell Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Styrol-, Epoxy- oder Cyanurat-Funktionalitäten können zur Härtung des Prepolymers genutzt werden (d.h. zum Aufbau des organischen Netzwerks). Mit der organischen Modifizierung können zusätzlich Materialeigenschaften wie zum Beispiel thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

30

35

Der Binder kann zudem ein Lithiumsalz, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆, LiSiF₆, LiBF₄, LiBr, LiI, LiSCN, LiSbF₆,

LiAsF₆, LiTfa, LiDFOB, LiBOB, LiTFSI, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, LiC(C₂F₅SO₂)₃, enthalten, wodurch die ionische Leitfähigkeit weiter gesteigert werden kann.

5 Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit kann der Binder metallisch leitende oder halbleitende Zusätze enthalten, insbesondere Graphite, Graphene und CNTs.

10 Bevorzugt ist das Elektrodenmaterial zumindest einer Elektrode ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffen, Legierungen aus Si, Li, Ge, Sn, Al, Sb, etc., Li₄Ti₅O₁₂, Li_{4-y}A_yTi_{5-x}M_xO₁₂ (A = Mg, Ca, Al; M = Ge, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon), Li(Ni,Co,Mn)O₂, Li_{1+x}(M,N)_{1-x}O₂ (M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon),
 15 (Li,A)_x(M,N)_zO_{v-w}X_w (A = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon; X = F, Si), LiFePO₄, (Li,A)(M,B)PO₄ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Cr oder
 20 eine Kombination davon), LiVPO₄F, (Li,A)₂(M,B)PO₄F (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu oder eine Kombination davon), Li₃V₂PO₄, Li(Mn,Ni)₂O₄, Li_{1+x}(M,N)_{2-x}O₄ (M = Mn; N = Co, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon) und Mischungen oder Kombinationen derselbigen.

25 Der Feststoffelektrolyt kann Li-Ionen-leitende Feststoffe enthalten oder daraus bestehen und/oder der Gelelektrolyt kann Li-Ionen-leitende Gele enthalten oder daraus bestehen.

30 Bei dem Hybridpolymerbinder handelt es sich um ein stabiles und zugleich elastisches Material, wodurch grundsätzlich Li-Ionen-Akkus mit sowohl mit hoher Stabilität als auch hoher Elastizität bereitgestellt werden können. Er ist somit besonders geeignet für Materialien mit hoher Volumenausdehnung wie z.B. Si (Ausdehnung: 300 % - 400 %).

35

Des Weiteren ist es mit einem Hybridpolymerbinder erstmals möglich, einen ganz neuartigen Elektrolyt-Typ herzustellen. Dieser besteht aus Feststoffelektrolytpartikeln (z.B. aus Lithium-Ionen-leitenden Gläsern) und ist wiederum verbunden durch den Lithium-Ionenleitenden Binder.

5

Unter dem Begriff „partikulär“ bzw. dem Begriff „Partikel“ werden erfindungsgemäß nicht nur runde Körper verstanden, sondern beispielsweise auch Körper in Form von Blättchen, Stäbchen, Drähten und/oder Fasern.

10

Durch die vorliegende Erfindung ist es erstmals möglich einen neuartigen Lithium-Akkumulator bereitzustellen, der komplett aus Partikeln zwischen Stromableitern besteht, die vollständig mit ein und demselben Lithium-Ionenleitenden Hybridpolymerbinder verbunden sind. Hierdurch kann eine sehr hohe Flexibilität der Akkuelemente erreicht werden, welche eine hohe Stabilität des Akkumulators bezüglich mechanischer Beanspruchung sowie in Bezug auf eine Partikelausdehnung/-kontraktion durch Ioneninterkalation/-deinterkalation bewirkt.

15

20

Eine bevorzugte Ausgestaltungsform des Akkumulators ist deshalb dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial und/oder der Feststoffelektrolyt Partikel enthält oder daraus besteht, bevorzugt Partikel mit einer Partikelgröße von 10 nm bis 100 µm.

25

Mindestens eine Elektrode des Li-Ionen-Akkumulators kann keinen oder mindestens einen Stromableiter enthalten.

30

Mindestens eine Elektrode, ein Festkörperelektrolyt, ein Gelelektrolyt und/oder ein Flüssigelektrolyt kann mindestens ein Lithiumsalz, bevorzugt ein Lithiumsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTfa , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, enthalten.

35

Ferner kann der Li-Ionen-leitenden Binder

a) sich erst oberhalb von 300 °C thermisch zersetzen;

- b) ein E-Modul von 10 kPa bis 100 MPa, bevorzugt 10 kPa bis 1 MPa aufweisen; und/oder
- c) eine elektrochemische Stabilität, gemessen gegen Pt und mit LiPF_6 und mit LiClO_4 sowie gegen $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ und mit LiPF_6 , bis über 5 V vs. Li/Li^+ aufweisen.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform weist die wiederaufladbare Lithium-Batterie mindestens einen Doppelschichtkondensator auf.

Ferner kann die Lithium-Batterie einen Flüssigelektrolyten enthalten, wobei der Flüssigelektrolyt bevorzugt eine Li-Ionen-leitende Flüssigkeit, besonders bevorzugt eine Flüssigkeit enthaltend ein Lithiumsalz, insbesondere eine Flüssigkeit enthaltend ein Lithiumsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTfa , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, enthält oder daraus besteht. Optional kontaktiert der Flüssigelektrolyt den Li-Ionen-leitenden Binder.

10

15

Erfindungsgemäß wird auch ein Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Akkumulators bereitgestellt, bei dem

20

- a) ein Sol aus einem organisch modifizierten, polysiloxanhaltigen Material bereitgestellt wird und mit Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden/-deinterkalierenden Substanzen, elektrisch leitfähigen Substanzen und Feststoffelektrolytmaterial gemischt wird und gegebenenfalls mit mindestens einem organischen Lösungsmittel gemischt wird,

25

- b) das organische Lösungsmittel abgetrennt wird, wobei Material mit einer Beschichtung aus Binder entsteht;
- c) das Material, welches nun eine Beschichtung aus Binder aufweist, isoliert, getrocknet und gehärtet wird; und

30

- d) das beschichtete Material zu mindestens einer Elektroden- und/oder Elektrolytlage verpresst wird oder mit mindestens einem Lösungsmittel als Paste verarbeitet und zu mindestens einer Elektroden- und/oder Elektrolytlage verarbeitet wird, und

- e) mindestens ein Feststoffelektrolyt und/oder Gelelektrolyt zwischen der mindestens einen und mindestens einer weiteren Elektrode, jeweils mit oder ohne Stromableiter, angeordnet wird, und optional mindestens ein Flüssigelektrolyt zugegeben wird, sodass der Elektrolyt die mindestens zwei Elektroden kontaktiert.

Unter einem Sol ist eine kolloidale Dispersion in einem Lösungsmittel zu verstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach und kostengünstig ist.

Das Verfahren kann dadurch gekennzeichnet sein, dass in Schritt a) zusätzlich mindestens ein Lithiumsalz, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTfa , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, zugegeben wird und/oder mindestens ein Härter zugegeben wird.

Das Elektrodenmaterial zumindest einer Elektrode ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffen, Legierungen aus Si, Li, Ge, Sn, Al, Sb, etc., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-y}\text{A}_y\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg, Ca, Al}$; $\text{M} = \text{Ge, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Mo, V, Ta}$ oder eine Kombination davon), $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M,N})_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$ oder eine Kombination davon; $\text{N} = \text{Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd}$ oder eine Kombination davon), $(\text{Li,A})_x(\text{M,N})_z\text{O}_{v-w}\text{X}_w$ ($\text{A} = \text{Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid}$ oder eine Kombination davon; $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$ oder eine Kombination davon; $\text{N} = \text{Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd}$ oder eine Kombination davon; $\text{X} = \text{F, Si}$), LiFePO_4 , $(\text{Li,A})(\text{M,B})\text{PO}_4$ (A oder $\text{B} = \text{Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid}$ oder eine Kombination davon; $\text{M} = \text{Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Cr}$ oder eine Kombination davon), LiVPO_4F , $(\text{Li,A})_2(\text{M,B})\text{PO}_4\text{F}$ (A oder $\text{B} = \text{Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid}$ oder eine Kombination davon; $\text{M} = \text{Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu}$ oder eine Kombination davon), $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M,N})_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}$; $\text{N} = \text{Co, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Mo, V, Ta}$ oder eine Kombination davon) und Mischungen oder Kombinationen derselben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Festkörperelektrolyt Li-Ionen-leitende Feststoffe oder besteht daraus, insbesondere Li-Ionen-leitende Gläser, und/oder der Gelelektrolyt Li-Ionen-leitende Gele oder besteht daraus, insbesondere Li-Ionen-leitende Hybridpolymere, und/oder der Flüssigelektrolyt Li-Ionen-leitende Flüssigkeiten oder besteht daraus.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Elektrodenmaterial und/oder der Feststoffelektrolyt Partikel oder besteht daraus, bevorzugt Partikel mit einer Partikelgröße von 10 nm bis 100 µm.

Das organische Lösungsmittel kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln, welche das organisch modifizierte, polysiloxanhaltige Material lösen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ferner dadurch gekennzeichnet sein, dass

- a) bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C für 20 bis 40 min getrocknet wird; und/oder
- b) bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C für 0,5 bis 5 Stunden gehärtet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt zur Herstellung der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterie verwendet.

Durch die Möglichkeit einer variablen Einstellung der Eigenschaften über das Verhältnis von Anorganik zu Organik oder die verschiedenen funktionellen Gruppen ist eine Anpassung an die unterschiedlichsten Verwendungszwecke möglich. Ein solcher Verwendungszweck wäre zum Beispiel der Einsatz des neuen Materials als leitfähigen Haftvermittler.

Erfindungsgemäß wird daher die Verwendung eines anorganisch-organischen Hybridpolymers als Bindemittel in einem Lithium-Akkumulator und/oder Doppelschichtkondensator und/oder als leitfähigen Haftvermittler vorgeschlagen.

Anhand des nachfolgenden Beispiels und der Figuren soll der erfindungsge-

mäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier dargestellten spezifischen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

5 Figur 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Li^+ -leitfähigen Hybridpolymers. Die geschwungenen Linien stellen organische Seitenketten dar. Diese sind entweder verknüpft (= organisches Polymer) oder frei beweglich.

10 Figur 2 zeigt das verbesserte Akkuprinzip durch den Li^+ -leitfähigen Hybridpolymerbinder. Im Stand der Technik ist es üblich, zwischen den beiden Elektroden, die jeweils aus Aktivmaterial 3 und Leitruf 4 auf einem Stromableiter 5 bestehenden, einen Li^+ -leitenden Feststoff 1 anzuordnen. Erfindungsgemäß ist zwischen dem Aktivmaterial 3 und dem Leitruf 4 der beiden Elektroden ein Li^+ -leitendes anorganisch-organisches Hybridpolymer 2 angeordnet, welches einen hohen Li^+ -Fluss über den gesamten Raum zwischen den beiden Elektroden und durch die Elektroden gewährleistet. Natürlich kann auch hier noch ein Li^+ -leitender Feststoff 1 zwischen den beiden Elektroden angeordnet werden. Entscheidend ist, dass das anorganisch-organische Hybridpolymer 2 die Kontaktierung zwischen dem Aktivmaterial 3, dem Leitruf 4 und dem Li^+ -leitenden Feststoff wesentlich verbessert. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist zwischen den Elektroden neben dem anorganisch-organischen Hybridpolymer 2 ein Feststoffelektrolyt 6 angeordnet, welcher aus Li^+ -leitenden Partikeln besteht.

25 Figur 3 zeigt das Zyklovoltammogramm (A), die Lade-/Entladekurven (B) und die Impedanzmessung (C) einer mit Li^+ -leitfähigen Hybridpolymer hergestellten Anode, enthaltend Graphit und Leitruf, mit LiPF_6 -Elektrolyt gegen Li/Li^+ gemessen.

30 Figur 4 zeigt das Zyklovoltammogramm (A), die Lade-/Entladekurven (B) und die stabile Zyklenfestigkeitsmessung (C) einer mit Li^+ -leitfähigen Hybridpolymer hergestellten Kathode, enthaltend $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ und Leitruf, mit LiPF_6 -Elektrolyt gegen Li/Li^+ gemessen.

Beispiel – Herstellung eines Lithium-Akkumulators mit HybridpolymerSchritt 1: Synthese von einem Li^+ -leitfähigen Hybridpolymerbinder

5 In einem 250 ml Kolben werden 152 g (0,29 mol) 2-Methoxypolyethylenoxydpropyltrimethoxysilan mit 2,634 g Lithiumhydroxid gerührt (Mischung 1).

Parallel werden in einen 100 ml Kolben 23,6 g (0,1 mol) 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan mit 140 g Diethylcarbonat eingewogen, wozu 2,7 g (0,15 mol) destilliertes Wasser hinzugefügt werden (Mischung 2). Die Mischung wird ge-
10 rührt.

Nach Erreichen des Klarpunktes von Mischung 2 wird dieser die homogene Mischung 1 zugesetzt.

15 Nach einigen Tagen wird das Lösungsmittel abrotiert bei 40°C und 28 mbar.

Schritt 2: Beschichten von Batteriematerial mit dem Hybridpolymerbinder

20 In einem 1 l Kolben werden 30 g Batteriematerialpartikel (z.B. $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ Partikel) unter Argon eingewogen. Anschließend werden 400 g Dimethylcarbonat und 3 g Hybridpolymerbinder aus Schritt 1 (optional mit Lithiumsalz oder 0,03 g Bortrifluoridethylamin-komplex) hinzugewogen.

25 Der Kolben wird am mit Argon gespülten Rotationsverdampfer langsam bewegt.

Nach ca. 30 min wird bei 40 °C mit dem Abrotieren begonnen bis 12 mbar.

30 Abschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und 1 Stunde unter diesen Bedingungen abrotiert.

Die resultierenden, beschichteten Partikel können über lange Zeit gelagert werden.

35

Schritt 3: Herstellung von Elektroden, Elektrolyten und Akkumulatoren

Das mit Hybridpolymerbinder beschichtete Aktivmaterial und/oder der Hybridpolymerbinder beschichtete Leitzusatz aus Schritt 2 wird ohne weitere Vor- oder Nachbehandlung auf Aluminium oder Kupfer verpresst, wodurch eine Elektrode (Anode bzw. Kathode) für einen Li-Ionen-Akku hergestellt wird.

Um einen Li-Ionen-Akku herzustellen wird die Elektrode (Kathode, enthaltend z.B. $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$, Kohlenstoff oder Mischungen derselben) mit einer weiteren Elektrode (Anode, enthaltend z.B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Silizium, Kohlenstoff oder Mischungen derselben) und einem Feststoffelektrolyten verpresst, wobei der Feststoffelektrolyt zwischen den beiden Elektroden angeordnet wird. Partikuläre mit Hybridpolymerbinder vernetzte Feststoffelektrolyte sind hierbei besonders vorteilhaft, da sie die Li-Ionen-Akkus mit einer hohen mechanischen Flexibilität ausstatten. Ebenso vorteilhaft ist die Verwendung des Hybridpolymerbinders als Gelelektrolyt, ausgehärtet zwischen den Elektroden.

In einer weiteren Ausführungsform wird eine Elektrodenpaste über die etablierten Elektrodenherstellungsverfahren, Rakeln oder Verdrucken, auf einen Stromableiter (Kupfer bzw. Aluminium) aufgebracht. Die Paste besteht dabei aus mit Hybridpolymerbinder beschichtetem Elektrodenmaterial (Anode, enthaltend z.B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Silizium, Graphit, Leitruf oder Mischungen derselben; Kathode, enthaltend z.B. $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$, Leitruf oder Mischungen derselben), gelöst in mindestens einem Lösungsmittel. Über das Siebdruck- bzw. Rakelverfahren werden zusätzlich Elektrolyte bzw. Elektrolytlagen, bestehend aus mit Hybridpolymerbinder vernetzten Feststoffelektrolytpartikeln, hergestellt. Die verschiedenen Schichtelemente werden getrocknet und in der Reihenfolge Stromableiter - Anode - Elektrolyt - Kathode - Stromableiter aufeinander aufgebracht.

Patentansprüche

5

1. Wiederaufladbare Lithium-Batterie, enthaltend

10

a) mindestens zwei Elektroden, wobei mindestens eine Elektrode ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden/-deinterkalierenden Substanzen und elektrisch leitfähigen Substanzen, sowie Mischungen daraus, enthält;

b) mindestens einen Feststoff- und/oder Gelelektrolyten, welcher zwischen den mindestens zwei Elektroden angeordnet ist; und

15

c) mindestens einen Li-Ionen-leitenden Binder mit oder ohne Lithiumsalz, welcher das Elektrodenmaterial und/oder den Feststoff- und/oder Gelelektrolyten kontaktiert,

dadurch gekennzeichnet, dass der Binder ein Lithium-Ionen-leitfähiges anorganisch-organisches Hybridpolymer enthält oder daraus besteht.

20

2. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder Lithiumsalz enthält und eine ionische Leitfähigkeit von $\geq 10^{-4}$ S/cm, optional 10^{-4} bis 10^{-3} S/cm, bevorzugt $> 10^{-4}$ S/cm, aufweist.

25

3. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder ein Lithiumsalz, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTf_a , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, enthält.

30

4. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganisch-organische Hybridpolymer ein anorganisch-oxidisches Gerüst bestehend aus Si-O-Si-Bindungen enthält, wobei dieses Gerüst optional zusätzlich oxid-

ische Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, B, Zr, Al, Ti, Ge, P, As, Mg, Ca, Cr und W und/oder organische Substituenten (primär an Si gebunden) aus Vinyl, Alkyl, Acryl, Methacryl, Epoxy, PEG, Aryl, Styryl, (Per)fluoroalkyl, (Per)fluoroaryl, Nitril, Isocyanat oder organischen Carbonaten und/oder Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Styrol-, Epoxy- oder Cyanurat-Funktionalitäten enthält.

5. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit metallisch leitende oder halbleitende Zusätze enthält, insbesondere Graphit, Graphen und/oder CNTs.

6. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial zumindest einer Elektrode ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffen, Legierungen aus Si, Li, Ge, Sn, Al, Sb, etc., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-y}\text{A}_y\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (A = Mg, Ca, Al; M = Ge, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{1-x}\text{O}_2$ (M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon), $(\text{Li}, \text{A})_x(\text{M}, \text{N})_z\text{O}_{v-w}\text{X}_w$ (A = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon; X = F, Si), LiFePO_4 , $(\text{Li}, \text{A})(\text{M}, \text{B})\text{PO}_4$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Cr oder eine Kombination davon), LiVPO_4F , $(\text{Li}, \text{A})_2(\text{M}, \text{B})\text{PO}_4\text{F}$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu oder eine Kombination davon), $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{2-x}\text{O}_4$ (M = Mn; N = Co, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon) und Mischungen oder Kombinationen derselbigen.

7. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffelektrolyt Li-Ionen-leitende Feststoffe enthält oder daraus besteht und/oder der Gelelektrolyt Li-Ionen-leitende Gele enthält oder daraus besteht.

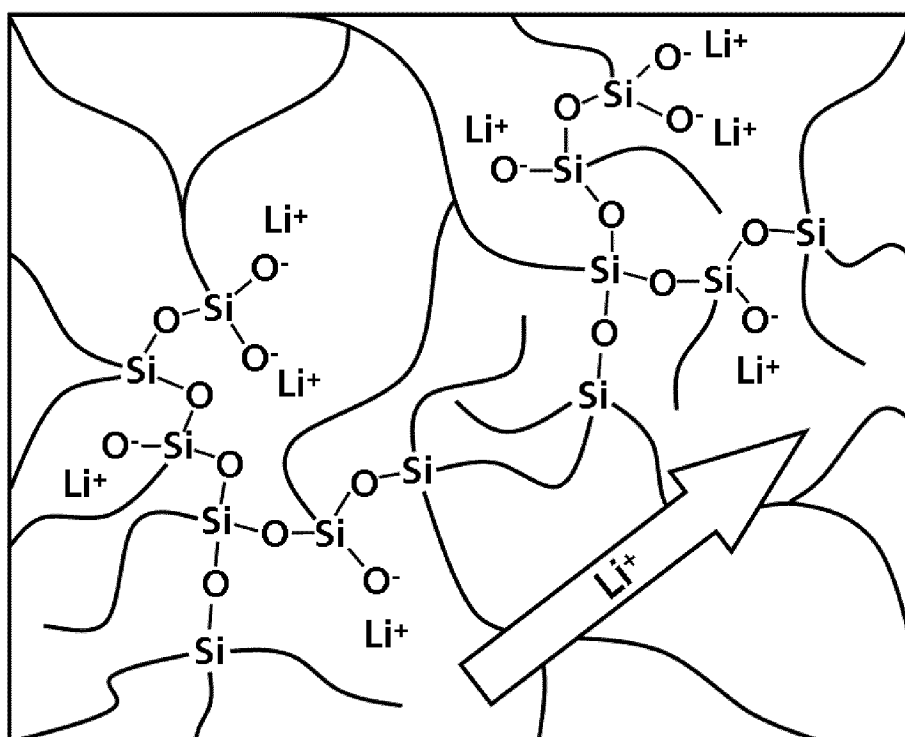
8. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial und/oder der Feststoffelektrolyt Partikel enthält oder daraus besteht, bevorzugt Partikel mit einer Partikelgröße von 10 nm bis 100 µm.
- 5 9. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Elektrode keinen oder mindestens einen Stromableiter enthält.
- 10 10. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Elektrode und/oder mindestens ein Feststoff- und/oder Gelelektrolyt mindestens ein Lithiumsalz, bevorzugt ein Lithiumsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTfa , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, enthält.
- 15 11. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Li-Ionen-leitende Binder
- a) sich erst oberhalb von 300 °C thermisch zersetzt;
- b) ein E-Modul von 10 kPa bis 100 MPa, bevorzugt 10 kPa bis 1 MPa aufweist; und/oder
- 20 c) eine elektrochemische Stabilität, gemessen gegen Pt und mit LiClO_4 und mit LiPF_6 , sowie gegen $\text{Li}(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_4$ und mit LiPF_6 , bis über 5 V vs. Li/Li^+ aufweist.
- 25 12. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithium-Batterie mindestens einen Doppelschichtkondensator enthält.
- 30 13. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithium-Batterie einen Flüssigelektrolyten und/oder Separator enthält, wobei der Flüssig-elektrolyt bevorzugt eine Li-Ionen-leitende Flüssigkeit, besonders bevorzugt eine Flüssigkeit enthaltend ein Lithiumsalz, insbesondere eine

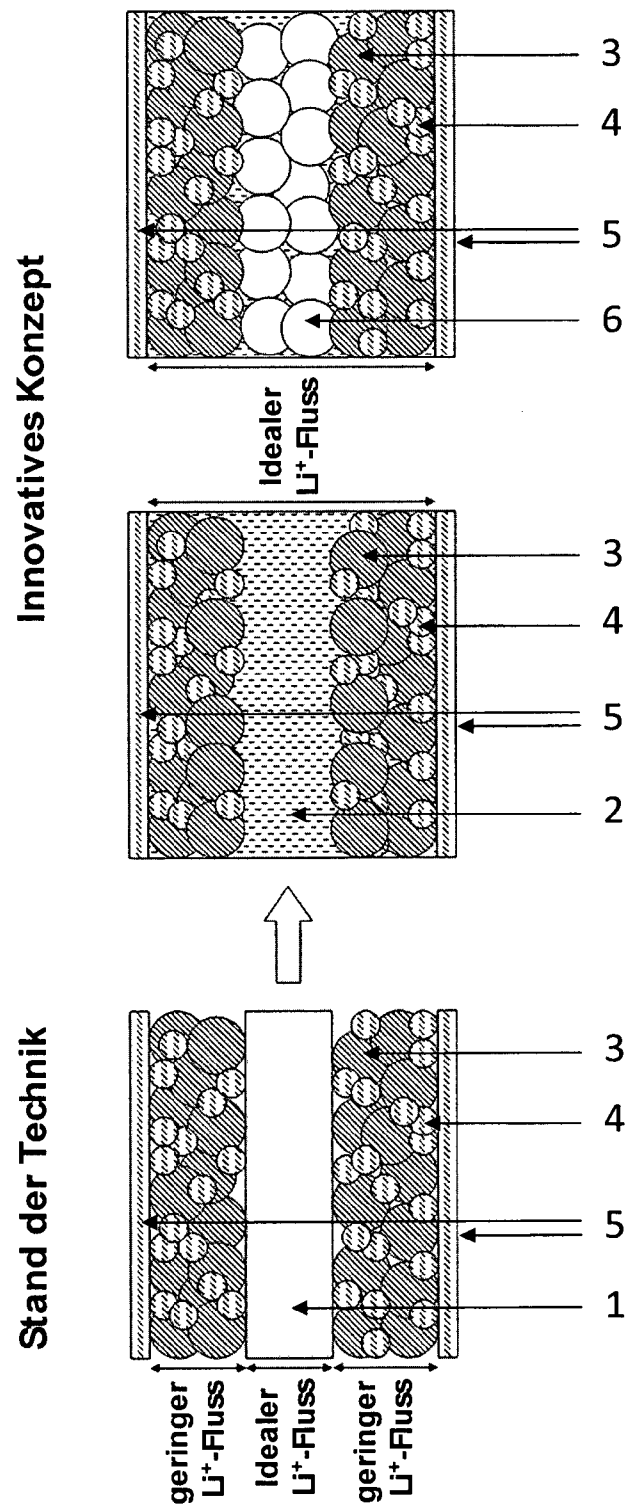
- 5 Flüssigkeit enthaltend ein Lithiumsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTfa , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, enthält oder daraus besteht, wobei optional der Flüssigelektrolyt den Li-Ionenleitenden Binder kontaktiert.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Akkumulators, bei dem
- a) ein Sol aus einem organisch modifizierten, polysiloxanhaltigen Material bereitgestellt wird und mit Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium-interkalierenden/-deinterkalierenden Substanzen, elektrisch leitfähigen Substanzen und Feststoffelektrolytmaterial und gegebenenfalls mit mindestens einem organischen Lösungsmittel gemischt wird,
- 15 b) das organische Lösungsmittel abgetrennt wird, wobei Material mit einer Beschichtung aus Binder entsteht;
- c) das Material, welches nun eine Beschichtung aus Binder aufweist, isoliert, getrocknet und gehärtet wird; und
- 20 d) das beschichtete Material zu mindestens einer Elektroden- und/oder Elektrolytlage verpresst wird oder mit mindestens einem Lösungsmittel als Paste verarbeitet und zu mindestens einer Elektroden- und/oder Elektrolytlage verarbeitet wird, und
- 25 e) mindestens ein Feststoffelektrolyt und/oder Gelelektrolyt zwischen der mindestens einen und mindestens einer weiteren Elektrode, jeweils mit oder ohne Stromableiter, angeordnet wird und optional mindestens ein Flüssigelektrolyt zugegeben wird, sodass der Elektrolyt die mindestens zwei Elektroden kontaktiert.
- 30 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) zusätzlich mindestens ein Lithiumsalz, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSiF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiI , LiSCN , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTfa , LiDFOB , LiBOB , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, und/oder mindestens ein Härter zugegeben wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial zumindest einer Elektrode ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffen, Legierungen aus Si, Li, Ge, Sn, Al, Sb, etc., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-y}\text{A}_y\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (A = Mg, Ca, Al; M = Ge, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{1-x}\text{O}_2$ (M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon), $(\text{Li}, \text{A})_x(\text{M}, \text{N})_z\text{O}_{v-w}\text{X}_w$ (A = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Mn, Co, Ni oder eine Kombination davon; N = Al, Ti, Fe, Cr, Zr, Mo, V, Ta, Mg, Zn, Ga, B, Ca, Ce, Y, Nb, Sr, Ba, Cd oder eine Kombination davon; X = F, Si), LiFePO_4 , $(\text{Li}, \text{A})(\text{M}, \text{B})\text{PO}_4$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Cr oder eine Kombination davon), LiVPO_4F , $(\text{Li}, \text{A})_2(\text{M}, \text{B})\text{PO}_4\text{F}$ (A oder B = Alkali-, Erdalkalimetall, Lanthanoid oder eine Kombination davon; M = Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cu oder eine Kombination davon), $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{N})_{2-x}\text{O}_4$ (M = Mn; N = Co, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Mo, V, Ta oder eine Kombination davon) und Mischungen oder Kombinationen derselbigen.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffelektrolyt Li-Ionen-leitende Feststoffe enthält oder daraus besteht und/oder der Gelelektrolyt Li-Ionen-leitende Gele enthält oder daraus besteht und/oder der Flüssigelektrolyt Li-Ionen-leitende Flüssigkeiten enthält oder daraus besteht.
18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial und/oder der Feststoffelektrolyt Partikel enthält oder daraus besteht, bevorzugt Partikel mit einer Partikelgröße von 10 nm bis 100 μm .
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln, welche das organisch modifizierte, polysiloxanhaltige Material lösen.

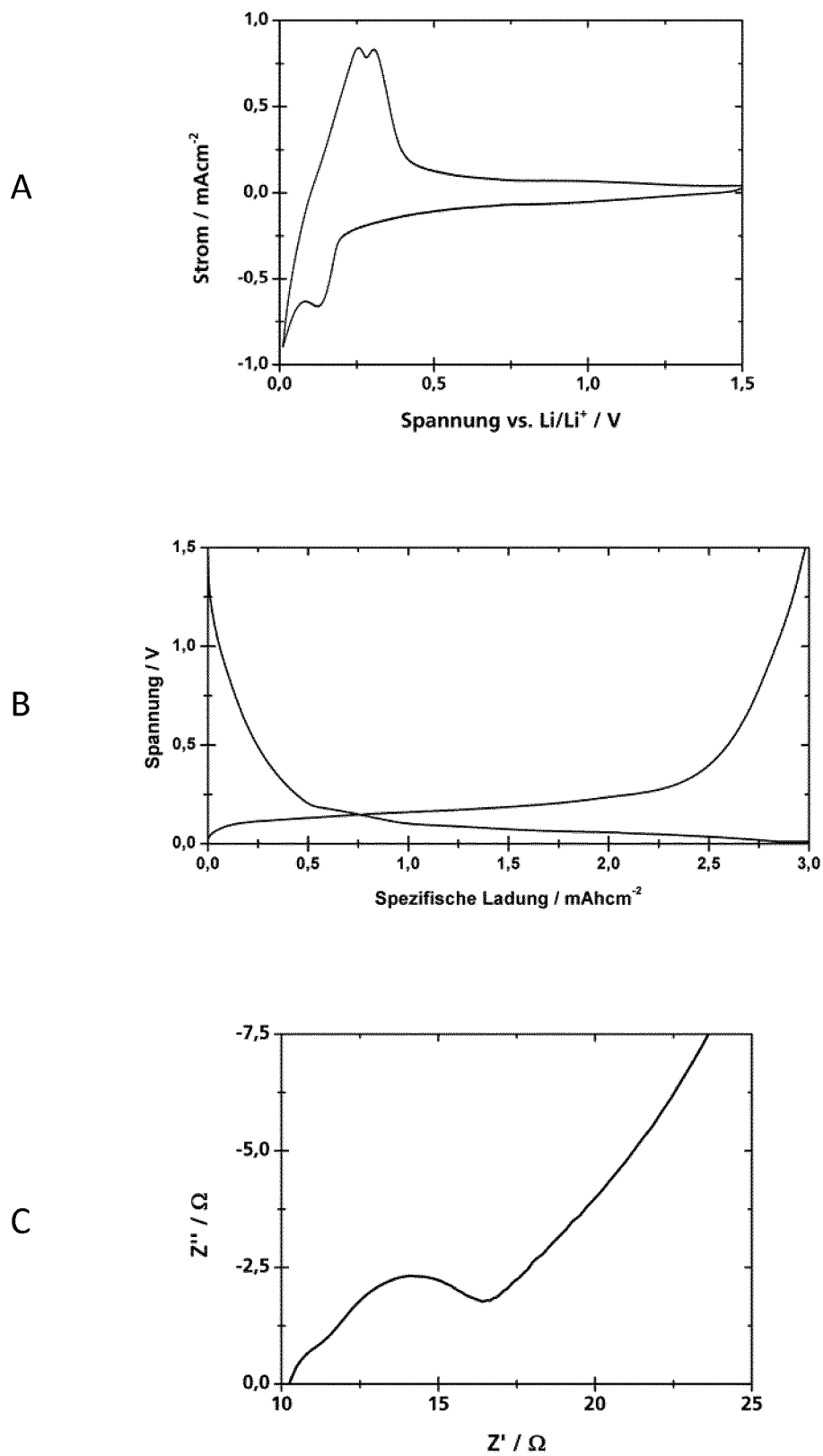
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C für 20 bis 40 min getrocknet wird; und/oder
- 5 b) bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C für 0,5 bis 5 Stunden gehärtet wird.
21. Verwendung eines anorganisch-organischen Hybridpolymers als Bindemittel in einer wiederaufladbaren Lithium-Batterie und/oder einem Doppelschichtkondensator und/oder als leitfähigen Haftvermittler.

Figur 1

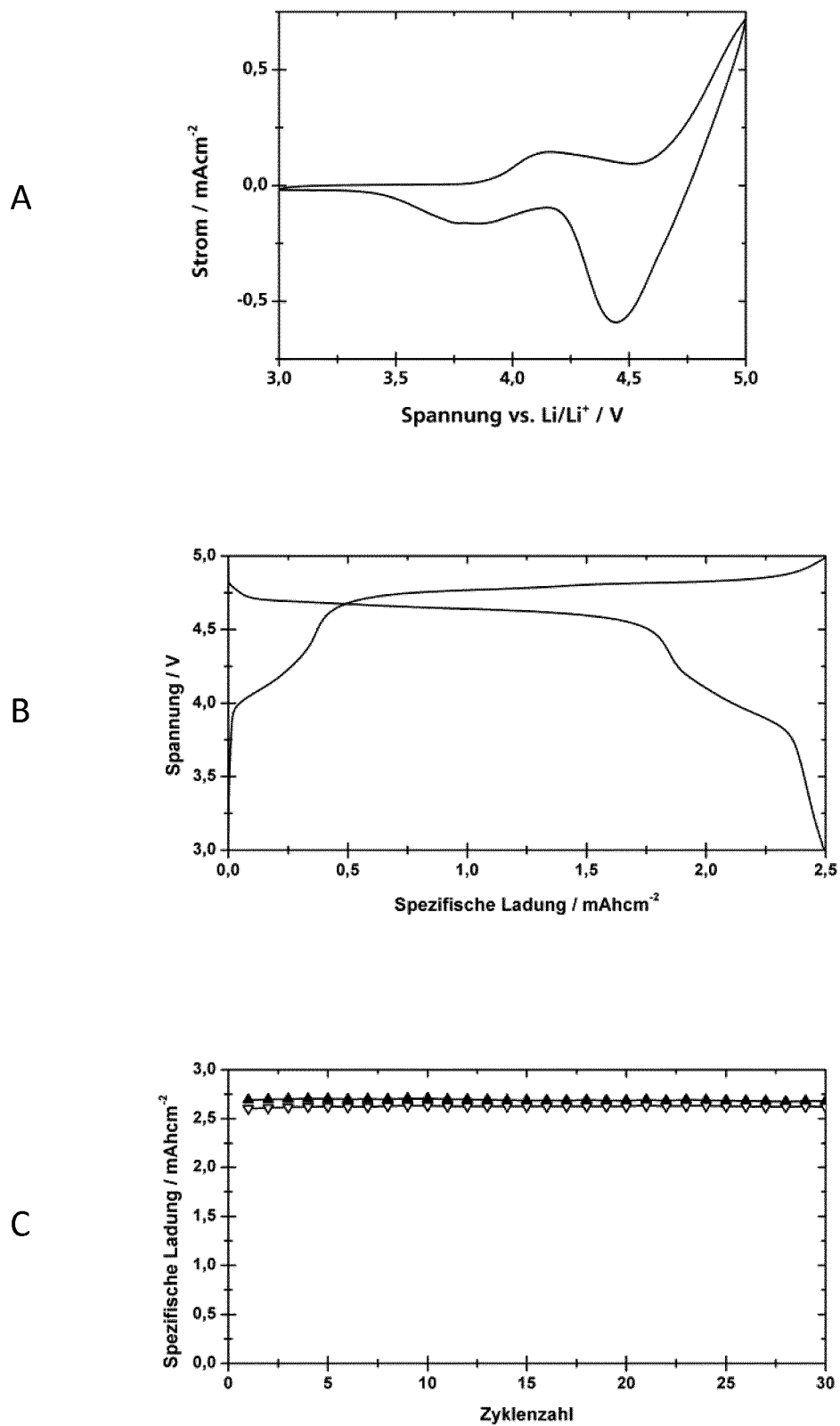




Figur 3



Figur 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/074162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01G11/54	H01M4/04
	H01M16/00	
		H01M4/62
		H01M10/0525
		H01M10/056
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)		
H01G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	POPALL M ET AL: "New polymer lithium secondary batteries based on ORMOCER(>R) electrolytes-inorganic-organic polymers", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 46, no. 10-11, 15 March 2001 (2001-03-15), pages 1499-1508, XP004231557, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00745-3	1-13,21
A	page 1499 - page 1508 ----- -/--	14-20
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 January 2014		07/02/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Panitz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/074162

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SKAARUP S ET AL: "Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 43, no. 10-11, 30 April 1998 (1998-04-30), pages 1589-1592, XP027538800, ISSN: 0013-4686 [retrieved on 1998-04-30] page 1589 - page 1592	1-13,21
A	-----	14-20
X	POPALL M ET AL: "ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 43, no. 10-11, 30 April 1998 (1998-04-30), pages 1155-1161, XP027538733, ISSN: 0013-4686 [retrieved on 1998-04-30] page 1155 - page 1161	21
A	-----	14-20
	JP 2003 059492 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 28 February 2003 (2003-02-28) examples 1,2 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/074162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003059492 A	28-02-2003	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01G11/54	H01M4/04
	H01M16/00	H01M4/62
		H01M10/0525
		H01M10/056
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01G 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	POPALL M ET AL: "New polymer lithium secondary batteries based on ORMOCER(>R) electrolytes-inorganic-organic polymers", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 46, Nr. 10-11, 15. März 2001 (2001-03-15), Seiten 1499-1508, XP004231557, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00745-3	1-13,21
A	Seite 1499 - Seite 1508 ----- -/-	14-20
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Januar 2014		07/02/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Panitz, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SKAARUP S ET AL: "Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 43, Nr. 10-11, 30. April 1998 (1998-04-30), Seiten 1589-1592, XP027538800, ISSN: 0013-4686 [gefunden am 1998-04-30]	1-13,21
A	Seite 1589 - Seite 1592 -----	14-20
X	POPALL M ET AL: "ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 43, Nr. 10-11, 30. April 1998 (1998-04-30), Seiten 1155-1161, XP027538733, ISSN: 0013-4686 [gefunden am 1998-04-30]	21
A	Seite 1155 - Seite 1161 -----	
A	JP 2003 059492 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 28. Februar 2003 (2003-02-28) Beispiele 1,2 -----	14-20

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2013/074162

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

JP 2003059492	A	28-02-2003	KEINE
---------------	---	------------	-------