



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 08 331 B4** 2005.12.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 08 331.9**
(22) Anmeldetag: **21.02.2001**
(43) Offenlegungstag: **19.09.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.12.2005**

(51) Int Cl.7: **H01M 10/40**
H01M 4/02, H01M 4/04

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

(73) Patentinhaber:
Dilo Trading AG, Zug, CH

(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(72) Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Kruger, Franz Josef, Dr., 65817 Eppstein, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 198 35 615 A1
WO 00 16 421 A1
WO 00 13 248 A1

(54) Bezeichnung: **Elektroden für Lithium-Batterien, insbesondere Lithium-Polymer-Batterien, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Elektroden für Lithium-Batterien, insbesondere Lithium-Polymer-Batterien, wobei die Elektroden einen Mehrschichtaufbau aufweisen, der aus einem Stromkollektor und darauf aufgebrachtten aktiven Elektrodenmassen, in die ein Haftvermittler eingemischt ist, besteht, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Haftvermittler ein durch anionische Polymerisation mit Li-Initiatoren hergestelltes Polymer ist und Molmassen zwischen 10.000 und 1.000.000 aufweist und aus Blöcken von Styrol und/oder α -Methylstyrol und Butadien und/oder Isopren aufgebaut ist,
- die Stromkollektoren Metalle oder elektrisch leitfähige Polymere und/oder Kunststoffe und/oder Kohlenstoffe in Form von Folien, Geweben, Netzen, Vliesen und/oder Fasern sind,
- in den aktiven Elektrodenmassen ein Anteil von 2 bis 25% Haftvermittler, bezogen auf die Festmasse der aktiven Elektroden, enthalten ist,
- Co-, Ni- oder Mn-Oxide und/oder Molybdate, Titanate, Ferrate, Wolframate, Chromate oder ein Gemisch hiervon in der Kathode in einer Li-interkalierten Form vorliegen und Kohlenstoffe in der Anode in einer Li-interkalationsfähigen Form vorliegen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Elektroden in Lithium-Batterien inklusive für Lithium-Polymer-Batterien, sowie die Herstellung der Elektroden.

[0002] Bei der Herstellung von Lithium-Batterien besteht das Problem in der Herstellung der leistungsbestimmenden Elektroden sowohl der Anode wie auch der Kathode. Bei den Elektroden handelt es sich um elektrisch leitfähige Materialien auf Basis von elektrisch leitfähigen Polymeren und/oder metallischen Werkstoffen als Ableiter oder Stromkollektoren, die mit der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse beaufschlagt sind.

[0003] Der Haftvermittler soll die Haftung der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse auf den jeweiligen Stromkollektoren garantieren, d.h. ein Ablösen während der Batteriefertigung und auch während des Batterie-Betriebes d.h. dem Zyklisieren (Beladen/Entladen) mit mehr als 500 Zyklen darf nicht erfolgen, außerdem soll eine homogene Elektrodenmasse gewährleistet sein.

[0004] Zur Lösung des Problems wurden Elektrodags oder auch Metalloxide (SnO_2 , In-oxid, US Pat. 5616437), ferner Polymerbinder auf Basis von Polyacrylsäure (US Pat. 5441830, US Pat. 5464707, US Pat. 5824120) gegebenenfalls mit leitfähigen Zusätzen (US Pat. 5463179) vorgeschlagen. Auch die Verwendung von elektrisch leitfähigen Kunststofffolien ist in den oben angegebenen US-Patenten offenbart.

Stand der Technik

[0005] Das Verwenden von Haftvermittlern auf Basis von Polyolefinen, Polyvinylethern, Polystyrol oder Kautschuken auf Basis von SBR (Styrol-Butadien-Rubber) ist Gegenstand der US Patente 5542163 und US Pat. 5798190, im Allgemeinen wird das Vorliegen von Carboxyl- oder anderen funktionellen Gruppen (durch Copolymerisation mit Acrylsäure oder Vinylacetat) als vorteilhaft beschrieben.

[0006] Alle bisher beschriebenen Haftvermittler zeigen jedoch bei der Haftung von aktiven Anodenmassen auf Basis von interkalationsfähigen Kohlenstoffen bzw. von aktiven Kathodenmassen auf Basis von Übergangsmetalloxiden mit interkaliertem Li bei der Haftung auf Kupfer- bzw. Aluminium-Stromkollektoren gravierende Nachteile.

[0007] Die Haftung ist entweder gar nicht gegeben oder aber so unzureichend, dass beim Entlade/Belade-Prozess der Batterie schon nach wenigen Zyklen deutliches Versagensverhalten auftritt und das System nicht markttauglich ist, außerdem wird keine Homogenität in der Elektrode (über die Gesamtfläche) erreicht.

[0008] WO-A-00/13249 betrifft pastöse Massen, die in elektronischen Bauelementen verwendbar sind und eine heterogene Mischung aus wenigstens einem organischen Polymer, einem elektrochemisch aktivierbaren anorganischen Material und einen festen Ionen-, Elektronen- und/oder gemischten Leiter umfassen.

[0009] WO-A-00/16421 offenbart einen Festelektrolyt aus einem Polymergemisch, welcher aus drei verschiedenen Polymeren unterschiedlicher Funktionalität besteht. Es werden ferner eine Verbundanode und eine -kathode beschrieben, die jeweils den Festelektrolyt aufweisen.

[0010] DE-A-198 35 615 beschreibt eine Zusammensetzung, die 0 bis < 1 Gew.% eines Pigments mit einer Größe von 5 nm bis 100 μm sowie > 99 bis 100 Gew.% eines polymeren Materials umfasst. Das polymere Material wird aus 1 bis 100 Gew.% eines (Co)polymers mit reaktiven Endgruppen sowie 0 bis 99 Gew.% eines (Co)polymers ohne reaktive Endgruppen gebildet.

Aufgabenstellung

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte Elektroden für Lithium-Batterien oder Lithium-Polymer-Batterien bereitzustellen, insbesondere Elektroden, die eine verbesserte Haftung zwischen Stromkollektor und aktiver Elektrodenmasse aufweisen.

[0012] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Elektroden gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Elektroden sind in den Unteransprüchen 2 bis 4 angegeben. Die Erfindung stellt des Weiteren Verfahren zur Herstellung bestimmter erfindungsgemäßer Elektroden bereit, die in den Ansprüchen 5 bis 10 beschrieben sind.

[0013] Erfindungsgemäß werden 1.) für die erfindungsgemäßen Elektroden Haftvermittler ohne funktionelle Gruppen auf Basis von Polymeren verwendet werden und erfolgt 2.) die Abmischung der für die Elektrodenmasse erforderlichen Bestandteile direkt in der Polymerlösung des Haftmittlers.

[0014] Die erfindungsgemäß für die Elektrode verwendeten Polymere sind spezielle Polymere, die durch Li (od. Li-Derivaten) initiierte anionische Polymerisation hergestellt werden. Die Herstellung und die Besonderheiten dieser Polymere werden in der Lit. (H.G. Elias, Makromoleküle Bd. 2, 1992, Hüthig u. Wepf Verlag S. 139 sowie D.Pat 2550227) beschrieben bzw. in den Beispielen erläutert. Die erfindungsgemäßen Elektroden werden durch Vermischen der aktiven Kontaktmassen mit der Polymerlösung und Aufbringen auf die Stromkollektoren hergestellt. Details werden aus den Beispielen ersichtlich.

[0015] Die Stromkollektoren können vorzugsweise in Form von Folien, Fasern, Vliesen, Netzen glatt, rau oder perforiert vorliegen.

[0016] Sie bestehen:

- a) aus elektrisch leitfähigen Polymeren, z.B. Polypyrrol, Polyanilin, Polythiopen oder ähnlichem bzw.
- b) aus gefüllten Kunststoffen und sind durch das Füllgut: Ruß, Graphit, Metallpulver, Whiskern ebenfalls elektrisch leitfähig und
- c) aus Metallen, Silber, Kupfer, Zinn, Aluminium, Titan, Chrom, Nickel,

wobei die Metalle auch als Überzug auf Kunststofffolien oder anderen Werkstoffen vorliegen können.

[0017] Die aktiven Anoden- bzw. Kathodenmassen mit den Stromkollektoren, auf die sie aufgebracht werden, bilden die Elektroden. Als aktive Masse für die Kathode kommen Übergangsmetalloxide wie Co^{III} oxid, Ni^{II} oxid, Mn^{IV} oxid, Wolframate, Molybdate, Titanate, Ferrate sowie Chromate jeweils in der Li-enthaltenen Form, z.B. LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 u.ä. – und als aktive Massen für die Anode kommen Graphite, Kohlenstoffe, Ruße, Fasern jeweils in ihrer interkalationsfähigen Form in Frage.

[0018] Eine weitere wichtige Komponente der Anoden- bzw.

[0019] Kathodenmasse ist der Haftvermittler. Der Haftvermittler bewirkt generell die Haftung der oben genannten Materialien untereinander (intra Effekt) wie auch die Haftung auf dem Stromkollektor (extra Effekt). Die Haftung bzw. die Bindung der Übergangsmetalloxide bzw. der Kohlenstoffe soll folgende Bedingungen erfüllen:

1. eine Haftung auf dem Stromkollektor, die auch über längere Zyklisierungen > 200 Zyklen stabil ist, d.h. keine Ablösung zeigt und
2. so stabil ist, dass auch mechanische Belastungen wie Knicken oder Pressdruck nicht zu Rissen, Ablösungen oder Verschiebungen vom Stromkollektor führen.

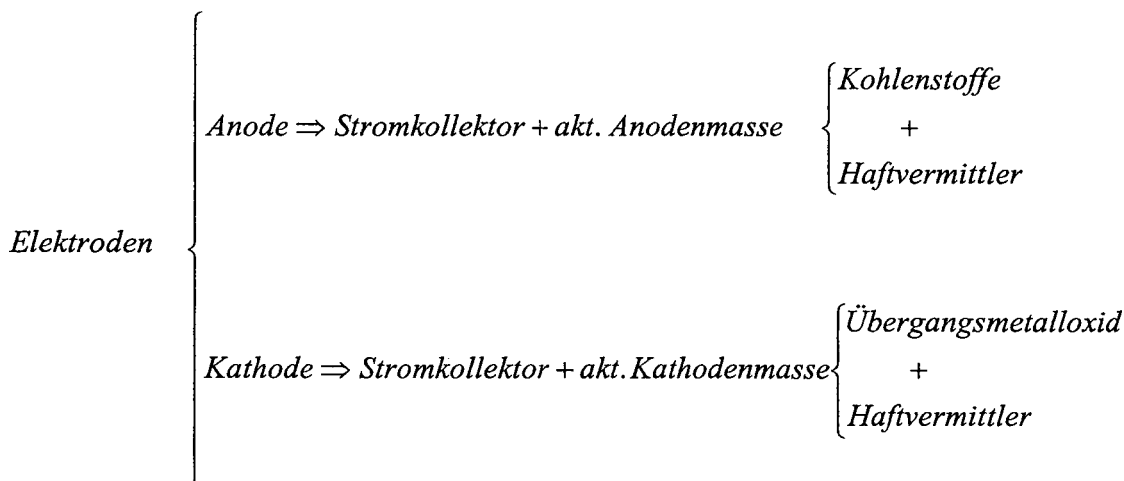
Der Haftvermittler ist ein Polymer, das gegenüber den Prozessen und Ionenaustauschreaktion im Batteriesystem völlig indifferent ist und die Forderungen nach „intra bzw. extra Effekt“ erfüllt. Eine wesentliche Forderung für eine wirksame Elektrode ist die Erfüllung einer reproduzierbaren Homogenität über die Gesamt-Elektrodenoberfläche wie auch im Inneren der Elektrode.

Um die Forderung zu erreichen, werden in die Reaktionslösung des anionisch (Li-initiierten) Polymeren die jeweiligen Komponenten der Elektroden gegeben und entweder über Lösungen od. durch Extrusion (Abziehen des Lösungsmittels) die Elektroden hergestellt. Einzelheiten werden in den Beispielen mitgeteilt.

3. Neben den unter 1. und 2. aufgeführten Forderungen muss auch die elektrische Leitfähigkeit – die Voraussetzung für die Wirksamkeit des Systems – erfüllt werden. Der Anteil des Haftvermittlers in der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse sollte 25%, bezogen auf die Festmasse, nicht überschreiten. Er liegt vorzugsweise bei 5 – 15%.

[0020] Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit können noch elektrisch leitfähige Füllstoffe wie Leitfähigkeitsruß, Graphit, Polypyrrol, Polyanilin od. ä. Materialien in Mengen bis zu 50 Ma, bezogen auf den Haftvermittler, zugemischt werden.

[0021] Im folgenden Schema wird das Komponentenprofil für Li-Polymer-Batterien wiedergegeben. Bei Lithium-Polymer-Batterien ist statt des Separators ein Polymer-Gel-Elektrolyt die Phase zwischen den jeweiligen Elektroden (Schema).



[0022] Zum Aufbau einer wirksamen Li-Batterie (Li-Polymer-Batterie) sind zusätzlich Leitsalzlösungen erforderlich. Die Leitsalzlösungen bestehen aus dem Lösungsmittel mit dem darin gelösten Leitsalz.

[0023] Als Lösungsmittel sind aprotische hochsiedende Lösungsmittel, sowie niedermolekulare Polyether, auch Fluorether, Polyvinylpyrrolidone u.ä. Materialien geeignet. Als Leitsalze kommen Li-Salze wie LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 lithierte Borate oder Derivate (Oxalatoborate) in Frage. Die Konzentration der Leitsalze im Lösungsmittel beträgt 0,5 – 2,5 Mol, vorzugsweise 0,8 – 2 Mol.

[0024] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Elektroden ist es wichtig, dass das Lösungsmittel, in dem die anionische Polymerisation erfolgt, vorzugsweise ein niedersiedendes Lösungsmittel mit Siedepunkten $< 110^\circ\text{C}$ ist, z.B. n-Hexan, Octan, Iso-Octan oder Benzinfraktionen oder auch Ether z.B. Tetrahydrofuran ist.

[0025] Bei der Aufarbeitung zu den erfindungsgemäßen Elektroden werden – wie bereits erwähnt – die jeweiligen Fest-Komponenten (die zur Herstellung der Elektroden erfindungsgemäßen Elektroden erforderlich) in die Polymerlösung gegeben; diese wird dann a) unter Rühren, gegebenenfalls Extrudieren im Vakuum zum Feststoff aufgearbeitet oder aber b) nach Zugabe auch der Leitsalzlösung so aufgearbeitet, d.h. im Vakuum, dass nur das niedrigsiedende Lösungsmittel der Polymerlösung abgezogen wird, nicht aber die hochsiedenden Lösungsmittel der Leitsalzlösung. Einzelheiten werden in den Beispielen mitgeteilt.

[0026] Die angegebenen Mengen sind Gewichtsprozent %, bzw. Masseanteile (Ma). Leitfähigkeitswerte werden als S/cm, gemessen nach der Zweipunkt- und/oder Vierpunktmethode, angegeben.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Beschreibung der Polymer-Herstellung-Living Polymer

[0027] Entsprechend dem Bsp. 1 D.Pat 2550227 6000 Teile Toluol und 430 Teile Styrol werden in einem 10 l Kessel vorgelegt und mit einer 1,5 %ig n-Butyllithiumlösung (in Hexan) bis zur beginnenden Polymerisation (unter Inertgasbedingungen) austitriert. Abschließend werden 7 m Mol n-Butyllithiumlösung (3 %ig in Hexan) zugegeben und bei $50 - 60^\circ\text{C}$ 60 Minuten polymerisiert. Zu der aktiven Reaktionslösung werden erneut 7 m Mol n-Butyllithium (3 %ig in Hexan) zugegeben und dann 80 Teile Styrol zugesetzt und bei $50 - 60^\circ\text{C}$ auspolymerisiert. Anschließend wird der aktiven Reaktionslösung ein Gemisch aus 120 Teilen Styrol und 210 Teilen Butadien zugesetzt und bis zur Umsetzung des Monomeren bei 50 bis 60°C 120 Minuten polymerisiert. Zum Schluss werden 3,5 m Mol SiCl_4 zugesetzt. Das erhaltene Blockpolymerisat hat eine Viskositätszahl von $84,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ (nach Ausfällen einer Probemenge Polymerisat durch Methanol).

[0028] Ein Viertel (ca. 320 g Polymerisat) der erhaltenen Reaktionslösung (ca. 14 %ig in Toluol) wird portionsweise mit 16500 Teilen MCMB^R Graphit (Osaka Gas, Japan) versetzt, so dass ein Verhältnis Polymerisat zu Graphit in 1 : 9 entsteht, dann wird bei Temperaturen von ca. 120°C und leichtem Unterdruck 3 – 10 mm/Hg entgast, bis das Restlösungsmittel Toluol abgezogen ist und anschließend eine Leitsalzlösung aus LiClO_4 /Ethylencarbonat/ Propylencarbonat (83 Teile/380 Teil /570 Teile) bei Temperaturen von 100 bis 110°C im Knetter bzw. im Extruder zugemischt, bis eine homogene Masse entsteht. Dieses Reaktionsprodukt ist die erfindungsgemäße Anodenmasse.

Beispiel 2:

[0029] Wird wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch nach der Polymerisation in die aktive Polymerisationslösung – 2/3 der Gesamtmenge mit ca. 550 Teilen Polymerisat – portionsweise 2500 Teile Li-Spinell und 340 Teile hochleitfähiger Ruß Ensaco 250 gegeben, dann das Reaktionslösungsmittel Toluol abgesaugt und anschließend 105 Teile LiClO_4 , 400 Teile Ethylencarbonat und 802 Teile Propylencarbonat homogen eingearbeitet, so wird eine Elektrodenmasse – in diesem Fall – Kathodenmasse erhalten, die homogen aufgebaut ist, gute elektrische Leitfähigkeit ca. 10^{-1} S/cm aufweist und auf geprimertem Ableiter problemlos haftet.

Beispiel 3:

[0030] Wird wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet und als Reaktionslösungsmittel n-Hexan (statt Toluol) eingesetzt, und werden nach Beendigung der Polymerisation die Zusatzstoffe in diese Reaktionslösung gegeben und zwar so, dass unter gleichzeitigem Absaugen des n-Hexan die anderen Komponenten – einschließlich des Ethylen- sowie des Propylencarbonates – eingearbeitet, so wird die erfindungsgemäße Anodenmasse zur Herstellung der Anode erhalten. Wird analog – aber mit den Zusätzen wie im Beispiel 2 beschrieben gearbeitet, so wird eine homogene Kathodenmasse erhalten. Bei dieser erfindungsgemäßen Methode werden extrem homogene Massen erhalten. Wird dagegen das Polymerisat als Feststoff eingesetzt, so ist eine relativ große Inhomogenität hinsichtlich von Agglomeraten und deutlichen elektronischen Leitfähigkeitsunterschiede zu beobachten.

Patentansprüche

1. Elektroden für Lithium-Batterien, insbesondere Lithium-Polymer-Batterien, wobei die Elektroden einen Mehrschichtaufbau aufweisen, der aus einem Stromkollektor und darauf aufgetragenen aktiven Elektrodenmassen, in die ein Haftvermittler eingemischt ist, besteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - der Haftvermittler ein durch anionische Polymerisation mit Li-Initiatoren hergestelltes Polymer ist und Molmassen zwischen 10.000 und 1.000.000 aufweist und aus Blöcken von Styrol und/oder α -Methylstyrol und Butadien und/oder Isopren aufgebaut ist,
 - die Stromkollektoren Metalle oder elektrisch leitfähige Polymere und/oder Kunststoffe und/oder Kohlenstoffe in Form von Folien, Geweben, Netzen, Vliesen und/oder Fasern sind,
 - in den aktiven Elektrodenmassen ein Anteil von 2 bis 25% Haftvermittler, bezogen auf die Festmasse der aktiven Elektroden, enthalten ist,
 - Co-, Ni- oder Mn-Oxide und/oder Molybdate, Titanate, Ferrate, Wolframate, Chromate oder ein Gemisch hiervon in der Kathode in einer Li-interkalierten Form vorliegen und Kohlenstoffe in der Anode in einer Li-interkalationsfähigen Form vorliegen.
2. Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmasse des Haftvermittlers zwischen 50.000 und 350.000 liegt.
3. Elektroden nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden Leitsalz 0,5–2,5 molar in hochsiedendem aprotischen Lösungsmittel in einer Menge zwischen 15 bis 30 Gew.%, bezogen auf die aktive Elektrodenmasse + Haftvermittler, enthalten.
4. Elektroden nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz Li-Leitsalz ist, das in Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylpyrrolidon Polyether, Fluorether, Laktone und/oder Alkylcarbonaten gelöst ist.
5. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Elektrodenmassen mit einer Lösung des durch anionische Polymerisation hergestellten Polymers sowie der Leitsalzlösung vermischt und auf die Stromkollektoren aufgebracht werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen durch Sprühen oder Rakeln erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen Lösungsmittel abgezogen und die verbleibende Masse durch Walzen, Extrudieren oder Pressen aufgebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zu den Elektrodenmassen zusätzlich leitfähiges Material zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als leitfähiges Material Graphit und/oder Leitfähigkeitsruß verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Hilfsstoffe mit Molmassen von 5.000 bis 1.000.000 in Mengen von 0,1 bis 100% bezogen auf das durch anionische Polymerisation hergestellte Polymer zugegeben werden, wobei die Hilfsstoffe Polymere auf Basis von Olefin und/oder Polymere mit Carbonat-, Laktone- und/oder Laktoneinheiten ohne Protonenaktivität sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen