



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 19 712 T2 2005.02.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 093 672 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 19 712.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/06895

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 915 119.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/057770

(86) PCT-Anmeldetag: 29.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 11.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 25.04.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 25.08.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.02.2005

(51) Int Cl.⁷: H01M 4/02

H01M 4/04, H01M 10/40

(30) Unionspriorität:

83947 P 01.05.1998 US
139601 25.08.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Polyplus Battery Co., Berkeley, Calif., US

(72) Erfinder:

VISCO, J., Steve, Berkeley, US; TSANG, Y., Floris,
Walnut Creek, US

(74) Vertreter:

Benedum, U., Dipl.-Chem.Univ.Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 81669 München

(54) Bezeichnung: GEKAPSELTE LITHIUMELEKTRODEN MIT GLASSCHUTZSCHICHT UND VERFAHREN ZU DEREN
HERSTELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft negative Elektroden zur Verwendung in Batterien (bspw. Lithiumelektroden zur Verwendung in Lithium-Schwefel-Batterien). Sie betrifft insbesondere Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallelektroden mit einer dünnen glasartigen oder amorphen Schutzschicht.

[0002] Theoretisch können einige Alkalimetallelektroden Batterien mit sehr hoher Energiedichte bereitstellen. Lithium ist aufgrund seines niedrigen Äquivalentgewichts als Batterie-Elektrodenbestandteil interessant. Lithium stellt mehr Energie pro Volumen als die herkömmlichen Batteriestandards, Nickel und Cadmium, bereit. Leider waren bisher keine wieder-aufladbaren Lithiummetallbatterien auf dem Markt erfolgreich.

[0003] Das Versagen von wiederaufladbaren Lithium-Metallbatterien beruht größtenteils auf Problemen bei den Zellzyklen. Bei wiederholten Lade- und Entladezyklen wachsen Lithium- "Dendriten" allmählich aus der Lithium-Metallelektrode durch den Elektrolyt, und diese kommen schließlich mit der positiven Elektrode zusammen. Dies verursacht einen inneren Kurzschluss in der Batterie, so dass diese nach vergleichsweise wenigen Zyklen unbrauchbar wird. Beim Wiederaufladen können die Lithiumelektroden ebenfalls "moosartige" Ablagerungen bilden, die sich von der negativen Elektrode lösen und dadurch die Batteriekapazität reduzieren.

[0004] Zur Bewältigung des schlechten Verhaltens beim Entladen und Wiederaufladen in flüssigen Elektrolytsystemen haben einige Forscher vorgeschlagen, die zum Elektrolyt gerichtete Seite der negativen Lithiumelektrode mit einer "Schutzschicht" zu überziehen. Eine solche Schutzschicht muss Lithiumionen leiten, zugleich aber den Kontakt zwischen der Lithium-Elektrodoberfläche und dem Großteil des Elektrolyts unterbinden. Viele Techniken zum Aufbringen von Schutzschichten waren aber nicht erfolgreich.

[0005] Einige vorgeschlagenen Lithiummetallschichten werden in situ durch die Reaktion zwischen Lithiummetall und Verbindungen in dem Zell-Elektrolyt gebildet, die mit dem Lithium zusammenkommen. Die meisten dieser In-situ-Filme werden nach dem Zusammenbau der Batterie durch eine kontrollierte chemische Reaktion gezüchtet. Gewöhnlich haben diese Filme eine poröse Morphologie, die es ermöglicht, dass einige Elektrolyten die reine Lithiummetalloberfläche durchdringen. Somit können sie die Lithiumelektrode nicht angemessen schützen.

[0006] Verschiedene vorgeformte Lithiumschutzschichten wurden vorgeschlagen. Das US-Patent 5 314 765 (ausgegeben an Bates am 24. Mai, 1994) beschreibt eine Ex-situ-Technik zur Herstellung einer Lithiumelektrode, die eine dünne Schicht aus gesputtertem Lithium-Phosphoroxynitrid ("LiPON") oder ein ähnliches Material enthält. LiPON ist ein glasartiger Einzelionenleiter (leitet Lithiumionen), der als potentieller Elektrolyt für Festphasen-Lithiummikrobatterien untersucht wurde, die auf Silicium hergestellt werden und für integrierte Leistungskreise verwendet werden (siehe US-Patente 5 597 660, 5 567 210, 5 338 625 und 5 512 147, jeweils an Bates ausgegeben).

[0007] Sowohl bei In-situ- als auch bei Ex-situ-Techniken zur Herstellung einer geschützten Lithiumelektrode muss man mit einer glatten sauberen Lithiumquelle beginnen, auf der die Schutzschicht abgelagert werden soll. Leider hat das meiste kommerziell verfügbare Lithium eine Oberflächenrauheit, die in der gleichen Größenordnung wie die Dicke der gewünschten Schutzschicht ist. Mit anderen Worten, die Lithiumoberfläche hat Wölbungen und Risse, die so groß oder fast so groß sind wie die Dicke der Schutzschicht. Demnach können die meisten vorgeschlagene Ablagerungsverfahren keine haftende lückenlose Schutzschicht auf der Lithiumoberfläche bilden.

[0008] Der Lithium-Batterie-Technik fehlt somit immer noch ein effizienter Mechanismus zum Schützen der negativen Lithium-Elektroden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die Erfindung stellt ein verbessertes Verfahren zur Bildung aktiver Metallelektroden mit Schutzschichten bereit. Aktive Metalle beinhalten solche Metalle, die von einer Schutzschicht profitieren, wenn sie als Elektroden verwendet werden. Das Verfahren beinhaltet die Herstellung einer Lithium- oder anderen Aktivmetallelektrode, ohne dass die Schutzschicht auf einer Metallschicht abgelagert wird. Eigentlich wird das Lithium oder andere aktive Metall auf der Schutzschicht abgelagert. Ein Stromkollektor kann ebenfalls während des Verfahrens an dem Lithium oder aktiven Metall befestigt werden.

[0010] Ein Aspekt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode aus aktivem Metall bereit, wobei das Verfahren durch die folgende Schritte gekennzeichnet ist: (a) Ausbilden einer glasartigen oder amorphen Schutzschicht auf einem Substrat; (b) Ablagern einer ersten Aktivmetallschicht auf der Schutzschicht; und (c) Bereitstellen eines Stromkollektors auf der ersten Aktivmetallschicht. Die Schutzschicht bildet eine im Wesentlichen undurchdringliche Schicht, die Ionen eines aktiven Metalls leitet. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das

aktive Metall Lithium, und die Schutzschicht ist ein Einzelionenleiter, der Lithiumionen leitet.

[0011] Das Substrat kann eine Opferschicht sein, wie ein abtrennbarer Gewebeträger, der eine Schicht aus Kupfer, Zinn, Zink, Aluminium, Eisen, usw. enthält, auf dem die Schutzschicht gebildet wird. Alternativ kann das Substrat ein Batteriebestandteil sein, wie ein fester oder gelförmiger Elektrolyt (bspw. ein polymerer Elektrolyt). Nach der Ausbildung des Laminates aus Elektrode und Elektrolyt kann dieses mit einer positiven Elektrode kombiniert werden, so dass man eine Batterie erhält.

[0012] Die Schutzschicht wird vorzugsweise durch ein physikalisches Beschichtungsverfahren auf dem Substrat (bspw. Sputtern) oder ein chemisches Bedampfungsverfahren (bspw. plasmaverstärkte chemische Bedampfung) gebildet. Das Alkalimetall kann ebenfalls durch ein physikalisches oder chemisches Bedampfungsverfahren aufgebracht werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das aktive Metall ein Alkalimetall, das durch Aufdampfen aufgebracht wird.

[0013] Das Verfahren kann das Befestigen eines Stromkollektors am Rest der Elektrode umfassen. Bei einem bevorzugten Ansatz wird eine zweite Schicht des aktiven Metalls auf dem Stromkollektor bereitgestellt (bspw. durch Aufdampfen). Dann wird der Stromkollektor zusammen mit der zweiten Aktivmetallschicht mit dem Rest der Elektrode vereinigt, indem die zweite Aktivmetallschicht an die erste Aktivmetallschicht gebunden wird (die bereits an der Schutzschicht befestigt ist).

[0014] Die Erfindung betrifft auch eine teilgefertigte Batteriezelle, die durch die folgenden Merkmale charakterisiert ist: (a) einen Stromkollektor; (b) eine glasartige oder amorphe Schutzschicht; (c) eine Aktivmetallschicht, die sich zwischen dem Stromkollektor und der Schutzschicht befindet; und (d) einen gelartigen oder festen Elektrolyten, der sich auf der Schutzschicht gegenüber der Aktivmetallschicht befindet. Die Schutzschicht bildet wiederum eine im Wesentlichen undurchlässige Schicht, nämlich einen Einzelionenleiter, der Aktivionen leitet.

[0015] Bei einer Ausführungsform ist der Stromkollektor eine Schicht aus Metall, wie Kupfer, Nickel, Edelstahl und Zink. Bei einer weiteren Ausführungsform ist der Stromkollektor eine metallisierte Kunststofffolie.

[0016] Ist das aktive Metall Lithium, sollte die Schutzschicht Lithiumionen leiten können. Beispiele für geeignete Lithiumionen leitende Schutzschichtmaterialien umfassen Lithiumsilikate, Lithiumborate, Lithiumaluminat, Lithiumphosphate, Lithiumphosphoroxynitride, Lithiumsilikosulfide, Lithiumborsulfide,

de, Lithiumaluminiumsulfide und Lithiumphosphosulfide. Bestimmte Beispiele für Schutzschichtmaterialien umfassen $6 \text{ Li-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiCO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}-\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ und $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LiPON). Die Schutzschicht ist vorzugsweise etwa 50 Å bis 5 µm (stärker bevorzugt etwa 500 Å bis 2000 Å) dick. Die Schutzschicht hat vorzugsweise eine Leitfähigkeit (für das Alkalimetallion) von etwa 10^{-8} bis etwa 10^{-2} (Ohm-cm) $^{-1}$.

[0017] Die teilgefertigte Batteriezelle wird gewöhnlich zu einer vollständigen primären oder sekundären Batterie zusammengefügt. Beispiele für geeignete Primärbatterien umfassen Lithium-Mangandioxid-Batterien, Lithium-(CF) $_x$ -Batterien, Lithiumthionylchlorid-Batterien, Lithium-Schwefeldioxid-Batterien, Lithium-Eisensulfid-Batterien (Li/FeS_2), Lithiumpolyanilin-Batterien und Lithiumiod-Batterien. Beispiele für geeignete sekundäre Batterien umfassen Lithium-Schwefel-Batterien, Lithium-Kobaltoxid-Batterien, Lithium-Nickeloxid-Batterien, Lithium-Mangandioxid-Batterien, und Lithium-Vanadiumoxid-Batterien. Andere Batterien, die andere Aktivmetalle einsetzen als Lithium, können ebenfalls eingesetzt werden. Diese umfassen andere Alkalimetalle, Erdalkalimetalle (bspw. Magnesium) und bestimmte Übergangsmetalle.

[0018] Diese und andere Eigenschaften der Erfindung werden nachstehend anhand der Zeichnungen und der nachstehenden eingehenden Beschreibung beschrieben und veranschaulicht.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] Es zeigt:

[0020] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Lithiumelektrode, die gemäß einer ersten bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt wird, einschließlich der Bildung einer Lithiumschicht auf einer vorgeformten Schutzschicht;

[0021] Fig. 2A eine schematische Darstellung einer Lithiumelektrode, die gemäß einer zweiten bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt wird, einschließlich der Bildung von Unterschichten aus Lithium auf vorgeformten Stromkollektoren und Schutzschichten und anschließendes Binden der beiden Lithium-Unterschichten.

[0022] Fig. 2B eine schematische Darstellung einer Lithiumelektrode, die gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wird, einschließlich der Lithium-Unterschichten der zweiten Ausführungsform, wobei jedoch die Schutzschichten auf einer Elektrolytschicht vorgeformt sind.

[0023] Fig. 3 ein Blockdiagramm einer Batterie, die aus einer erfindungsgemäßen Elektrode gebildet

wird.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

Herstellungsverfahren

[0024] In der folgenden Beschreibung wird die Erfindung hinsichtlich bestimmter Zusammensetzungen, Konfigurationen und Verfahren vorgestellt, die erklären, wie sie in die Praxis umgesetzt wird. Die Erfindung ist nicht auf diese spezifischen Ausführungsformen eingeschränkt. Ein Großteil der folgenden Diskussion behandelt z. B. zwar Lithiumsysteme, die Erfindung betrifft jedoch weithin auch andere Aktivmetall-Batteriesysteme (bspw. Batterien mit negativen Elektroden aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und bestimmten Übergangsmetallen).

[0025] Die **Fig. 1, 2A, und 2B** veranschaulichen drei bevorzugte erfindungsgemäße Herstellungsverfahren. In **Fig. 1** wird eine Lithiumelektrode **10** folgendermaßen als Laminat hergestellt. Zu Beginn wird eine dünne Schicht eines Trennmittels **12** auf einen Gewebeträger **14** bspw. durch Aufdampfen aufgebracht. Dieser Gewebeträger und das Trennmittel sollten eine sehr glatte Oberfläche aufweisen. Dem Aufbringen des Trennmittels folgt das Aufbringen eines glasartigen oder amorphen Einzelionenleiters **16** auf das Trennmittel **12** durch ein geeignetes Verfahren, wie Sputtern oder chemisches Bedampfen. Die Glasschicht **16** dient als Schutzschicht in der fertigen Elektrode und ist daher vorzugsweise ein Einzelionenleiter, der die Ionen des in der Elektrode verwendeten aktiven Metalls (bspw. Lithium) leitet. Die Schutzschicht wird auf eine sehr glatte Oberfläche aufgebracht und ist somit ebenfalls glatt und kontinuierlich.

[0026] Anschließend wird nach der Bildung der Schutzschicht eine Schicht aus Lithium **18** (oder einem anderen aktiven Metall für die Elektrode) auf der Schutzglasschicht **16** bspw. durch Bedampfen aufgebracht. Dann wird ein Stromkollektor **20** (bspw. eine Kupferschicht mit etwa 1000 Å bis 1 µm Dicke) auf der Lithiumschicht **18** durch ein herkömmliches Verfahren wie Bedampfen gebildet. Schließlich wird das Laminat aus Schutzschicht, Lithiumschicht und Stromkollektor vom Träger **14** abgeschält, wobei die Trennschicht **12** weicht.

[0027] Die resultierende Struktur kann als "eingekapselte Elektrode" bezeichnet werden. Das Lithium ist zwischen der Schutzschicht und dem Stromkollektor eingekapselt und kann somit transportiert, aufbewahrt und sonst wie gehandhabt werden, ohne dass man Vorsichtsmaßnahmen ergreift, die gewöhnlich für eine Lithium-Metallelektrode erforderlich sind.

[0028] Das gesamte Verfahren erfolgt vorzugsweise

auf kontinuierliche Weise und unter Vakuum. Dies gewährleistet einen hohen Durchsatz zur Herstellung und saubere frische Oberflächen zum Ausbilden jeder Laminatschicht. Die verschiedenen Schritte in dem Verfahren, (bspw. Bilden des Trennmittels, Bilden der Schutzschicht, Bilden der Lithiumschicht, und Bilden des Stromkollektors) werden nacheinander in verschiedenen Stufen durchgeführt. Jedes Mal, wenn das Gewebe aufeinanderfolgende Stationen durchläuft, wird eine frische Schicht darauf gebildet.

[0029] Der Gewebeträger fördert die kontinuierliche Herstellung des Elektrodenlaminates durch eine Reihe von Beschichtungsreaktoren und sollte somit hohen Temperaturen und breiten Druckbereichen standhalten können. Beispiele für geeignete Gewebematerialien umfassen Kunststoffe, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid (PVC), Polyolefine und Polyimide. Der Gewebeträger sollte eine Dicke und Zugfestigkeit aufweisen, die sich zum Handhaben des Gewebes bei den von den Metall- und Glasbeschichtungsschritten vorgeschriebenen Bahngeschwindigkeiten eignet.

[0030] Das Trennmittel dient der Freisetzung der anschließend ausgebildeten Elektrode aus dem Gewebeträger. Die jeweils gewählte Trennschicht hängt von den eingesetzten Arten des Gewebeträgers und der Schutzschicht ab. Geeignete Trennmittel gibt es im Stand der Technik. In einer spezifischen Ausführungsform ist die Trennschicht ein 50 Å-Kupferfilm, der durch Aufdampfen oder Sputtern gebildet wird. Das Trennmittel sollte so dünn wie möglich sein, die Trenneigenschaften aber noch beibehalten, und sich leicht in Ziel-Batterie-Umgebungen lösen. Bei einer Kupferfreisetzung kann ein dicker Kupferfilm potentiell den Ionentransport zu der Glasschicht blockieren. Daher wird eine Cu-Schicht angestrebt, wodurch die dünne Kupferschicht, einmal in der Batterieumgebung, durch Korrosion und/oder Auflösen entfernt wird, so dass die Glasschicht dem Batterie-Elektrolyten ausgesetzt wird.

[0031] Die aus diesem Verfahren hervorgehende eingekapselte Elektrode **10** beinhaltet eine Lithiummetallschicht **18**, die sich sandwichartig zwischen dem Stromkollektor **20** und der Schutzschicht **16** befindet. Die Lithiumschicht wird nach der Bildung der Schutzschicht gebildet (statt, dass die Schutzschicht auf einer potentiellen rauen Lithiumoberfläche gebildet wird, wie bei herkömmlichen Verfahren) und somit ist die Schutzschicht qualitativ hochwertig. D. h. die Schutzschicht ist gewöhnlich lückenlos und haftend, wenn diese erfindungsgemäß hergestellt wird. Wie bereits erwähnt, kann das direkte Aufsputtern von Glas auf einen Lithiumfilm aufgrund des hohen Grades von Oberflächenrauheit des Lithiumfilms relativ zur aufgesputterten Glasfilmdicke (bspw. 300 bis

1500 Å) schwierig sein.

[0032] Die **Fig. 2A** veranschaulicht eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. In dieser Ausführungsform wird das Lithium (oder das andere aktive Metall) in zwei Portionen abgelagert: einer ersten Portion auf einer vorgeformten Schutzschicht und einer zweiten Portion auf einem vorgeformten Stromkollektor. Wie bereits gezeigt, umfasst eine teilgefertigte Lithiumelektrode **200** zwei primäre Bestandteile: ein Stromkollektormaminat **202** und ein Schutzschichtlaminat **204**. Diese umfassen jeweils eine Lithiumunterschicht. Die beiden Laminate werden zueinander ausgerichtet, so dass die jeweils darauf befindlichen Lithiumunterschichten zueinander weisen und sie gebunden werden können, damit eine einzelne Lithiumschicht in einer Laminat-Elektrode gebildet wird. Unter der Annahme, dass die Bindung unmittelbar nach der Bildung der Lithiumunterschichten erfolgt und die Lithiumbeschichtung und die Bindung im Vakuum erfolgt, sind die Lithiumoberflächen sauber und leicht zu binden.

[0033] Das Schutzschichtlaminat **204** umfasst einen Träger **14**, ein Trennmittel **12**, und eine Schutzschicht **16**, die gemäß der Beschreibung der ersten Ausführungsform gebildet und angeordnet sind. Das Laminat **204** umfasst zudem eine Lithiumunterschicht **206**, die bspw. durch Aufdampfen auf der Schutzschicht gebildet werden kann. Da das Lithium als zwei Unterschichten bereitgestellt wird, ist die Dicke von Lithium in der Unterschicht **206** gewöhnlich kleiner als die Dicke von Lithium in der Schicht **18** der ersten Ausführungsform.

[0034] Das Stromkollektormaminat **202** umfasst einen Stromkollektor **208** und eine Lithiumunterschicht **210**. Der Stromkollektor **208** ist vorzugsweise eine glatte Metallfolie oder eine metallisierte Kunststofffolie. Das Laminat **204** wird durch Aufbringen von Lithium auf den Stromkollektor **208** über Bedampfung oder ein anderes geeignetes Verfahren hergestellt. Wie die Unterschicht **206** umfasst die Unterschicht **210** nur einen Teil des Lithiums in der endgültigen eingekapselten Elektrode. Daher ist sie nicht so dick wie Schicht **18** in der ersten Ausführungsform.

[0035] Somit umfasst die Elektrode **200** einen Stapel mit einem Stromkollektor als Bodenschicht, einer einzelsonenleitenden Schutzschicht als obere Schicht und einer Lithiummetallschicht, die sich sandwichartig zwischen dem Stromkollektor und der Schutzschicht befindet.

[0036] Die **Fig. 2B** veranschaulicht eine dritte bevorzugte Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung. In dieser Ausführungsform wird die eingekapselte Elektrode wiederum aus zwei Laminaten gebildet: einem Stromkollektormaminat **202** (ähnlich der Anordnung, die in der zweiten Ausführungsform

eingesetzt wird) und einem Elektrolytlaminat **254**. Entsprechend der zweiten Ausführungsform enthält jedes der beiden Laminate einen Teil des Lithiums der Elektrode in der Form einer Lithium-“Unterschicht”. Bei der Verarbeitung werden die beiden Laminate in Stellung gebracht, so dass die beiden Lithiumunterschichten zueinander weisen und miteinander verbunden werden können.

[0037] Das Elektrolytlaminat **254** umfasst eine Elektrolytschicht **256**, die als Substrat zum Aufbringen einer Glasschicht **258** durch Sputtern, chemisches Bedampfen oder ein anderes geeignetes Verfahren dient. Eine Lithiumunterschicht **260** wird durch Bedampfen oder ein geeignetes anderes Verfahren auf der Glasschicht **258** aufgebracht. Die Elektrolytschicht **256** dient als Elektrolyt in einer anschließend hergestellten Batteriezelle. Somit sollte sie für die in Betracht gezogene Zelle aus einem geeigneten Elektrolytmaterial hergestellt werden (bspw. einem polymeren Elektrolyt oder einem gelierbaren Polymer). Die Glasschicht **258** ist eine Schutzschicht und ähnelt der Glasschicht **16** der ersten und zweiten Ausführungsformen, außer dass sie auf einem Elektrolytsubstrat statt auf einem Gewebeträgersubstrat (Träger **14**) ausgebildet wird. Zudem ist in dieser Ausführungsform kein Trennmittel erforderlich, da das Ziel die Bildung einer teilgefertigten Zelle ist, die die negative Elektrode und den Elektrolyten enthält.

[0038] Das Elektrolytlaminat **254** umfasst gegebenenfalls ein Trägergewebe **262** zur Vereinfachung der Handhabbarkeit des Gewebes. Bei einigen Ausführungsformen ist die Elektrolytschicht **256** sehr dünn (bspw. in der Größenordnung von 2 Mikron), und sie ist vorzugsweise von einem Trägermaterial (bspw. 10 bis 20 µm dicker PET) trennbar. Das Trägergewebe **262** kann die Eigenschaften von Träger **14** in den anderen Ausführungsformen haben.

[0039] Die durch das dritte Verfahren hergestellte fertige Struktur umfasst eine Elektrolytschicht als Bodenschicht, einen Stromkollektor als obere Schicht, eine Lithiummetallschicht, die an dem Stromkollektor befestigt ist, und eine Schutzschicht, die an der Elektrolytschicht befestigt ist. Die Schutzschicht und die Lithium-Metallschichten sind ebenfalls aneinander befestigt.

[0040] In dieser dritten Ausführungsform braucht man keine Trennschicht, und das Sputtern des Oper-Kupfers wird vermieden. Die Elektrolytschicht kann so dick sein, dass sie sich leicht auf einem Gewebe (10 bis 20 µm Dicke) handhaben lässt. Das Polymer kann alternativ sehr dünn auf einer dickeren Trennfolie (bspw. 1 µm Polymerelektrolyt auf 12 mm PET) gehalten werden.

[0041] Das Verfahren der **Fig. 2A** und **2B** werden vorzugsweise auf kontinuierliche Weise und unter

Vakuum durchgeführt. In beiden Fällen werden anfangs ein Schutzschichtlaminat und ein Stromkollektolaminat gebildet und dann gebunden, so dass eine einzelne eingekapselte Elektrode erhalten wird. Die Bindung kann erfolgen, indem die beiden Laminate durch Walzen geleitet werden. Die beiden Laminate können natürlich auch in einem Batch-Verfahren gebunden werden.

[0042] Man beachte, dass in den eingekapselten Elektroden, die gemäß sämtlicher drei Ausführungsformen hergestellt wurden, der Stromkollektor eine erste Oberfläche beinhaltet, die der Umgebung ausgesetzt ist, und eine zweite Oberfläche, die mit der Lithiumschicht eng zusammenkommt. Die Lithiumschicht umfasst eine erste Oberfläche, die die Grenzfläche mit dem Stromkollektor bildet, und eine zweite Oberfläche, die mit der Schutzschicht eng zusammenkommt. Die Schutzschicht umfasst wiederum eine erste Oberfläche, die mit der zweiten Oberfläche der Lithiumschicht zusammenkommt, und eine zweite Oberfläche, die der Umgebung ausgesetzt ist. Die Grenzflächen an den Oberflächen der Lithiumschicht sollten hinreichend kontinuierlich oder innig sein, dass Feuchtigkeit, Luft, Elektrolyt und andere Mittel aus der Umgebung nicht länger mit dem Lithiummetall zusammenkommen. Die Grenzfläche zwischen Lithium und Stromkollektor sollte zudem einen niederohmigen elektronischen Kontakt bieten. Schließlich sollte die Grenzfläche zwischen dem Lithium und der Schutzschicht einen niederohmigen ionischen Kontakt bieten. In der dritten Ausführungsform ist die fertige Struktur ein Laminat aus Elektrode und Elektrolyt, bei dem die Elektrolytschicht an der Außenseite der Schutzschicht befestigt ist, wobei ein inniger niederohmiger Ionenkontakt geschaffen wird.

[0043] Die erfindungsgemäß eingesetzten Stromkollektoren bilden eine physikalisch feste Materialschicht, die mit Lithium nicht legiert. Sie sollten elektronisch leitend sein und gegenüber Feuchtigkeit, Gasen in der Atmosphäre (bspw. Sauerstoff und Kohlendioxid), Elektrolyten und anderen Mitteln, denen sie wahrscheinlich vor, während und nach der Herstellung der Batterie ausgesetzt sind, nicht reagieren. Beispiele für Materialien, die sich als Stromkollektoren für diese Erfindung eignen, umfassen Kupfer, Nickel, viele Formen von Edelstahl, Zink, Chrom, und kompatible Legierungen davon. Der Stromkollektor sollte nicht mit der Lithiumschicht legieren, leicht in diese einwandern, oder sonst wie deren elektrochemischen Eigenschaften beeinträchtigen. Dies gewährleistet auch, dass sich das Stromkollektormaterial nicht während der Lade- und Entlade-Zyklen, in denen das Lithium alternativ plattiert und elektrolytisch verbraucht wird, wieder verteilt. Die Dicke des Stromkollektors hängt von dem Material ab, aus dem er hergestellt ist. Für viele interessante Ausführungsformen ist der Stromkollektor zwischen etwa 1 und 25 µm dick, stärker bevorzugt zwischen etwa 6 und 12

µm dick.

[0044] Bei einer alternativen Ausführungsform wird der Stromkollektor als metallisierte Kunststoffschicht bereitgestellt. In diesem Fall kann der Stromkollektor viel dünner als ein freistehender Stromkollektor sein. Die Metallschicht auf Kunststoff kann 500 Å bis 1 µm dick sein. Geeignete Kunststoff-Verstärkerschichten zur Verwendung mit dieser Art Stromkollektor umfasst Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid (PVC), Polyolefine, Polyimide, usw. Die auf solche Kunststoffsubstrate aufgebrachten Metallschichten sind vorzugsweise gegenüber Lithium inert (bspw. sie legieren nicht mit Lithium) und können mindestens die vorstehend genannten Materialien beinhalten (bspw. Kupfer, Nickel, Edelstahl und Zink). Ein Vorteil dieses Designs ist, dass es einen relativ leichten Träger bzw. Stromkollektor für die Elektrode bildet.

[0045] Bei einer alternativen Ausführungsform ist der Stromkollektor mit einer nicht-elektronisch leitenden Außenfläche beschichtet, wie einer zweiten Schutzschicht. Bei dieser Ausführungsform muss ein Stromkollektor noch an der Lithiumelektrode befestigt sein. Dies kann die Form einer Metallspitze oder eines anderen elektronisch leitenden Elementes haben, das unter den Schutzschichten verläuft.

[0046] Der Stromkollektor kann nach einer herkömmlichen Technik zur Herstellung von Stromkollektoren hergestellt werden. Bei den zweiten und dritten Ausführungsformen können die Stromkollektoren als Folien der kommerziell verfügbaren Metalle oder metallisierten Kunststoffe bereitgestellt werden. Die Oberflächen dieser Stromkollektoren können gemäß Standard-Verfahren, wie Elektroden-Politur, Sandstrahlen, Schmirgeln, und/oder Säubern präpariert werden. An diesem Punkt sollte die Oberfläche des Stromkollektors glatter sein als die Dicke der Schutzglasschicht, die anschließend darauf abgelagert wird. Ein Stromkollektor mit einer Oberflächenrauheit in der Größenordnung von Mikrometern kann für das Aufbringen einer 1000 Å Schicht auf dem Glas nicht geeignet sein. Ein Stromkollektor mit einer Oberflächenrauheit von 1 µm kann sich dagegen zur Ablagerung einer 5 µm dicken Glasschicht eignen.

[0047] Der Stromkollektor kann alternativ durch ein exotischeres Verfahren gebildet werden, wie Aufdampfen des Metalls auf ein Substrat, physikalisches oder chemisches Aufdampfen des Metalls auf ein Substrat usw. Solche Verfahren können als Teil eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung der Elektrode durchgeführt werden. Jeder Schritt in dem kontinuierlichen Verfahren wird unter Vakuum durchgeführt.

[0048] Die Schutzschicht dient dem Schutz des Lithiummetalls in der Elektrode während des Auf- und

Entladens der Zelle. Sie sollte das Lithiummetall vor einem Angriff aus dem Elektrolyten schützen und die Bildung von Dendriten und moosartigen Ablagerungen reduzieren. Zudem sollte die Schutzschicht gegenüber Mittel aus der Umgebung im Wesentlichen undurchlässig sein. Somit sollte sie im Wesentlichen frei von Poren, Fehlern und jeglichen Wegen sein, die Luft, Feuchtigkeit, Elektrolyt und andere Mittel von außen dadurch in die Metallschicht lassen. Diesbezüglich können die Zusammensetzung, die Dicke und das Herstellungsverfahren nützlich sein, damit die Schutzschicht die notwendigen Schutzeigenschaften erhält. Diese Eigenschaften der Schutzschicht werden nachstehend eingehend beschrieben.

[0049] Die Schutzschicht ist vorzugsweise undurchlässig für Feuchtigkeit aus der Umgebung, Kohlendioxid, Sauerstoff, usw., so dass man eine Lithiumelektrode unter Umgebungsbedingungen handhaben kann, ohne dass man ausgearbeitete Trockenschrankbedingungen benötigt, die gewöhnlich zur Verarbeitung anderer Lithiumelektroden eingesetzt werden. Die hier beschriebene Schutzschicht bietet einen guten Schutz für das Lithium (oder ein anderes reaktives Metall). Daher geht man davon aus, dass die erfindungsgemäßen Elektroden und die Verbundstoffe aus Elektrode und Elektrolyt ebenfalls eine recht lange Lebensdauer außerhalb einer Batterie aufweisen. Die Erfindung schlägt somit nicht nur Batterien vor, die eine negative Elektrode enthalten, sondern auch ungebrauchte negative Elektroden und Lamine aus Elektrode und Elektrolyt selbst. Diese negativen Elektroden und Lamine aus Elektrode und Elektrolyt können in Form von Blechen, Walzen, Stäben usw. bereitgestellt werden. Schließlich werden sie mit anderen Batteriebestandteilen zusammengefügt, so dass man eine Batterie erhält. Die verstärkte Stabilität der Batterien vereinfacht dieses Herstellungsverfahren stark.

[0050] Die Schutzschicht sollte ein Glas- oder amorphes Material sein, das Lithiumionen, aber keine anderen Ionen signifikant leitet. Mit anderen Worten sollte sie ein Einzelionenleiter sein. Sie sollte für das in der erwogenen Zelle eingesetzte Spannungsfenster stabil sein. Sie sollte weiterhin zumindest in dem Spannungsfenster der Zelle gegenüber dem Elektrolyten chemisch stabil sein. Schließlich sollte sie eine hohe Ionenleitfähigkeit für das Lithiumion aufweisen.

[0051] Die Schutzschicht kann durch ein geeignetes Verfahren direkt auf einem Träger oder einem Elektrolyt gebildet werden. Sie kann auf diese Substrate durch Techniken aufgebracht werden, wie physikalisches Bedampfen und chemisches Bedampfen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird sie vorzugsweise durch plasmaverstärktes chemisches Bedampfen (PECVD) aufgebracht. Beispiele für geeignete physikalische Bedampfungsverfahren beinhal-

ten Sputtern und Aufdampfen (bspw. Elektronenstrahl-Bedampfung). Eine PECVD-Technik ist in der US-Patentanmeldung 09/086 665, eingereicht am 19. Mai, 1998 mit dem Titel PROTECTIVE COATINGS FOR NEGATIVE ELEKTRODES beschrieben, die hiermit durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0052] Ganz allgemein kann die vorstehend beschriebene Lithiumschicht durch irgend ein Metall oder ein Gemisch von Metallen ersetzt werden, das als negative Elektrode wirkt. Die erfindungsgemäßen Schutzschichten werden meist zum Schutz hochreaktiver Metalle, wie Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, verwendet. Die Dicke der in den erfindungsgemäßen Elektroden verwendeten Metallschicht hängt von der Zellkonstruktion, der gewünschten Zellkapazität, dem jeweils eingesetzten Metall usw. ab. Für viele Anwendungen liegt die Dicke der Metallschicht zwischen etwa 1 und 100 µm.

[0053] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Materialien für die negativen Elektroden ein Metall, wie Lithium oder Natrium oder eine Legierung von einem dieser Metalle mit ein oder mehreren zusätzlichen Alkalimetallen und/oder Erdalkalimetallen. Bevorzugte Legierungen umfassen Lithium-Aluminium-Legierungen, Lithium-Silizium-Legierungen, Lithium-Zinn-Legierungen und Natrium-Blei-Legierungen (bspw. Na₄Pb). Andere Metallelektrodenmaterialien umfassen Erdalkalimetalle, wie Magnesium und ihre Legierungen, Aluminium und Übergangsmetalle, wie Zink, und Blei und ihre Legierungen. Die Schutzschicht muss aus einem kompatiblen Material hergestellt werden. Das Material sollte Ionen des oder der elektrochemisch aktiven Metalle in der negativen Elektrode leiten können.

[0054] Wird die Elektrode als Laminat mit einer Elektrolytschicht gebildet, wie in der dritten Ausführungsform, sollte dieser Elektrolyt ein kompatibler Festphasenelektrolyt oder ein kompatibles gelierbares Material sein. Gewöhnlich, jedoch nicht notwendigerweise ist das Festphasenmaterial ein Polymermaterial. Beispiele für polymere Elektrolyten umfassen Polyether, Polyimine, Polythioether, Polyphosphazene und Polymergemische, Mischungen und Copolymeren davon, wobei gegebenenfalls ein geeignetes Elektrolytsalz zugegeben wurde. Bevorzugte Polyether sind Polyalkylenoxide, stärker bevorzugt Polyethylenoxid. Es ist ebenfalls möglich, dass die Elektrolytschicht eine Keramik oder ein Glas ist, wie Beta-Aluminiumoxid-Materialien. Spezifische Beispiele umfassen Natrium-Beta-Aluminiumoxid, NasiconTM- oder LisiconTM-Glas oder -Keramik. Bei einer Ausführungsform ist die Schutzschicht in der ersten oder zweiten Ausführungsform so dick, dass sie selbst als Elektrolyt wirken kann.

[0055] Das gelierbare Material muss sich im Einsatz

in einen gelförmigen Elektrolyt umwandeln lassen, wenn es mit einem geeigneten Lösungsmittel gemischt wird.

[0056] Beispiele für gelierbare Materialien, die verwendet werden können, umfassen Polyacrylnitril, Polyvinylidendifluorid (PVDF) oder Polyethylenoxid (PEO).

Zusammensetzung der Schutzschicht

[0057] Die Schutzschicht besteht vorzugsweise aus einem glasartigen oder amorphen Material, das Metallionen des negativen Elektrodenmaterials leitet. Die Schutzschicht leitet vorzugsweise keine Anionen, wie S_8^- , die bei der Entladung einer Schwefelelektrode entstehen (oder andere Anionen, die mit anderen positiven Elektroden erzeugt werden), oder Anionen, die in dem Elektrolyt vorhanden sind, wie Perchlorat-Ionen aus der Dissoziation von Lithiumperchlorat.

[0058] Zur Bereitstellung der benötigten Ionenleitfähigkeit enthält die Schutzschicht ein bewegliches Ion, wie ein Metallkation des negativen Elektrodenmetalls. Es gibt viele geeignete Einzelionenleiter. Zu den geeigneten Gläsern gehören diejenigen, die einen "Modifikator"-Anteil und einen "Netzwerkbildner"-Anteil enthalten. Der Modifikator ist oft ein Oxid des aktiven Metalls (d. h. des Metallions, das die Schutzschicht leitet). Der Netzwerkbildner ist oft ein polymeres Oxid oder Sulfid. Ein Beispiel ist das Lithiumsilikatglas $2Li_2O \cdot 1SiO_2$, und ein weiteres Beispiel ist das Natriumborsilikatglas $2Na_2O \cdot 1SiO_2 \cdot 2B_2O_3$.

[0059] Die erfundungsgemäß eingesetzten Gläser mit Modifikator und Netzwerkbildner können die allgemeine Formel $(M_2O)X(A_nD_m)$ haben, wobei M ein Alkalimetall ist, A Bor, Aluminium, Silicium oder Phosphor ist und D Sauerstoff oder Schwefel ist. Die Werte für n und m hängen von der Wertigkeit von A ab. Der Koeffizient X variiert je nach den gewünschten Eigenschaften des Glases. Die Leitfähigkeit des Glases steigt allgemein mit sinkendem X-Wert. Wird der X-Wert jedoch zu klein, entstehen gesonderte Phasen für den Modifikator und den Netzwerkbildner. Das Glas sollte gewöhnlich eine Einzelphase beibehalten, so dass der X-Wert sorgfältig gewählt werden muss.

[0060] Die höchste M_2O -Konzentration sollte die Stöchiometrie des vollständigen Ionensalzes des Netzwerkbildners ergeben. SiO_2 ist bspw. ein polymeres kovalentes Material; wird Li_2O zu dem Siliciumdioxid gegeben, werden die O-O-Bindungen aufgebrochen, so dass Si-O-Li⁺ erhalten wird. Die Grenze der Li_2O -Zugabe ist bei der vollständigen Ionen-Stöchiometrie, die für Siliciumdioxid Li_4SiO_4 oder $2Li_2O \cdot SiO_2$ ($Li_2O \cdot 0,5SiO_2$) ist. Jede Zugabe von Li_2O jenseits dieser Stöchiometrie führt notwendigerweise zur Phasentrennung von Li_2O und Li_4SiO_4 . Die

Phasentrennung einer Glas-Zusammensetzung erfolgt gewöhnlich gut vor der vollständigen Ionen-Zusammensetzung, aber dies hängt von der thermischen Geschichte des Glases ab und kann nicht aus der Stöchiometrie berechnet werden. Daher kann die Ionengrenze als oberes Maximum angesehen werden, bei dem darüber hinaus eine Phasentrennung unabhängig von der thermischen Geschichte erfolgt. Die gleiche Einschränkung lässt sich für sämtliche Netzwerkbildner berechnen, d. h. Li_3BO_3 oder $3Li_2O \cdot B_2O_3$, Li_3AlO_3 oder $3Li_2O \cdot Al_2O_3$, usw. Die optimalen X-Werte variieren offensichtlich je nach dem eingesetzten Modifikator und Netzwerkbildner.

[0061] Beispiele für den Modifikator umfassen Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumsulfid (Li_2S), Lithiumselenid (Li_2Se), Natriumoxid (Na_2O), Natriumsulfid (Na_2S), Natriumselenid (Na_2Se), Kaliumoxid (K_2O), Kaliumsulfid (K_2S), Kaliumselenid (K_2Se) usw. und Kombinationen davon. Beispiele für den Netzwerkbildner umfassen Siliciumdioxid (SiO_2), Siliciumsulfid (SiS_2), Siliciumselenid ($SiSe_2$), Boroxid (B_2O_3), Borsulfid (B_2S_3), Borselenid (B_2Se_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumsulfid (Al_2S_3), Aluminiumselenid (Al_2Se_3), Phosphorpentoxid (P_2O_5), Phosphorpentasulfid (P_2S_5), Phosphorpentaselenid (P_2Se_5), Phosphortetraoxid (PO_4), Phosphortetrasulfid (PS_4), Phosphortetaselenid (PSe_4) und damit verwandte Netzwerkbildner.

[0062] "Dotierte" Versionen der vorstehend genannten zweiteiligen Schutzgläser können ebenfalls eingesetzt werden. Das Dotierungsmittel ist oft ein einfaches Halogenid des Ions, welches das Glas leitet. Beispiele umfassen Lithiumiodid (LiI), Lithiumchlorid ($LiCl$), Lithiumbromid ($LiBr$), Natriumiodid (NaI), Natriumchlorid ($NaCl$), Natriumbromid ($NaBr$) usw. Solche dotierten Gläser haben gewöhnlich die allgemeine Formel $(M_2O)X(A_nD_m) \cdot Y(MH)$ wobei Y ein Koeffizient ist, und MH ein Metallhalogenid ist.

[0063] Die Zugabe von Metallhalogeniden zu Gläsern erfolgt ganz anders als die Zugabe von Metalloxiden oder Netzwerkmodifikatoren zu Gläsern. Bei der Zugabe von Netzwerkmodifikatoren wird die kovalente Natur des Glases mit steigender Modifikator-Zugabe reduziert, und das Glas wird ionischer. Die Zugabe von Metallhalogeniden versteht sich als Zugabe eines Salzes (MH) zu einem Lösungsmittel (Modifikator/Bildnerglas). Die Löslichkeit eines Metallhalogenids (MH) in einem Glas hängt auch von der thermischen Geschichte des Glases ab. Man hat entdeckt, dass die Ionenleitfähigkeit eines Glases allgemein mit steigender Konzentration an Dotiermittel (MH) bis zum Phasentrennungspunkt steigt. Sehr hohe Konzentrationen MH-Dotiermittel machen das Glas hygroskopisch und gegenüber Angriff durch Restwasser in Batterieelektrolyten empfindlich, daher kann die Verwendung einer abgestuften Grenzfläche nutzbringend sein, wobei die Halogenid-Kon-

zentration als Funktion des Abstandes von der negativen Elektrodenoberfläche sinkt. Ein geeignetes Halogenid-dotiertes Glas ist $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{YLiCl}\cdot\text{XB}_2\text{O}_3\cdot\text{ZSiO}_2$.

[0064] Einige andere Einzelionenleitergläser können ebenfalls als erfindungsgemäß verwendete Schutzschicht eingesetzt werden. Ein Beispiel ist ein Lithiumphosphoroxynitridglas, das als LiPON bezeichnet wird, und das beschrieben ist in: "A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride", J. Electrochem. Soc. 144, 524 (1997) und das für sämtliche Zwecke durch Bezugnahme aufgenommen ist. Eine beispielhafte Zusammensetzung für LiPON ist $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,5}$. Beispiele für andere funktionierende Glasfilme beinhalten $6\text{Li}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ und $\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiCO}_3-\text{Li}_3\text{PO}_4$.

[0065] Die Schutzschicht **18** sollte so dünn wie möglich sein, aber die Metallelektrode immer noch schützen. Dünnerne Schichten haben verschiedene Vorteile. Hierzu gehören Biegsamkeit und niedrige Ionenbeständigkeit. Wird eine Schicht zu dick, kann sich die Elektrode nicht leicht biegen, ohne dass sie bricht oder die Schutzschicht sonst wie zerstört wird. Die Gesamt-Beständigkeit der Schutzschicht ist auch eine Funktion der Dicke. Die Schutzschicht sollte so dick sein, dass der Elektrolyt oder bestimmte aggressive Ionen nicht mit dem darunter liegenden Alkali-metall zusammenkommen. Die geeignete Dicke hängt von dem Beschichtungsverfahren ab. Erzeugt das Beschichtungsverfahren eine hochwertige Schutzschicht, kann eine ziemlich dünne Schicht eingesetzt werden. Eine hochwertige Schutzschicht ist glatt und kontinuierlich und ist frei von Poren und Fehlern, die einen Weg für das Lithiummetall oder schädliche Mittel aus dem Elektrolyten schaffen.

[0066] Für viele Schutzschichten reicht die optimale Dicke von etwa 50 Å bis 5 µm, stärker bevorzugt von etwa 100 Å bis 3000 Å, und noch stärker bevorzugt von etwa 500 Å bis 2000 Å. Für viele hochwertige Schutzschichten ist die optimale Dicke etwa 1000 Å.

[0067] Die Zusammensetzung der Schutzschicht sollte eine hohe Ionenleitfähigkeit (bspw. zwischen etwa 10^{-8} und etwa 10^{-2} (Ohm-cm) $^{-1}$ haben. Kann eine vergleichsweise gute dünne Schicht aufgebracht werden, eignet sich ein Material mit einer vergleichsweise niedrigen Leitfähigkeit. Werden vergleichsweise dickere Schichten zur Bereitstellung eines angemessenen Schutzes erforderlich, muss die Zusammensetzung der Schutzschicht eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit aufweisen.

Batterie-Design

[0068] Die erfindungsgemäß Batterien können gemäß verschiedener bekannter Verfahren zum Zusammenbau von Zellbestandteilen und Zellen konstruiert werden. Die Erfindung wird gewöhnlich bei je-

der beliebigen Zellkonfiguration angewendet. Die genaue Struktur hängt primär von der beabsichtigten Verwendung der Batterieeinheit ab. Beispiele umfassen einen Dünnfilm mit einem porösen Separator, ein polymeres Dünnfilmlaminat, eine Gelwalze (d. g. spiraling gewunden), eine prismatische Münzzelle, usw.

[0069] Batterien, die die erfindungsgemäß negativen Elektroden einsetzen, werden gewöhnlich mit einem Elektrolyten hergestellt. Die Schutzschicht kann jedoch auch als Festphasenelektrolyt allein dienen. Wird ein gesonderter Elektrolyt eingesetzt, kann dieser in flüssigem, festem (bspw. polymerem) oder gelförmigem Zustand sein. Sie kann zusammen mit der negativen Elektrode als Einheitsstruktur (bspw. als Laminat) hergestellt werden. Solche Einheitsstrukturen setzen oft einen Fest- oder Gelphasen-Elektrolyten ein.

[0070] Die negative Elektrode ist von der positiven Elektrode beabstandet, und beide Elektroden können mit einem Elektrolyt-Separator in materiellem Kontakt stehen. Stromkollektoren kommen sowohl mit der positiven als auch mit der negativen Elektrode auf herkömmliche Weise zusammen und ermöglichen, dass ein elektrischer Strom von einem externen Schaltkreis abgezogen wird. Bei einer üblichen Zelle sind sämtliche Bestandteile in einem geeigneten Gehäuse, bspw. aus Kunststoff, eingeschlossen, wobei nur die Stromkollektoren aus dem Gehäuse ragen. Dadurch werden die reaktiven Elemente, wie Natrium oder Lithium, in der negativen Elektrode sowie andre Zellelemente geschützt.

[0071] In **Fig. 3** ist eine Zelle **310** gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gezeigt. Die Zelle **310** umfasst einen negativen Stromkollektor **312**, der aus einem elektronisch leitenden Material gebildet ist. Der Stromkollektor leitet Elektronen zwischen einem Zell-Pol (nicht gezeigt) und einer negativen Elektrode **314** (wie Lithium), an dem der Stromkollektor **312** befestigt ist. Die negative Elektrode **314** besteht aus Lithium oder einem anderen ähnlich reaktiven Material und beinhaltet eine Schutzschicht **308**, die gegenüber dem Stromkollektor **312** geformt ist. Entweder die negative Elektrode **314** oder die Schutzschicht **308** berührt einen Elektrolyt in einem Elektrolytbereich **316**. Wie bereits erwähnt kann der Elektrolyt flüssig, gelförmig oder fest (bspw. polymer) sein. Zur Vereinfachung der Diskussion der **Fig. 3** wird der Elektrolyt als "flüssiger Elektrolyt" oder einfach als "Elektrolyt" bezeichnet. Ein Beispiel für einen festen Elektrolyt ist Polyethylenoxid. Ein Beispiel für eine Gelelektrode ist Polyethylenoxid, das eine signifikante Menge an mitgeführter Flüssigkeit enthält, wie ein aprotisches Lösungsmittel.

[0072] Ein gegebenenfalls vorhandener Separator in Bereich **316** verhindert den elektronischen Kontakt zwischen positiver und negativer Elektrode. Eine po-

sitive Elektrode **318** stößt an die Seite von Separatorschicht **316** gegenüber der negativen Elektrode **314**. Als Elektrolytbereich **316** ist ein elektronischer Isolator und ein Ionenleiter, positive Elektrode **318**, ionisch an die negative Elektrode **314** angeschlossen, aber elektronisch von dieser isoliert. Schließlich ist die Seite der positiven Elektrode **318** gegenüber Elektrolytbereich **316** an einem positiven Stromkollektor **320** befestigt. Der Stromkollektor **320** stellt eine elektronische Verbindung zwischen einem positiven Zell-Pol (nicht gezeigt) und einer positiven Elektrode **318** bereit.

[0073] Der Stromkollektor **320**, der die Stromverbindung zu der positiven Elektrode schafft, sollte einem Abbau in der elektrochemischen Umgebung der Zelle standhalten, und er sollte während des Entladens und Aufladens im Wesentlichen unverändert bleiben. Bei einer Ausführungsform sind die Stromkollektoren Bleche aus leitendem Material, wie Aluminium oder Edelstahl. Die positive Elektrode kann an dem Stromkollektor befestigt werden, indem sie direkt auf dem Stromkollektor ausgebildet wird, oder indem eine vorgeformte Elektrode auf den Stromkollektor gepresst wird. Positive Elektrodengemische, die direkt auf dem Stromkollektoren ausgebildet werden, haben vorzugsweise eine gute Haftung. Positive Elektrodenfilme können ebenfalls gegossen oder auf gereckte Metallbleche gepresst werden. Alternativ können Metalleitungen an der positiven Elektrode durch Umfalzen, Metallsprühen, Sputtern oder andere Techniken, die dem Fachmann bekannt sind, befestigt werden. Einige positive Elektroden können zusammen mit dem Elektrolyt-Separator verpresst werden, der sich sandwichartig zwischen den Elektroden befindet. Zur Bereitstellung einer guten elektronischen Leitfähigkeit zwischen der positiven Elektrode und einem Metallbehälter kann eine elektronisch leitende Matrix aus bspw. Kohlenstoff- oder Aluminiumpulver oder -fasern oder ein Metallgitter verwendet werden.

[0074] Ein Separator kann das gesamte Elektrolyt-Fach **316** oder einen Teil davon besetzen. Es ist vorzugsweise ein hochporöses und durchlässiges Material, wie Filz, Papier oder mikroporöse Kunststofffolie. Es sollte auch einem Angriff durch den Elektrolyt und durch andere Zellbestandteile unter den in der Zelle auftretenden Potentialen standhalten. Unter anderen Separatoren des Standes der Technik umfassen Beispiele für geeignete Separatoren Glas, Kunststoff, Keramik und poröse Membranen davon. Bei einer spezifischen Ausführungsform ist der Separator Celgard 2300 oder Celgard 2400, erhältlich von Hoechst Celanese Dallas, Texas.

[0075] Bei einer alternativen Ausführungsform wird kein Separator eingesetzt. Die Schutzschicht auf der negativen Elektrode verhindert, dass die positive und negative Elektrode miteinander zusammenkommen,

und sie wirkt als Separator. In solchen Fällen sollte die Schutzschicht fest sein. Sie sollte vergleichsweise dick sein und aus einem bruch- und abriebbeständigen Material bestehen.

[0076] In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann die Zelle als "Dünnfilm"- oder "Dünnsschicht"-Zelle charakterisiert werden. Solche Zellen besitzen vergleichsweise dünne Elektroden und Elektrolyt-Separatoren. Die positive Elektrode ist vorzugsweise nicht dicker als etwa 300 µm, stärker bevorzugt nicht dicker als etwa 150 µm, und am stärksten bevorzugt nicht dicker als etwa 100 µm. Die negative Elektrode ist vorzugsweise nicht dicker als etwa 100 µm und stärker bevorzugt nicht dicker als etwa 100 µm. Schließlich ist der Elektrolyt-Separator (wenn er sich in einer vollständig zusammengebauten Zelle befindet) nicht dicker als etwa 100 µm und stärker bevorzugt nicht dicker als etwa 40 µm.

[0077] Die Erfindung kann mit einer beliebigen Anzahl von Batteriesystemen verwendet werden, die eine hochreaktive negative Elektrode, wie Lithium oder ein anderes Alkalimetall, einsetzen. Bspw. kann eine beliebige positive Elektrode, die mit Lithiumummetall- oder Lithiumionenbatterien verwendet wird, eingesetzt werden. Diese umfassen Lithium-Manganoxid, Lithium-Kobaltoxid, Lithium-Nickeloxid, Lithium-Vanadiumoxid usw. Gemischte Oxide dieser Verbindungen können ebenfalls eingesetzt werden, wie Lithiumkobalt-Nickeloxid. Wie nachstehend eingehend erläutert werden die erfindungsgemäßen Elektroden u. a. in Lithium-Schwefel-Batterien bevorzugt verwendet.

[0078] Die vorstehenden Beispiele betreffen zwar wiederaufladbare Batterien, jedoch kann man die Erfindung auch bei Primärbatterien verwenden. Beispiele für solche Primärbatterien umfassen Lithium-Manganoxid-Batterien, Lithium-(CF)_x-chlorid-Batterien, Lithium-Schwefeldioxid-Batterien und Lithium-Iod-Batterien. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Primärbatterien im entladenen Zustand gebildet; d. h. das Lithium wird *in situ* auf die negative Elektrode plattierte. Bei dieser Ausführungsform haben die Primärzellen extrem lange Lebensdauer, weil kein freies Lithium während der Aufbewahrungs- und der Transportphase zugegen ist.

[0079] Die Schutzschicht ermöglicht die Verwendung einer reaktiven Lithiummetall-Elektrode ähnlich wie bei der Verwendung von Lithiumionen-Batterien. Lithiumionen-Batterien wurden entwickelt, da sie eine längere Zyklus-Lebensdauer und bessere Sicherheits-Eigenschaften als Lithiummetall-Batterien hatten. Die vergleichsweise kurze Zyklus-Lebensdauer von metallischen Lithiumbatterien beruhte zum Teil auf der Bildung von Lithium-Dendriten, die aus der Lithiumelektrode über den Elektrolyten und zur positiven Elektrode wachsen, wobei sie die Zellen

kurzschließen. Diese Kurzschlüsse töten die Zellen nicht nur vorzeitig ab, sie stellen auch ein schweres Sicherheitsproblem dar. Die erfindungsgemäße Schutzschicht verhindert die Bildung von Dendriten und verbessert dadurch die Zyklus-Lebensdauer und die Sicherheit von metallischen Lithium-Batterien. Die erfindungsgemäßen Batterien arbeiten besser als Lithiumionen-Batterien, da sie keine Kohlenstoffinterkalationsmatrix zur Unterstützung der Lithiumionen brauchen. Die Kohlenstoffmatrix stellt keine Quelle für elektrochemische Energie bereit, und ist somit einfach ein Totgewicht, das die Energiedichte der Batterie reduziert. Die Erfindung setzt keine Kohlenstoffinterkalationsmatrix ein, hat somit eine höhere Energiedichte als eine herkömmliche Lithiumionen-Zelle und stellt zugleich eine bessere Zyklus-Lebensdauer und Sicherheit als die bisher untersuchten Batterien bereit. Zudem haben die erfindungsgemäßen Lithiummetallbatterien keinen großen irreversiblen Kapazitätsverlust, der mit der "Bildung" von Lithiumionen-Batterien einhergeht.

Lithium-Schwefel-Batterien

[0080] Positive Schwefeletelektroden und Metall-Schwefel-Batterien sind beschrieben in US-Patent 5 686 201, ausgegeben an Chu am 11. November 1997, und in der US-Patentanmeldung 08/948 969, die Chu et al. als Erfinder nennt, eingereicht am 10. Oktober 1997. Beide Dokumente sind hiermit für sämtliche Zwecke durch Bezugnahme aufgenommen. Die positiven Schwefeletelektroden enthalten in ihrem theoretisch vollständig geladenen Zustand Schwefel und ein elektronisch leitendes Material. In einem gewissen Entladungszustand enthält die positive Elektrode ein oder mehrere Polysulfide und möglicherweise Sulfide, die Polysulfide und Sulfide von dem oder den in der negativen Elektrode befindlichen Metallen sind. Bei einigen Ausführungsformen kann die vollständig geladene Elektrode ebenfalls eine gewisse Menge dieser Sulfide und/oder Polysulfide enthalten.

[0081] Die positive Elektrode ist derart hergestellt, dass Elektronen leicht zwischen dem Schwefel und dem elektronisch leitenden Material wandern können und dass Ionen zwischen dem Elektrolyt und dem Schwefel wandern können. Somit wird sogar nach vielen Zyklen eine hohe Schwefelausnutzung verwirklicht. Setzt die Lithium-Schwefel-Batterie einen festen oder gelförmigen Elektrolyt ein, sollte die positive Elektrode einen elektronischen Leiter (bspw. Kohlenstoff) und einen ionischen Leiter (bspw. Polyethylenoxid) neben dem elektroaktiven Schwefelmaterial enthalten. Setzt die Batterie einen flüssigen Elektrolyt ein, benötigt die positive Elektrode nur einen elektronischen Leiter neben dem elektroreaktiven Schwefelmaterial. Der Elektrolyt selbst durchdringt die Elektrode und wirkt als Ionenleiter. Bei einer Flüssigelektrolytzelle kann das Batterie-Design

zwei Formate annehmen: (1) der gesamte aktive Schwefel (elementarer Schwefel, Polysulfide und Sulfide in der positiven Elektrode) wird in der Elektrolytlösung gelöst (positive Einphasen-Elektrode) und (2) der aktive Schwefel wird zwischen einer festen Phase (gelegentlich gefällt) und einer flüssigen Phase verteilt.

[0082] Enthalten die erfindungsgemäßen Metall-Schwefel-Batteriezellen einen flüssigen Elektrolyten, sollte dieser Elektrolyt viele oder alle Schwefelentladungsprodukte in Lösung halten und daher für die elektrochemische Reaktion verfügbar machen. Sie machen somit vorzugsweise Lithiumsulfid und relativ niedermolekulare Polysulfide löslich. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das Elektrolyt-Lösungsmittel wiederholte Ethoxy-Einheiten ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Dies kann ein Glyme oder eine verwandte Verbindung sein. Diese Lösungsmittel koordinieren wahrscheinlich Lithium stark und erhöhen dadurch die Löslichkeit von Entladungsprodukten der Lithium-Schwefel-Batterien. Geeignete flüssige Elektrolyt-Lösungsmittel sind eingehender in der US-Patentanmeldung 08/948 969, die vorher durch Bezugnahme aufgenommen wurde, beschrieben.

[0083] Es ist selbstverständlich, dass die erfindungsgemäßen Elektrolyt-Lösungen ebenfalls Co-Lösungsmittel enthalten können. Beispiele für solche zusätzlichen Co-Lösungsmittel beinhalten Sulfolan, Dimethylsulfon, Dialkylcarbonate, Tetrahydrofuran (THF), Dioxolan, Propylenkarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Butyrolacton, N-Methylpyrrolidon, Dimethoxyethan (DME oder Glyme), Hexamethylphosphorimid, Pyridin, N,N-Diethylacetamid, N,N-Diethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetramethylharnstoff, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Tributylphosphat, Trimethylphosphat, N,N,N',N'-Tetraethylsulfamid, Tetraethylendiamin, Tetramethylpropylenediamin, Penta-methyldiethylentriamin, Methanol, Ethylenglycol, Polyethylenglakol, Nitromethan, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure, Schwefeldioxid, Bortrifluorid und Kombinationen dieser Flüssigkeiten.

[0084] Die erfindungsgemäß eingesetzten Schutzschichten können die Verwendung von Elektrolyt-Lösungsmitteln ermöglichen, die mit Sulfiden und Polysulfiden gut arbeiten, Lithium aber angreifen. Beispiele für Lösungsmittel in dieser Kategorie beinhalten Amin-Lösungsmittel, wie Diethylamin, Ethylendiamin, Tributylamin, Amide, wie Dimethylacetamid und Hexamethylphosphorimid (HMPA), usw.

[0085] Beispielhafte aber wahlfreie Elektrolytsalze für die Batteriezellen, die die erfindungsgemäßen Elektrolyt-Lösungsmittel enthalten, umfassen bspw. Lithiumtrifluormethansulfonimid ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), Lithiumtriflat (LiCF_3SO_3), Lithiumperchlorat (LiClO_4), LiPF_6 , LiBF_4 und LiAsF_6 , sowie die entsprechenden

Salze, die von der Auswahl des Metalls für die negative Elektrode abhängen, bspw. von den entsprechenden Natriumsalzen. Wie oben angezeigt, ist das Elektrolytsalz für die erfindungsgemäßen Batteriezellen insofern wahlfrei als die beim Entladen der Batterie gebildeten Metallsulfide oder Polysulfide als Elektrolytsalze wirken können, bspw. $M_{x/z}S$, wobei x gleich 0 bis 2 ist und z die Wertigkeit des Metalls ist.

[0086] Wie bereits erwähnt können die erfindungsgemäßen Batteriezellen einen Festphasen-Elektrolyten beinhalten. Ein beispielhafter Festphasen-Elektrolyt-Separator ist ein Keramik- oder Glas-Elektrolyt-Separator, der im Wesentlichen keine Flüssigkeit enthält. Spezifische Beispiele für Festphasen-Keramik-Elektrolyt-Separatoren beinhalten Beta-Aluminiumoxid-Materialien, wie Natrium-Beta-Aluminiumoxid, NasiconTM- oder LisiconTM-Glas oder -Keramik. Polymer-Elektrolyten, poröse Membranen oder Kombinationen davon sind beispielhaft für eine Art eines Elektrolyt-Separators, dem zur Bildung eines Festphasen-Elektrolyt-Separators, der gewöhnlich weniger als 20% Flüssigkeit enthält, eine erfindungsgemäße aprotische organische Weichmacherflüssigkeit zugegeben werden kann. Geeignete polymere Elektrolyte beinhalten Polyether, Polyimine, Polythioether, Polyphosphazene, Polymermischungen und dergleichen sowie Gemische und Copolymeren davon, wobei gegebenenfalls ein geeignetes Elektrolytsalz zugegeben wurde. Bevorzugte Polyether sind Polyalkylenoxide, stärker bevorzugt Polyethylenoxid.

[0087] Im Gelzustand enthält der Elektrolyt-Separator gewöhnlich mindesten 20% (Gewichtsprozent) einer organischen Flüssigkeit (siehe bspw. die vorstehend genannten flüssigen Elektrolyte), wobei diese durch die Aufnahme eines Gelbildners immobilisiert wird. Viele Gelbildner, wie Polyacrylnitril, Polyvinyliden-Difluorid (PVDF) oder Polyethylenoxid (PEO) können verwendet werden.

[0088] Einige Systeme, die flüssige Elektrolyten einsetzen, haben selbstverständlich allgemein ausgedrückt "polymere" Separatormembranen. Diese Systeme werden erfindungsgemäß als flüssige Elektrolytsysteme angesehen. Die in diesen Systemen eingesetzten Membranseparatoren halten tatsächlich den flüssigen Elektrolyten durch Kapillarwirkung in kleinen Poren. Ein poröses oder mikroporöses Netzwerk schaffte im Wesentlichen einen Bereich, der den flüssigen Elektrolyten mitführt. Diese Separatoren sind bspw. beschrieben in US-Patent 3 351 495, das an W. R. Grace & Co. übertragen wurde, und in den US-Patenten 5 460 904, 5 540 741, und 5 607 485 die jeweils an Bellcore übertragen wurden. Diese Patente sind jeweils für alle Zwecke durch Bezugnahme aufgenommen.

[0089] Bei dem vollständig geladenen Zustand einiger erfindungsgemäßer Zellen muss die positive

Elektrode nicht vollständig in elementaren Schwefel umgewandelt werden. In einigen Fällen kann die positive Elektrode in einer hochoxidierten Form von Lithiumpolysulfid vorliegen, bspw. wie bei Li_2X , wobei X gleich 5 oder größer ist. Die vollständig geladene positive Elektrode kann ebenfalls ein Gemisch dieser Polysulfide zusammen mit elementarem Schwefel und möglicherweise sogar einigen Sulfiden enthalten. Beim Aufladen ist die positive Elektrode selbstverständlich nicht einheitlich zusammengesetzt. D. h. es gibt eine gewisse Menge Sulfid, Schwefel und ein Sortiment von Polysulfiden mit verschiedenen X-Werten. Das elektrochemisch aktive Material beinhaltet zwar eine gewisse substantielle Fraktion "Schwefel", dies bedeutet jedoch nicht, dass die positive Elektrode für ihre elektrochemische Energie ausschließlich auf den Schwefel angewiesen sein muss.

[0090] Der elektronische Leiter in der positiven Elektrode bildet vorzugsweise eine verschaltete Matrix, so dass es immer einen klaren Stromweg vom positiven Stromkollektor zu irgend einer Position im elektronischen Leiter gibt. Dies bietet eine hohe Verfügbarkeit der elektroaktiven Stellen und eine aufrecht erhaltene Verfügbarkeit für Ladungsträger über wiederholte Zyklen. Oft sind solche elektronischen Leiter faserförmigen Materialien, wie Filz oder Papier. Beispiele für geeignete Materialien umfassen ein Kohlenstoffpapier von Lydall Technical Papers Corporation, Rochester, NH und einen Graphit-Filz, erhältlich von Electrosynthesis Company, Lancaster, NY.

[0091] Der Schwefel ist vorzugsweise gleichförmig in einem elektronisch leitenden Material dispergiert. Die bevorzugten Gewichtsverhältnisse zwischen Schwefel und elektronischem Leiter in den erfindungsgemäßen Elektroden auf Schwefelbasis sind in einem vollständig geladenen Zustand höchstens etwa 50 : 1, stärker bevorzugt höchstens etwa 10 : 1 und am stärksten bevorzugt höchstens etwa 5 : 1. Der in diesen Verhältnissen in Betracht gezogene Schwefel beinhaltet sowohl gefällten oder Festphasenschwefel als auch Schwefel, der in dem Elektrolyt gelöst ist. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem elektronischen Leiter zum Bindemittel beträgt mindestens etwa 1 : 1 und stärker bevorzugt mindestens etwa 2 : 1.

[0092] Die positive Verbund-Elektrode auf Schwefelbasis kann weiterhin zudem leistungsfördernde Verstärker-Additive, wie Bindemittel, Elektrokatalysatoren (bspw. Phthalocyanine, Metallozene, Brilliantgelb, (Reg. Nr. 3051-11-4 von Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals; Aldrich Chemical Company, Inc. 1001 West Saint Paul Avenue, Milwaukee, WI) neben anderen Elektrokatalysatoren), Tenside, Dispersionsmittel (bspw. zur Verbesserung der Homogenität der Inhaltsstoffe der Elektrode) und Additive, die

Schutzschichten bilden, enthalten, so dass eine negative Lithiumelektrode (bspw. Organoschwefelverbindungen, Phosphate, Iodide, Iod, Metallsulfide, Nitride und Fluoride) geschützt wird. Bevorzugte Bindemittel (1) quellen nicht in dem flüssigen Elektrolyt und (2) ermöglichen eine partielle, aber nicht vollständige Benetzung des Schwefels mit dem flüssigen Elektrolyt. Beispiele für geeignete Bindemittel umfassen Kyner, das von Elf Atochem Philadelphia, PA, erhältlich ist, Polytetrafluorethylen-Dispersionen, und Polyethylenoxid (mit einem Molekulargewicht von bspw. etwa 900 k). Andere Additive umfassen elektroaktive Organodisulfid-Verbindungen, die eine Disulfid-Bindung in dem Gerüst der Verbindung einsetzen. Die elektrochemische Energie wird durch reversibles Aufbrechen der Disulfidbindungen in dem Gerüst der Verbindung erzeugt. Beim Aufladen werden die Disulfid-Bindungen neu gebildet. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Organodisulfidverbindungen sind dargestellt in den US-Patenten 4 833 048 und 4 917 974, ausgegeben an DeJonghe et al., und US-Patent 5 162 175, ausgegeben an Visco et al.

[0093] Die erfindungsgemäßen Batteriezellen können wiederaufladbare "Sekundär"-Zellen sein. Im Gegensatz zu Primärzellen, die sich nur einmal entladen, kann man die erfindungsgemäßen Sekundärzellen mindestens zweimal entladen und aufladen. Die erfindungsgemäßen Sekundärzellen können gewöhnlich 50 Mal aufgeladen und entladen werden, wobei jeder Zyklus eine Schwefelnutzung (gemessen als Fraktion von 1675 mAh/g Schwefelausgang während der Entladephase des Zyklus) von mindestens 10% hat. Mindestens 50 Zyklen haben stärker bevorzugt eine minimale Schwefelnutzung von mindestens etwa 20% (am stärksten bevorzugt mindestens etwa 30%). Alternativ werden die erfindungsgemäßen Sekundärzellen mindestens zweimal aufgeladen bzw. entladen, wobei jeder Zyklus mindestens 50% Schwefelnutzung in der positiven Elektrode erzielt.

Andere Ausführungsformen

[0094] Das Vorhergehende beschreibt die Erfindung und ihre derzeit bevorzugten Ausführungsformen. Zahlreiche Modifikationen und Abwandlungen in der Praxis der Erfindung sind dem Fachmann gebräufig. Die Erfindung kann bspw. einen Überladungsschutz bieten, wie beschrieben in der US-Patentanmeldung 08/686 609, eingereicht am 26. Juli mit dem Titel RECHARGEABLE POSITIVE ELECTRODES, und in der US-Patentanmeldung 08/782 245, eingereicht am 19. März 1997 mit dem Titel OVERCHARGE PROTECTION SYSTEMS FOR RECHARGEABLE BATTERIES. Diese Modifikationen und Abwandlungen sind von den folgenden Patentansprüchen umfasst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode aus aktivem Metall, umfassend:
 - (a) Ausbilden einer glasartigen oder amorphen Schutzschicht auf einem Substrat, wobei die Schutzschicht eine im Wesentlichen undurchlässige Schicht ist, die für Ionen eines aktiven Metalls leitend ist;
 - (b) Ablagern einer ersten Aktivmetallschicht auf der Schutzschicht; und
 - (c) Bereitstellen eines Stromkollektors auf der ersten Aktivmetallschicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat, auf dem die Schutzschicht erzeugt wird, ein abtrennbarer Gewebeträger ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der abtrennbare Gewebeträger eine Schicht aus Kupfer, Zinn, Zink, Aluminium, Eisen oder einer Kombination davon besitzt, auf der die Schutzschicht ausgebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat, auf dem die Schutzschicht ausgebildet wird, ein Elektrolyt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat, auf dem die Schutzschicht erzeugt wird, ein polymerer Elektrolyt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schutzschicht auf dem Substrat durch ein physikalisches Beschichtungsverfahren oder ein chemisches Bedampfungsverfahren erzeugt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das aktive Metall Lithium ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das aktive Metall aufgedampft wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, zudem umfassend das Ausbilden einer zweiten Aktivmetallschicht auf dem Stromkollektor vor dem Bereitstellen des Stromkollektors auf der ersten Aktivmetallschicht der Schutzschicht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Bereitstellen des Stromkollektors auf der ersten Aktivmetallschicht das Binden der zweiten Aktivmetallschicht an die erste Aktivmetallschicht umfasst.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schutzschicht eine Dicke zwischen etwa 50 Å und 5 µm hat.
12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schutzschicht eine Leitfähigkeit zwischen etwa 10^{-8} und etwa 10^{-2} (Ohm-cm) $^{-1}$ hat.

13. Verfahren nach Anspruch 1, zudem umfassend den Schritt: Bereitstellen eines gelförmigen oder festen Elektrolyten auf der Schutzschicht gegenüber der Aktivmetallschicht.

14. Aktivmetall-Elektrode, hergestellt durch das Verfahren nach Anspruch 1.

15. Batterie, umfassend die Aktivmetall-Elektrode nach Anspruch 14.

16. Batterie nach Anspruch 15, welche eine Lithium-Schwefel-Batterie ist.

17. Teilgefertigte Batteriezelle, im Wesentlichen bestehend aus:
einem Stromkollektor,
einer glasartigen oder amorphen Schutzschicht, die eine im Wesentlichen lückenlose und haftende un-durchlässige Schicht bildet, welche ein Einzelionenleiter ist, der Ionen eines aktiven Metalls leitet;
einer Aktivmetallschicht, die sich zwischen dem Stromkollektor und der Schutzschicht befindet; und
einem gelartigen oder festen Elektrolyten, der sich auf der Schutzschicht gegenüber der Aktivmetallschicht befindet.

18. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei der Stromkollektor eine Metallschicht ist.

19. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 18, wobei das Metall ausgewählt ist aus Kupfer, Nickel, Edelstahl und Zink.

20. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei der Stromkollektor eine metallisierte Kunststofffolie ist.

21. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei die Schutzschicht Lithiumionen leitet.

22. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei die Schutzschicht mindestens eine Verbindung enthält von Lithiumsilikat, Lithiumborat, Lithiumaluminat, Lithiumphosphat, Lithiumphosphoroxynitrid, Lithiumsilicosulfid, Lithiumborsulfid, Lithiumaluminosulfid und Lithiumphosphosulfid.

23. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei die Schutzschicht eine Dicke zwischen etwa 50 Å und 5 µm hat.

24. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 23, wobei die Schutzschicht eine Dicke zwischen etwa 500 Å und 2000 Å hat.

25. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei die Schutzschicht eine Leitfähigkeit zwischen etwa 10^{-8} und etwa 10^{-2} (Ohm-cm) $^{-1}$ hat.

26. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei der gelartige oder feste Elektrolyt ein Material umfasst, ausgewählt aus Polyethern, Polyiminen, Polythioethern, Polyphosphazenen und Polymergemischen, Mischungen und Copolymeren davon.

27. Teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17, wobei der gelartige oder feste Elektrolyt ein Polyalkylenoxid umfasst.

28. Batteriezelle, umfassend die teilgefertigte Batteriezelle nach Anspruch 17.

29. Batteriezelle nach Anspruch 28, wobei die Batteriezelle eine Lithium-Schwefel-Batteriezelle ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

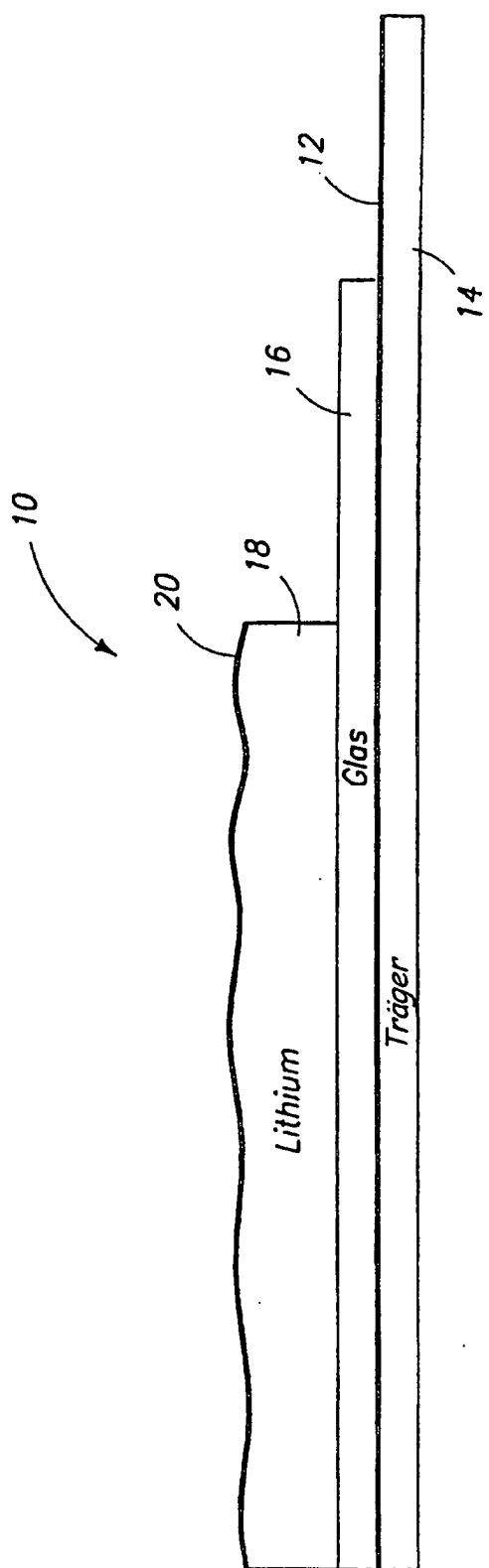


FIG. 1

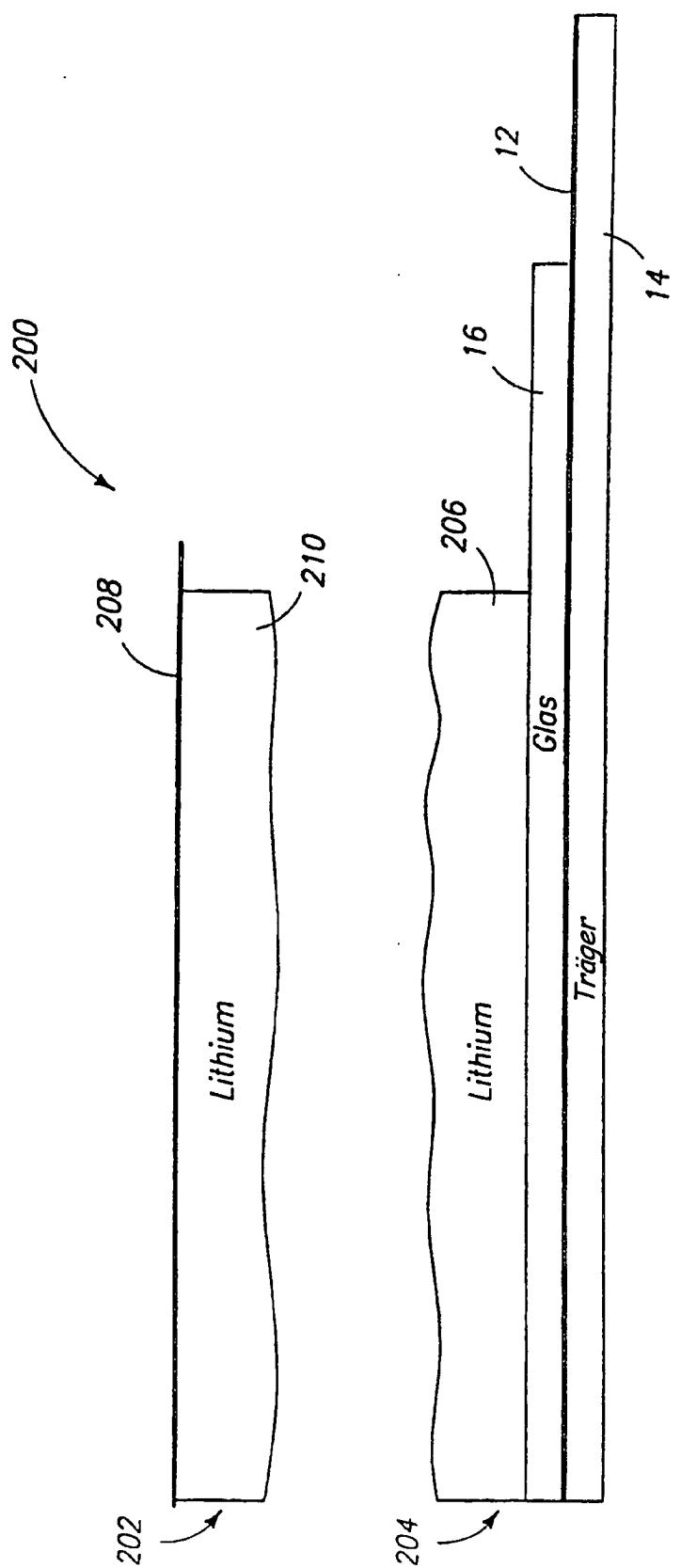


FIG. 2A

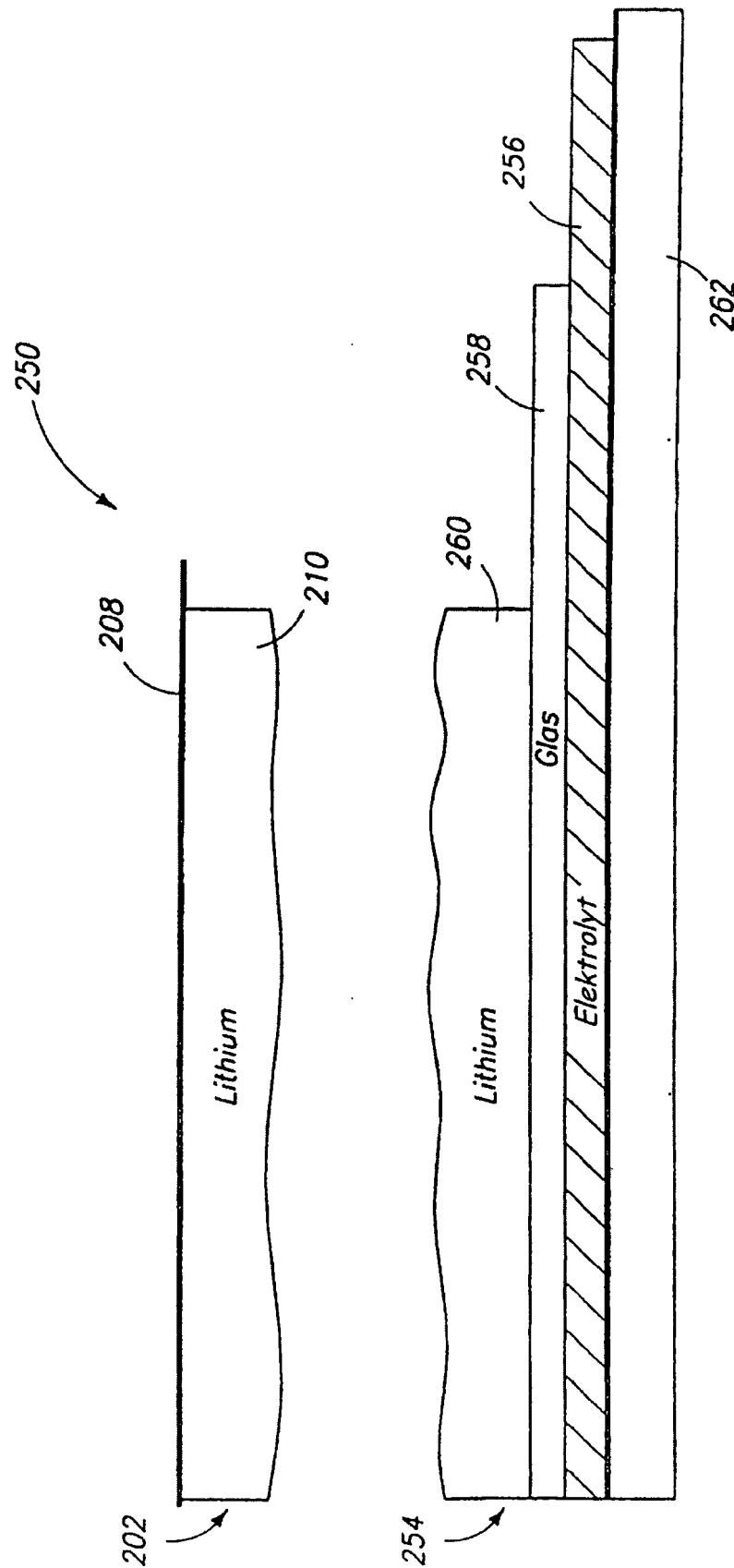


FIG. 2B

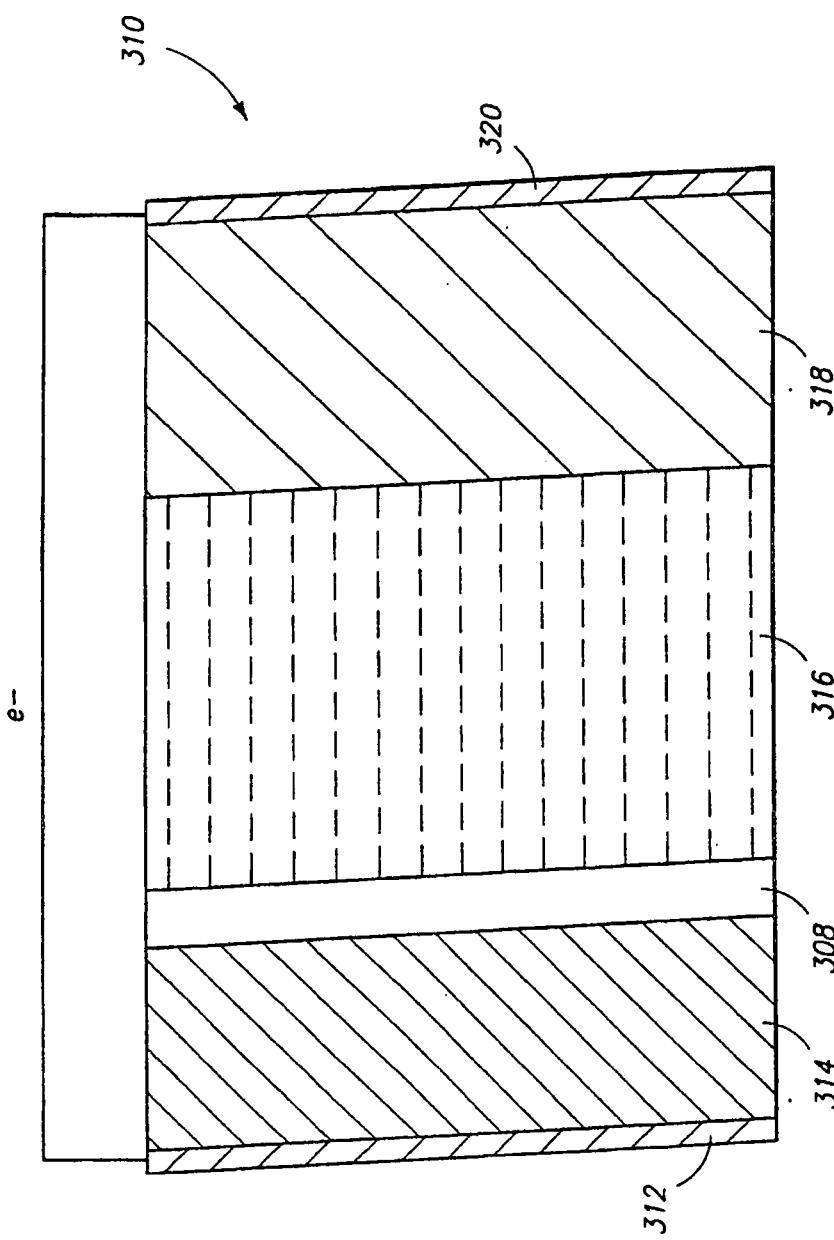


FIG. 3