

(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
23. Dezember 2015 (23.12.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/193376 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/64 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/063598
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2015 (17.06.2015)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2014 108 704.6 20. Juni 2014 (20.06.2014) DE
- (71) Anmelder: **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Straße 100, 47166 Duisburg
(DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp
Allee 1, 45143 Essen (DE).
- (72) Erfinder: **GLASS, Roman**; Bismarckstraße 37, 44135
Dortmund (DE). **PULS, Stefan Peter**; Stefan-Albring-
Straße 37, 44141 Dortmund (DE).
- (74) Anwalt: **THYSSENKRUPP AG**; CF-TIS/IPS,
ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (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, 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, 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, ST,
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).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METAL-ION ACCUMULATOR
- (54) Bezeichnung : METALLIONEN-AKKUMULATOR

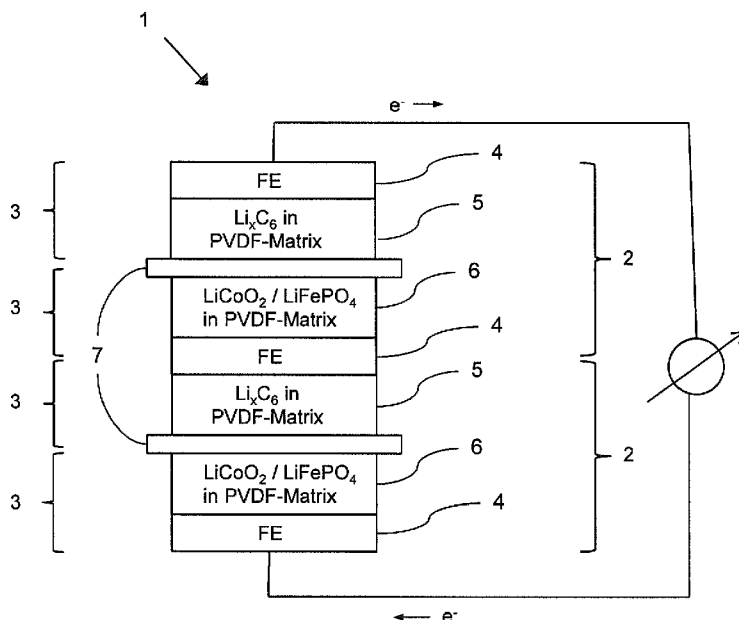


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a metal-ion accumulator (1) comprising an anode (8) and a cathode (9), said anode (8) having an anodic active layer (5) connected to an anodic carrier material (4), and/or said cathode (9) having a cathodic active layer (6) connected to a cathodic carrier material (4). In order to be able to further reduce the production costs for the metal-ion accumulator without having to suffer functional losses, according to the invention, the anodic carrier material (4) and/or the cathodic carrier material (4) are/is made of iron.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben und dargestellt ist ein Metallionen-Akkumulator (1) mit einer Anode (8) und einer Kathode (9), wobei die Anode (8) eine mit einem anodischen Trägermaterial (4) verbundene anodische Aktivschicht (5) aufweist und/oder wobei die Kathode (9) eine mit einem kathodischen Trägermaterial (4) verbundene kathodische Aktivschicht (6) aufweist. Damit die Herstellungskosten für den Metallionen-Akkumulator weiter gesenkt werden können, ohne funktionelle Einbußen in Kauf nehmen zu müssen, ist vorgesehen, dass das anodische Trägermaterial (4) und/oder das kathodische Trägermaterial (4) aus Eisen gebildet ist.



Veröffentlicht:

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

Metallionen-Akkumulator

Die Erfindung betrifft einen Metallionen-Akkumulator mit einer Anode und einer Kathode, wobei die Anode eine mit einem anodischen Trägermaterial verbundene anodische Aktivschicht aufweist und/oder wobei die Kathode eine mit einem

5 kathodischen Trägermaterial verbundene kathodische Aktivschicht aufweist. Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Metallionen-Akkumulators.

Bei Metallionen-Akkumulatoren wandern Metallionen in einem Elektrolyten zwischen
10 der Anode und der Kathode hin und her. Während des Entladens geben die Metallatome an der Anode Elektronen ab, und sie werden dadurch zu Metallionen. Anschließend wandern diese Metallionen durch den Elektrolyten zur Kathode. Beim Ladevorgang kehrt sich dieser Transportprozess um.

15 Als Metallionen kommen dabei insbesondere Lithiumionen zum Einsatz. Die entsprechenden Akkumulatoren werden daher auch als Lithiumionen-Akkumulatoren bezeichnet. Es kommen aber grundsätzlich auch andere Metallionen, wie beispielsweise Magnesium- und Aluminiumionen in Frage. Bei Magnesium- und Aluminiumionen kann die Anode entsprechend aus Magnesium bzw. Aluminium bestehen. Bei Lithiumionen
20 bildet jedoch typischerweise nicht Lithium, sondern ein anderes Material, insbesondere Graphit, das anodisch aktive Material. Graphit bietet den Lithiumionen die Möglichkeit der Einlagerung in Form einer Interkalationsverbindung (Li_xnC). Die anodisch aktive Schicht ist dabei auf ein anodisches Trägermaterial aufgebracht. Analog dazu kann auch die Kathode aus einem Trägermaterial und einer darauf aufgetragenen kathodischen
25 Aktivschicht gebildet werden. Dabei stellt die anodische bzw. die kathodische Aktivschicht die für die im Metallionen-Akkumulator ablaufenden Reaktionen

erforderlichen Eigenschaften bereit. Das Trägermaterial übernimmt in diesem Zusammenhang eher eine physikalische Stützfunktion und ist zudem an der Elektronenleitung beteiligt.

- 5 Die Anode und die Kathode eines Metallionen-Akkumulators sind durch eine Separatorfolie voneinander getrennt, die für die am Ladungstransport beteiligten Metallionen durchlässig ist. Wenn die Anode und/oder die Kathode eine Aktivschicht aufweist, kann der Elektrolyt die jeweilige Aktivschicht und die Separatorfolie durchdringen.

10

Im Falle von Lithiumionen-Akkumulatoren sind an der Kathode beispielsweise Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen als kathodische Aktivschicht vorgesehen. Als Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen kommen beispielsweise Kobalt-, Nickel-, Mangan- oder Eisenverbindungen, vorzugsweise Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen in Form von Oxiden in Frage. Die Lithiumionen dringen in die kathodische Aktivschicht ein, wobei die Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen und nicht die Lithiumionen Elektronen von der Kathode aufnehmen. Zudem besteht das anodische Trägermaterial eines Lithiumionen-Akkumulators typischerweise aus Kupfer, während das kathodische Trägermaterial aus Aluminium besteht.

20

Metallionen-Akkumulatoren zeichnen sich im Vergleich zu anderen Arten von Akkumulatoren durch eine hohe Energiedichte aus und sind daher insbesondere im Bereich der Elektromobilität von großer Bedeutung. Allerdings sind Metallionen-Akkumulatoren verhältnismäßig teuer. Es besteht daher weiteres Interesse an kostengünstiger zu produzierenden Metallionen-Akkumulatoren.

25

Daher liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, den Metallionen-Akkumulator und das Verfahren jeweils der eingangs genannten Art derart auszugestalten und weiterzubilden, dass die Herstellungskosten für den Metallionen-Akkumulator weiter gesenkt werden können, ohne funktionelle Einbußen in Kauf nehmen zu müssen.

30

Diese Aufgabe ist bei einem Metallionen-Akkumulator nach dem Oberbegriff von Anspruch 1 dadurch gelöst, dass das anodische Trägermaterial und/oder das kathodische Trägermaterial aus Eisen gebildet ist.

- 5 Die genannte Aufgabe ist ferner gemäß Anspruch 13 zur Herstellung eines Metallionen-Akkumulators durch ein Verfahren gelöst, bei dem ein anodisches Trägermaterial und/oder ein kathodisches Trägermaterial aus Eisen gebildet wird und bei dem auf das anodische Trägermaterial eine anodische Aktivschicht und/oder auf das kathodische Trägermaterial eine kathodische Aktivschicht aufgebracht wird.

10

Die Erfindung hat erkannt, dass die Materialkosten zur Herstellung der Anode und/oder der Kathode gesenkt werden können, wenn ein aus Eisen gefertigtes Trägermaterial verwendet wird. Dabei kommt es nicht darauf an, ob neben Eisen noch geringe Mengen anderer Materialien im Trägermaterial enthalten sind. Es besteht jedenfalls im

- 15 Wesentlichen aus Eisen. Zudem hat die Erfindung erkannt, dass durch die Verwendung von Eisen als Trägermaterial keine nennenswerten negativen Auswirkungen auf die Leistung und Langlebigkeit der Metallionen-Akkumulatoren zu befürchten sind. In diesem Zusammenhang ist ausgenutzt worden, dass bei der Verwendung aprotischer bzw. wasserfreier Elektrolyte die klassische Spannungsreihe nicht anwendbar ist. Dies
- 20 hat zur Folge, dass Trägermaterialien aus Eisen bei der entsprechenden Anwendung in Metallionen-Akkumulatoren chemisch beständig sind. Vor diesem Hintergrund ist es beispielsweise im Hinblick auf Lithiumionen-Akkumulatoren möglich, kostenintensive Trägermaterialien in Form von Aluminium, Kupfer und/oder Magnesium durch kostengünstiges Eisen zu ersetzen.

25

Bei einer ersten bevorzugten Ausgestaltung des Metallionen-Akkumulators ist das Trägermaterial einseitig phosphatiert. Die phosphatierte Seite ist dabei insbesondere angrenzend zur kathodischen Aktivschicht vorgesehen. Auf diese Weise kann eine hohe Leistung des Akkumulators bei geringen Herstellungskosten erreicht werden. Dies gilt

- 30 insbesondere, wenn die kathodische Aktivschicht Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4) aufweist, da dann beispielsweise auf der phosphatierten Schicht lediglich Lithium abgeschieden werden muss. Die kathodische Aktivschicht weist dabei vorzugsweise eine

Schichtdicke zwischen 100 μm und 200 μm auf. Dies ist funktional ausreichend und lässt sich einfach und kostengünstig herstellen.

Alternativ oder zusätzlich kommen die Vorteile der Verwendung des Trägermaterials

- 5 Eisen insbesondere dann zum Tragen, wenn der Metallionen-Akkumulator ein Lithiumionen-Akkumulator, ein Magnesiumionen-Akkumulator oder ein Aluminiumionen-Akkumulator ist. Bei diesen Akkumulatoren kommen nämlich teurere und im Handling aufwendigere Trägermaterialien zum Einsatz.
- 10 Um die Kosten weiter senken zu können, kann zur Einsparung von Material das anodische Trägermaterial und/oder das kathodische Trägermaterial als Folie ausgebildet sein. Dabei ist es für die Funktion des Trägermaterials ausreichend, wenn die Dicke der Folie einen Wert zwischen 10 μm und 200 μm aufweist. Besonders bevorzugte Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn die Dicke des Trägermaterials einen
- 15 Wert zwischen 20 μm und 100 μm aufweist.

Besonders einfach und kostengünstig ist es bei gleichzeitiger Sicherstellung einer guten Funktionalität, wenn das anodische Trägermaterial und/oder das kathodische Trägermaterial aus einem Kaltband gebildet ist. Kaltband ist durch Kaltwalzen,

20 insbesondere bei Raumtemperatur, hergestelltes Eisenband bzw. Stahlband (Stahlblech), das dann zur Verwendung im Metallionen-Akkumulator zugeschnitten werden kann.

Wegen der verbesserten chemischen Beständigkeit des Eisens bietet es sich weiter an,

25 wenn der Elektrolyt ein aprotisches Lösungsmittel, insbesondere Ethylencarbonat und/oder Diethylencarbonat, aufweist.

Alternativ oder zusätzlich kann der Elektrolyt ein Metallsalz beispielsweise in Form eines Metallhexafluorophosphats ($\text{Me}^{n+}(\text{PF}_6)_n$), insbesondere

- 30 Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Magnesiumhexafluorophosphat ($\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$) und/oder Aluminiumhexafluorophosphat (AlPF_6), aufweisen. Derartige Elektrolyte

haben sich bewährt und sind zudem in hohem Maße auch zur Verwendung mit einem Trägermaterial aus Eisen geeignet.

Besonders einfach und effektiv kann es sein, wenn die anodische Aktivschicht als
5 metallische Beschichtung des anodischen Trägermaterials ausgebildet ist. Je nach dem Typ des jeweiligen Metallionen-Akkumulators kann die Beschichtung aus Lithium, Magnesium und/oder Aluminium gebildet werden. Dabei führt es einerseits zu guten Ergebnissen und geringen Kosten, wenn die Schichtdicke der Beschichtung zwischen 10 μm und 100 μm dick ist. Die metallische Beschichtung lässt sich dabei mit
10 zufriedenstellender Qualität und einfach herstellen, wenn ein Schmelztauchverfahren ein elektrolytisches Verfahren oder ein PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition) zum Bedampfen aus der Gasphase angewendet wird.

Bei der anodischen Aktivschicht kann insbesondere im Falle eines Lithiumionen-
15 Akkumulators Graphit, insbesondere Graphitpartikel, verwendet werden. Dabei weisen die Graphitpartikel vorzugsweise eine Partikelgröße zwischen 10 μm und 20 μm auf. Es kann sich dabei insbesondere auch um Blähgraphit, bedarfsweise als Partikel mit der vorgenannten Partikelgröße, handeln. Daneben kommen aber auch Graphitfasern in Frage. Der Graphit kann dabei ganz grundsätzlich in Polyvinylidenfluorid (PVDF)
20 aufgenommen sein. Entsprechende Graphitmaterialien nehmen leicht kleinere Metallionen auf und sind daher als Material bevorzugt. Dabei ermöglicht die Einbindung des Graphits in Polyvinylidenfluorid (PVDF) hohe Standzeiten der Akkumulatoren.

Alternativ oder zusätzlich kann die kathodische Aktivschicht als Beschichtung aus
25 Molybdänsulfid ausgebildet sein. Dies bietet sich aus elektrochemischer Sicht insbesondere bei einem Magnesiumionen-Akkumulator an. Die kathodische Aktivschicht kann aber auch als Beschichtung aus Manganoxid ausgebildet sein, was besonders bei Aluminiumionen-Akkumulatoren zu bevorzugten Ergebnissen führt. Die Applikation wird dabei ganz grundsätzlich in einfacher Weise etwa im Coil-Coating-Verfahren oder
30 im CVD-Verfahren (chemische Gasphasenabscheidung) erfolgen.

Im Zusammenhang mit Lithiumionen-Akkumulatoren ist es besonders bevorzugt, wenn die kathodische Aktivschicht als Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2) und/oder als Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4) ausgebildet ist. Anstelle von Lithium kann bei den vorgenannten Verbindungen, also dem Cobaltdioxid und dem Eisenphosphat, aber auch bedarfsweise Magnesium oder Aluminium vorgesehen sein. Dies kann insbesondere dann zweckmäßig sein, wenn der Metallionen-Akkumulator ein Magnesiumionen- oder ein Aluminiumionen-Akkumulator ist. Durch die entsprechende kathodische Aktivschicht können langlebige Akkumulatoren mit hoher Leistung bereitgestellt werden. Dabei weist die kathodische Aktivschicht die entsprechenden Materialien bevorzugt als Partikel auf, die beispielsweise eine Partikelgröße zwischen 1 und 10 μm aufweisen können, um einen bevorzugten Betrieb des Akkumulators zu erzielen.

Die anodische Aktivschicht und die kathodische Aktivschichten können im Falle von Zellstacks auf unterschiedliche Weisen voneinander getrennt sein. Die Trennung erfolgt dann vorzugsweise abwechselnd durch eine Separatorfolie, und durch eine bipolare Platte (Trägermaterial) aus Eisen. Die Separatorfolie ist dabei so ausgebildet, dass sie für die Metallionen, insbesondere die Lithium-, die Magnesium- und/oder die Aluminiumionen durchlässig ist. Ganz grundsätzlich kommen Separatorfolien aus mikroporösen Polymeren, wie beispielsweise Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), oxidiertes-modifiziertes Polyolefin (oxides-modified polyolefin) oder Mischungen daraus gebildet sein. Die Separatorfolien können auch mehrschichtig aufgebaut sein, beispielsweise wenigstens eine Schicht Polyethylen (PE) und wenigstens eine Schicht Polypropylen (PP) aufweisen. Alternativ zu reinen Polymerseparatorfolien können Polymerfolien auch mit keramischen Beschichtungen oder reine keramische, ionenleitende Schichten als Separatorfolie verwendet werden. Beispielsweise kommt hier eine Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) in Frage, die wenigstens eine Schicht aus Zirkon, Aluminiumoxid und/oder Silikat aufweist. Dagegen ist das Trägermaterial der Einfachheit halber vorzugsweise einstückig ausgebildet. Das Trägermaterial kann alternativ oder zusätzlich an einer Seite die anodische Aktivschicht und an der gegenüberliegenden Seite die kathodische Aktivschicht tragen. Dann ist das Trägermaterial gleichzeitig das anodische und das kathodische Trägermaterial.

Bei einem ersten besonders bevorzugten Verfahren wird eine Suspension umfassend Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2), Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4), Graphitfasern und/oder Graphitpartikeln auf ein anodisches Trägermaterial und/oder ein kathodisches Trägermaterial aufgebracht. Dies erlaubt es, die gewünschten und
5 geeigneten Aktivschichten auf einfache und kostengünstige Weise herzustellen.

Alternativ oder zusätzlich kann eine nasschemische Infiltration von Graphit durch Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) durchgeführt werden. So kann einfach eine insbesondere für Lithiumionen-Akkumulatoren geeigneten Anode erhalten werden.
10

Alternativ oder zusätzlich kann zum Erhalt einer geeigneten Aktivschicht das Trägermaterial mit Graphit und/oder Lithium bedampft werden, etwa im PVD-Verfahren. Es kann aber Lithium auch elektrolytisch auf dem Trägermaterial abgeschieden werden.
15

Bei den zuvor beschriebenen Verfahrensschritten kann grundsätzlich jeweils anstelle von Lithium auch Magnesium und/oder Aluminium verwendet werden, und zwar insbesondere als Cobaltdioxid, Eisenphosphat und/oder Hexafluorophosphat. Dies kann insbesondere zur Bildung eines Magnesiumionen- oder eines Aluminiumionen-
20 Akkumulators gute Ergebnisse ermöglichen. Vorliegend wird in der Beschreibung jedoch stets bevorzugt auf Lithium Bezug genommen, da im Zusammenhang grundsätzlich Lithiumionen-Akkumulatoren bevorzugt werden.

Besonders einfach lassen sich besonders geeignete Aktivschichten erhalten, wenn das
25 Trägermaterial aus Eisen phosphatiert oder ein solches Trägermaterial verwendet wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer lediglich Ausführungsbeispiele darstellenden Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigt

30 Fig. 1 einen allgemeinen Aufbau eines ersten erfindungsgemäßen Metallionen-Akkumulators in schematischer Darstellung,

Fig. 2 eine Anode eines Metallionen-Akkumulators in schematischer Darstellung,

Fig. 3 eine erste Kathode eines Metallionen-Akkumulators in schematischer Darstellung und

Fig. 4 eine zweite Kathode eines Metallionen-Akkumulators in schematischer Darstellung.

10 In der Fig. 1 ist ein Aufbau eines Metallionen-Akkumulators 1 dargestellt. Der Metallionen-Akkumulator 1 ist als Zellstack aus zwei gleichartigen Einzelzellen 2 aufgebaut. Der Metallionen-Akkumulator 1 kann bedarfsweise sehr viel mehr Zellen 2 umfassen. Das grundsätzliche Prinzip des Zellaufbaus bleibt dabei jedoch erhalten. Jede Halbzelle 3 umfasst ein aus Eisen gebildetes Trägermaterial 4 und eine mit dem

15 Trägermaterial 4 verbundene Aktivschicht 5,6. Die Aktivschichten 5,6 sind durch Separatorfolien 7 voneinander getrennt, die für die Metallionen des Metallionen-Akkumulators 1 durchlässig sind.

Die anodischen Trägermaterialien 4 unterscheiden sich beim dargestellten und insoweit

20 bevorzugten Metallionen-Akkumulator 1 nicht von den kathodischen Trägermaterialien 4. Das anodische Trägermaterial 4 geht also bei den innenliegenden Elektroden direkt über in das kathodische Trägermaterial 4. Beim dargestellten und insoweit bevorzugten Metallionen-Akkumulator 1 sind das anodische und das kathodische Trägermaterial 4 einstückig ausgebildet, und zwar in Form einer einschichtigen Folie. Daher ist zwischen

25 einer anodischen Aktivschicht 5 und einer kathodischen Aktivschicht 6 nur eine Lage eines Trägermaterials 4, die an einer Seite die anodische Aktivschicht 5 und an der gegenüberliegenden Seite die kathodische Aktivschicht 6 trägt. Auch die endständigen Trägermaterialien 4 sind als Folie ausgebildet, wobei die Folie dann lediglich das anodische bzw. das kathodische Trägermaterial 4 bildet. Die Schichten des

30 Trägermaterials 4 weisen dabei eine Dicke zwischen 20 µm und 100µm auf.

Die anodischen Aktivschichten 5 und die kathodischen Aktivschichten 6 sind auf der dem Trägermaterial 4 abgewandten Seite durch eine Separatorfolie 7 voneinander getrennt. Die Separatorfolie 7 besteht vorliegend aus Polypropylen und/oder Polyethylen und kann von den Metallionen und dem wasserfreien Elektrolyt passiert werden. Der Elektrolyt weist dabei ein Metallsalz, z.B. Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), auf.

Beim dargestellten und insoweit bevorzugten Metallionen-Akkumulator 1 handelt es sich um einen Lithiumionen-Akkumulator. Zudem ist die kathodische Aktivschicht 6 aus Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2) oder Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4) gebildet. Dabei ist das Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2) oder das Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4) vorzugsweise als fein verteilte Partikel in einer Matrix aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) aufgenommen. Die Partikelgröße beträgt in diesem Fall vorzugsweise überwiegend zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Schichtdicke der kathodischen Aktivschicht 6 insgesamt vorzugsweise zwischen $100\text{ }\mu\text{m}$ und $200\text{ }\mu\text{m}$ liegt, insbesondere etwa $150\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Bedarfsweise kann aber auch auf die Matrix aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder ein vergleichbares Material verzichtet werden, und zwar beispielsweise in dem Fall, dass eine Schicht Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4) vorgesehen ist, die durch Abscheiden von Lithium auf einer phosphatierten Randschicht des Trägermaterial 4 gebildet sein kann. Dabei kann die Abscheidung durch Bedampfung oder im Wege einer elektrochemischen Abscheidung aus einem Lösungsmittel erfolgen. Auch in diesem Falle ist die kathodische Aktivschicht 6 zwischen $100\text{ }\mu\text{m}$ und $200\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere etwa $150\text{ }\mu\text{m}$ dick.

Die anodische Aktivschicht 5 ist beim dargestellten und insoweit bevorzugten Metallionen-Akkumulator 1 vorzugsweise aus einer Graphitschicht gebildet. Das Graphit kann dabei vorzugsweise partikelförmig vorliegen und fein verteilt in einer Matrix aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) aufgenommen sein. Weiter vorzugsweise können die Graphitpartikel in Form von Blähgraphit oder Graphitfasern vorliegen. Blähgraphit wird durch Expansion der Graphitschichten unter entsprechender Volumenvergrößerung, insbesondere wenigstens um das Hundertfache, hergestellt. Während die Graphitpartikel vorzugsweise Partikelgrößen zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen,

kann die anodische Aktivschicht 5 vorzugsweise zwischen 30 µm und 100 µm insbesondere etwa 60 µm dick sein. In der anodischen Aktivschicht 5 werden Lithiumionen aufgenommen, was zur Ausbildung einer Interkalationsverbindung (Li_xnC , insbesondere Li_xC_6) führt.

5

Die anodischen Aktivschichten 5 können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden, wobei die nachfolgenden Verfahren aufgrund des Aufwandes und der Eigenschaften der erhaltenen Aktivschichten 5 vorliegend bevorzugt werden.

- 10 Die in der Fig. 2 dargestellte Anode 8, umfassend eine Schicht aus einem anodischen Trägermaterial 4 in Form von Eisen und eine vom anodischen Trägermaterial 4 getragene anodische Aktivschicht 5 aus Graphit und Interkalationsverbindungen (Li_xC_6) durch die Einlagerung durch Lithium kann folgendermaßen hergestellt werden: Es kann eine Suspension von Graphitpartikeln und Polyvinylidenfluorid (PVDF), insbesondere in
- 15 N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), auf das Trägermaterial 4 aufgebracht werden. Dies geschieht im Übrigen der Einfachheit halber durch einen Übertrag von einer Rolle, also durch eine sogenannte Rollenapplikation. Hinterher erfolgt eine thermische Nachbehandlung, insbesondere Trocknung der Suspensionsschicht. Dies kann vorzugsweise bei Temperaturen von 120°C bis 250°C beispielsweise für 1 bis 10 min
- 20 erfolgen. Zudem kommen als Graphitpartikel insbesondere Partikel aus Blähgraphit und/oder Graphitfasern in Frage, die bedarfsweise mit einem Metallsalz, insbesondere Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), getränkt sein können.

- Ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Anode 8 gemäß Fig. 2 besteht darin, eine
- 25 Lösung wenigstens eines Polyaromaten, wie etwa Naphthalin, Anthracen, Phenanthren oder Tetracen, in einem Lösungsmittel, etwa Benzol, Toluol oder Ether, auf das Trägermaterial aufzubringen. Dies kann ebenfalls durch einen Übertrag von einer Rolle, also durch eine Rollenapplikation, erfolgen. Die so aufgebrachte Schicht wird dann vorzugsweise zunächst getrocknet, beispielsweise bei etwa 100°C bis 200°C,
- 30 insbesondere etwa 150°C. Ferner findet eine thermische Zersetzung bei 800°C bis 1150°C statt, wobei das Temperaturniveau für etwa 5 min bis 300 min gehalten werden kann. Abschließend erfolgt dann eine nasschemische Infiltration des so gebildeten

Graphits von einem Metallsalz, beispielsweise von Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), statt.

Bei einem anderen Verfahren zur Herstellung der Anode 8 gemäß Fig. 2 kann das

- 5 Trägermaterial 4 mit Graphit bedampft werden, und zwar im Wege des PVD-Verfahrens (Physical Vapor Deposition). Dabei kommen insbesondere das Elektronenstrahlverdampfen oder die kathodische Bogenverdampfung in Frage. Zudem ist das Trägermaterial 4 dabei auf eine Temperatur von etwa 800°C bis 1000°C aufgeheizt. Alternativ kann eine Graphitschicht durch plasmachemische Zersetzung von
- 10 Acetylen (C_2H_2) im Bandhohlkathodenverfahren erzeugt werden. Die auf die eine oder die andere Weise gebildete Graphitschicht kann nasschemisch mit einem Metallsalz, insbesondere Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), infiltriert werden.

Die Herstellung einer Kathode 9 umfassend eine Schicht als kathodischem

- 15 Trägermaterial 4 in Form von Eisen nach Fig. 3 kann in bevorzugter Weise gebildet werden, indem man zunächst eine Suspension aus einem partikelförmigen Metallsalz, etwa Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2) oder Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4), und einem Matrixmaterial, etwa Polyvinylidenfluorid (PVDF) in einem wasserfreien Lösungsmittel, vorzugsweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), auf das Trägermaterial 4 aufbringt. Dies
- 20 kann einfach und schnell durch Rollenapplikation erfolgen. Anschließend kann eine thermische Nachbehandlung bei etwa 120°C bis 250°C erfolgen, und zwar vorzugsweise für 1 bis 10 Minuten.

Eine Alternative zur Herstellung einer Kathode 9, und zwar der Kathode 9 gemäß Fig. 4

- 25 umfassend eine Schicht kathodischen Trägermaterials 4 aus Eisen und eine kathodische Aktivschicht 6, kann auch unter Verwendung eines wenigstens einseitig phosphatierten Trägermaterials 4 gebildet werden. Dann wird die phosphatierte Schicht beispielsweise mit Lithium bedampft, und zwar auf dem Wege eines PVD-Verfahrens. Alternativ kann eine elektrolytische Abscheidung von Lithium erfolgen. In beiden Fällen kann sich eine
- 30 thermische Nachbehandlung bei 800°C bis 1000°C anschließen. Diese thermische Nachbehandlung dauert dabei vorzugsweise zwischen 5 min und 300 min.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Metallionen-Akkumulator (1) mit einer Anode (8) und einer Kathode (9), wobei die Anode (8) eine mit einem anodischen Trägermaterial (4) verbundene anodische Aktivschicht (5) aufweist und/oder wobei die Kathode (9) eine mit
5 einem kathodischen Trägermaterial (4) verbundene kathodische Aktivschicht (6) aufweist,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das anodische Trägermaterial (4) und/oder das kathodische Trägermaterial (4) aus Eisen gebildet ist.
10
2. Metallionen-Akkumulator nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das, insbesondere kathodische, Trägermaterial (4) einseitig phosphatiert ist, vorzugsweise mit einer Schichtdicke zwischen 100 µm und 200 µm.
15
3. Metallionen-Akkumulator nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
der Metallionen-Akkumulator (1) ein Lithiumionen-Akkumulator, ein Magnesiumionen-Akkumulator oder ein Aluminiumionen-Akkumulator ist.
20
4. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das anodische Trägermaterial (4) und/oder das kathodische Trägermaterial (4) als Folie, vorzugsweise mit einer Stärke zwischen 10 µm und 200 µm,
25 insbesondere zwischen 20 µm und 100 µm, ausgebildet ist.

5. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
das anodische Trägermaterial (4) und/oder das kathodische Trägermaterial (4)
aus einem Kaltband gebildet ist.

5

6. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Elektrolyt ein aprotisches Lösungsmittel, insbesondere Ethylencarbonat,
Diethylencarbonat aufweist.

10

7. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Elektrolyt Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) aufweist.

15

8. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
die anodische Aktivschicht (5) als metallische Beschichtung, vorzugsweise mit
einer Schichtdicke zwischen 10 μm und 100 μm , insbesondere in Form von
Lithium, Magnesium oder Aluminium, ausgebildet ist.

20

9. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
die anodische Aktivschicht (5) als Graphit, insbesondere Graphitpartikel,
vorzugsweise mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 20 μm , Blähgraphit
und/oder Graphitfasern, vorzugsweise in Polyvinylidenfluorid (PVDF)
ausgebildet ist.

25

10. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
die kathodische Aktivschicht (6) als Beschichtung aus Molybdänsulfid oder
Manganoxid des kathodischen Trägermaterials (4) ausgebildet ist.

30

11. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die kathodische Aktivschicht (6) als Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2) und/oder als
Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4), vorzugsweise als Partikel, insbesondere mit
5 einer Partikelgröße zwischen 1 und 10 μm , ausgebildet ist.
12. Metallionen-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die anodische Aktivschicht (5) und die kathodische Aktivschicht (6) durch eine
10 Separatorfolie (7), vorzugsweise aus einer Polypropylen und/oder
Polyethylen, und/oder eine die anodische Aktivschicht (5) und die kathodische
Aktivschicht (6) tragende Trägerschicht (4) aus Eisen voneinander getrennt sind.
13. Verfahren zur Herstellung eines Metallionen-Akkumulators, vorzugsweise nach
15 einem der Ansprüche 1 bis 12,
bei dem ein anodisches Trägermaterial (4) und/oder ein kathodisches
Trägermaterial (4) aus Eisen gebildet wird und
bei dem auf das anodische Trägermaterial (4) eine anodische Aktivschicht (5)
und/oder auf das kathodische Trägermaterial (4) eine kathodische Aktivschicht
20 (6) aufgebracht wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines Metallionen-Akkumulators, bei dem eine
Suspension umfassend Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2), Lithium-Eisenphosphat
(LiFePO_4), Graphitfasern und/oder Graphitpartikel auf ein anodisches
25 Trägermaterial (5) und/oder ein kathodisches Trägermaterial (6) aufgebracht
wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13,
bei dem eine nasschemische Infiltration von Graphit durch
30 Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
bei dem das Trägermaterial (4) mit Graphit und/oder Lithium bedampft wird
(PVD) und/oder bei dem Lithium elektrolytisch auf dem Trägermaterial (4)
abgeschieden wird.

5

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
bei dem ein phosphatiertes Trägermaterial (4) aus Eisen verwendet wird.

10

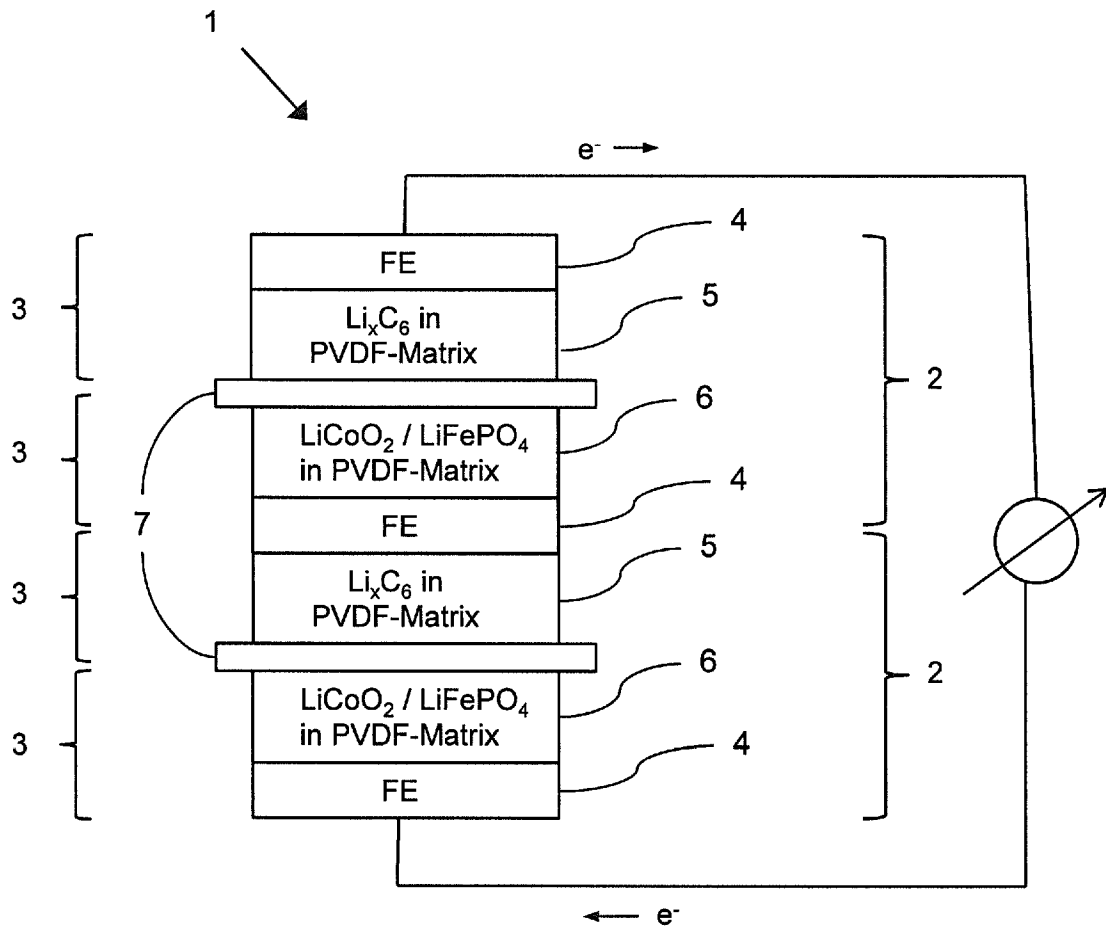


Fig. 1

2 / 2

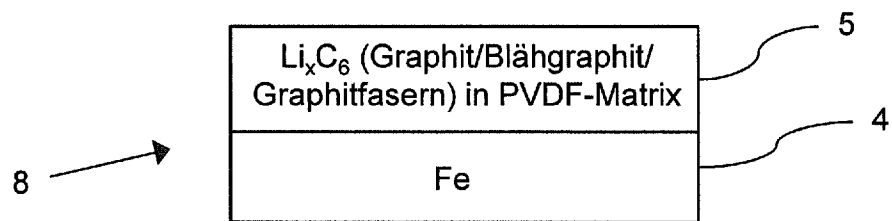


Fig. 2

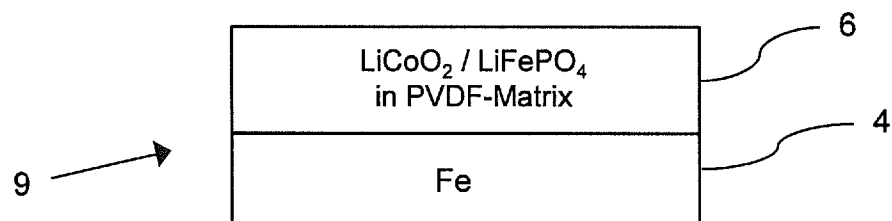


Fig. 3

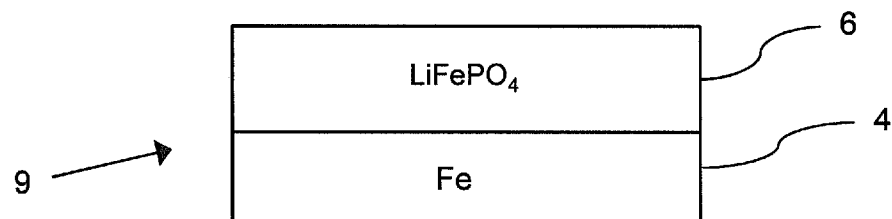


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/063598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01M4/64 H01M4/66
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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	GB 2 319 654 A (HYDRO QUEBEC [CA]) 27 May 1998 (1998-05-27) page 10, lines 25-31 -----	1,5,8,13
X	EP 1 882 278 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 30 January 2008 (2008-01-30) paragraphs [0023], [0024], [0030]; claim 17 -----	1-17
X	WO 03/058732 A1 (NAZAR LINDA F [CA]; SOUZA DENISE [CA]; PRALONG VALERIE [FR]) 17 July 2003 (2003-07-17) the whole document -----	1,3-7, 9-16



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

24 July 2015

Date of mailing of the international search report

04/08/2015

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

Cappadonia, Marcella

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2319654	A	27-05-1998	CA 2191019 A1 22-05-1998
			DE 19751289 A1 28-05-1998
			FR 2756422 A1 29-05-1998
			GB 2319654 A 27-05-1998
			IT MI972586 A1 22-05-1998
			JP 4480098 B2 16-06-2010
			JP H10214641 A 11-08-1998
			US 6007935 A 28-12-1999

EP 1882278	A1	30-01-2008	AT 453219 T 15-01-2010
			CN 101223661 A 16-07-2008
			EP 1882278 A1 30-01-2008
			FR 2886060 A1 24-11-2006
			JP 5014331 B2 29-08-2012
			JP 2008541391 A 20-11-2008
			US 2009286156 A1 19-11-2009
			WO 2006123050 A1 23-11-2006

WO 03058732	A1	17-07-2003	AU 2002218926 A1 24-07-2003
			WO 03058732 A1 17-07-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01M4/64 H01M4/66
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 319 654 A (HYDRO QUEBEC [CA]) 27. Mai 1998 (1998-05-27) Seite 10, Zeilen 25-31 -----	1,5,8,13
X	EP 1 882 278 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 30. Januar 2008 (2008-01-30) Absätze [0023], [0024], [0030]; Anspruch 17 -----	1-17
X	WO 03/058732 A1 (NAZAR LINDA F [CA]; SOUZA DENISE [CA]; PRALONG VALERIE [FR]) 17. Juli 2003 (2003-07-17) das ganze Dokument -----	1,3-7, 9-16



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

24. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2015

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

Cappadonia, Marcella

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063598

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2319654	A	27-05-1998	CA 2191019 A1 22-05-1998
			DE 19751289 A1 28-05-1998
			FR 2756422 A1 29-05-1998
			GB 2319654 A 27-05-1998
			IT MI972586 A1 22-05-1998
			JP 4480098 B2 16-06-2010
			JP H10214641 A 11-08-1998
			US 6007935 A 28-12-1999
EP 1882278	A1	30-01-2008	AT 453219 T 15-01-2010
			CN 101223661 A 16-07-2008
			EP 1882278 A1 30-01-2008
			FR 2886060 A1 24-11-2006
			JP 5014331 B2 29-08-2012
			JP 2008541391 A 20-11-2008
			US 2009286156 A1 19-11-2009
			WO 2006123050 A1 23-11-2006
WO 03058732	A1	17-07-2003	AU 2002218926 A1 24-07-2003
			WO 03058732 A1 17-07-2003