



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Abs. 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **280 854 A1**

4(51) H 01 M 4/60

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP H 01 M / 326 780 5	(22)	21.03.89	(44)	18.07.90
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22–23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Jobst, Konrad, Dr. rer. nat.; Sawtschenko, Ludmila; Schwarzenberg, Monika, Dr. rer. nat.; Wuckel, Lothar, Prof. Dr. sc. nat., DD				
(54)	Bindemittel für Elektroden, vorzugsweise für Polymerelektroden				

(55) Bindemittel; Elektroden; Polymerelektroden; wiederaufladbare Batterien; Doppelschichtkondensator; Polyvinylbutyral

(57) Die Erfindung betrifft ein Bindemittel für Elektroden, vorzugsweise für Polymerelektroden. Verwendet werden die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellten Elektroden in elektrochemischen Zellen wie wiederaufladbaren Batterien oder Doppelschichtkondensatoren. Das Bindemittel ist Polyvinylbutyral und wird wie übliche Bindemittel im elektrochemisch aktiven Polymermaterial in 5 bis 25 Massenanteilen homogen verteilt eingesetzt. Die unmittelbar eintretende Wirkung ist, daß mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel Elektroden unterschiedlicher Form und Größe mit gleichbleibenden mechanischen Festigkeiten und konstanten elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften hergestellt werden können.

Patentanspruch:

Bindemittel für Elektroden, vorzugsweise für Polymerelektroden, das im elektrochemisch aktiven Elektrodenmaterial homogen verteilt in 5 bis 25 Massenanteilen vorliegt, gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel Polyvinylbutyral ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik/Elektronik und betrifft ein Bindemittel für Elektroden, die aus pulverförmigen Bestandteilen hergestellt werden. Verwendet werden die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellten Elektroden für elektrochemische Zellen wie wiederaufladbare Batterien oder Doppelschichtkondensatoren zur Anwendung vorzugsweise in der Mikroelektronik und in medizinischen Geräten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Elektroden aus pulverförmigen Bestandteilen und einem Bindemittel durch Pressen herzustellen. Als Bindemittel werden üblicherweise die gut verarbeitbaren Polytetrafluorethylen-Pulver oder -Suspensionen eingesetzt (DD-WP 240 286, DD-WP 240 285, DD-WP 300 652; Pistoria, G., u. a. I. Power Sources 1985, 15, 13; Nakajima, T., u. a. ICSM 1988, Preprints, Santa Fe' [USA]). Im geringen Maße werden als Bindemittel auch Polyethylen oder Polypropylen eingesetzt (IOW T. P. u. a. I. Electrochem. soc. 1987, 134, 1730). Diese bekannten Bindemittel haben aber den Nachteil, daß mit ihnen eine elektrisch nicht leitende Masse der aktiven Substanz zugesetzt wird, die den Stromfluß und den Ionentransport in der Elektrode negativ beeinflussen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß sich die Festigkeit der Elektrode mit der Zeit verringert und dadurch auch die elektrische bzw. elektrochemische Funktion beeinträchtigt wird. Zurückzuführen ist dieser Mangel darauf, daß die bekannten Bindemittel in den Elektrolyten, die üblicherweise in Batterien oder Kondensatoren eingesetzt werden, nicht quellen bzw. nicht löslich sind. Dadurch lassen bei längerem Einsatz die Adhäsionskräfte zwischen Bindemittel und aktiver Substanz nach. Ein genereller Nachteil gepreßter Elektroden besteht daneben noch darin, daß durch den zur Formgebung notwendigerweise anzuwendenden hohen Druck die Form und die Fläche der Elektrode nicht frei wählbar ist und meist nur auf zylinder- oder quaderförmige Körper beschränkt ist. Um diese Nachteile zu vermeiden, ist durch das WP 252 /08 ein Verfahren zur drucklosen Herstellung von Polymerelektroden ohne Verwendung eines Bindemittels bekannt. Dieses Verfahren ist aber nur auf thermisch-strukturiertes Polymermaterial als elektrochemisch aktive Komponente der Elektrode beschränkt und auch nur zur Herstellung von sehr kleinen Elektroden mit geringer Masse von nur wenigen Milligramm geeignet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in Elektroden unterschiedlicher Form und Größe mit konstanten mechanischen Festigkeiten und gleichbleibenden guten elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bindemittel anzugeben, daß sich ebensogut wie die bereits bekannten Bindemittel verarbeiten läßt, die drucklose Formung einer Elektrode in variabler Form und Größe zuläßt, den Ionentransport nicht behindert und auf den elektrochemischen Prozeß keinen nachteiligen Einfluß ausübt. Erfindungsgemäß ist die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Bindemittel Polyvinylbutyral ist. Hergestellt wird eine Elektrode unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels, indem das pulverförmige Elektrodenmaterial einer Korngröße $\leq 30 \mu\text{m}$ mit etwa 2 bis 25 Massenanteilen Polyvinylbutyral gleicher oder kleinerer Korngröße gemischt und homogenisiert wird. Als Elektrodenmaterial ist die elektrochemisch aktive Komponente, wie z. B. Metalloxide, thermisch strukturierte Polymere u. a., zusammen mit ev. eingesetzten leitfähigkeitsverbesserten Zusätzen oder anderen Zusätzen zu verstehen. Durch Zugabe von Lösungsmitteln wie Ethanol, Ethylglykol o. ä. kann eine streichfähige oder siebdruckfähige Masse hergestellt werden, die sich leicht und ohne Druck auf einen Kollektor, z. B. ein Cr-Ni-Stahldrahtnetz, aufbringen läßt. Damit ist eine variable Elektrodengestaltung als durch Pressen erreichbar. Die Form der Elektrode ist frei wählbar und der gewünschten Konstruktion der Zelle anzupassen, die Fläche ist nicht begrenzt und die Flächendichte kann eingestellt werden. Nach dem Trocknen haftet die Elektrodenmasse sehr fest auf der Unterlage, die Festigkeit der Elektrode wird auch bei längerer Lagerung in den für elektrochemische Zellen üblichen organischen Lösungsmitteln, die Bestandteil des Elektrolyten sind, nicht vermindert. Die begrenzte Quellung der mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellten Elektrode im Elektrolyten begünstigt die schnelle Betriebsbereitschaft der Zelle. Die Elektrode wird schnell vom Elektrolyten durchdrungen und damit die Wirksamkeit der elektrochemisch aktiven Komponente der Elektrode voll ausgenutzt. Das erfindungsgemäße Bindemittel besitzt eine ausreichende Ionenleitfähigkeit, so daß mit den daraus hergestellten Elektroden in einer Zelle wesentlich höhere Stromdichten und Standzeiten als mit den unter Verwendung der üblichen Bindemittel hergestellten Elektroden erreichbar sind. Nachstehend soll die Erfindung durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Hergestellt wird ein Doppelschichtkondensator, dessen Elektroden Polymerelektroden sind. Die Elektroden enthalten 15 Massenanteile Polyvinylbutyral als Bindemittel. Hergestellt werden die Elektroden, indem das elektrochemisch-aktive Polymer, thermisch strukturiertes Polyacrylnitril, einer Korngröße $\leq 32 \mu\text{m}$ mit 15 Massenanteilen feingepulvertem Polyvinylbutyral in einer Kugelmühle intensiv gemischt werden. Zu 500 mg dieser Mischung werden 1,3 ml Ethanol gegeben und die Mischung homogenisiert. 85 mg der streichfähigen Massen werden auf eine Fläche von 6 cm^2 eines Cr-Ni-Stahldrahtes mit einer Maschenweite von 0,045 mm in einer Schichtdicke von 0,2 mm aufgetragen und die Elektrode bei 50°C im Verlaufe von 20 min getrocknet.

Zwei dieser Elektroden werden zu einem Kondensator zusammengesetzt, der Elektrolyt ist eine einmolare Lithiumperchloratlösung in Propylencarbonat. Zwischen den beiden Elektroden werden bei $U = 5 \text{ V}$ Lade- und Entladeströme bis zu 30 mA/cm^2 gemessen. Nach mehr als 200 Lade-Entlade-Zyklen ändern sich die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Elektroden nicht. Im Gegensatz dazu sind die Elektroden eines Kondensators, die ebenfalls aus thermisch strukturiertem Polyacrylnitril unter Verwendung von Polytetrafluorethylen als Bindemittel durch Pressen hergestellt waren, nach 15 bis 20 Lade-Entlade-Zyklen mechanisch nicht mehr stabil, sie zerfallen und der Kondensator ist unbrauchbar.