



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 10/40, 4/62, 4/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/13249</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 2000 (09.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06313</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. August 1999 (27.08.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 39 217.6 28. August 1998 (28.08.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIRKE, Peter [DE/DE]; Drosselweg 2, D-25524 Itzehoe (DE). NEUMANN, Gerold [DE/DE]; Akazienweg 21a, D-25469 Halstenbeck (DE).</p> <p>(74) Anwälte: OLGEMÖLLER, Luitgard usw.; Leonhard Olgemöller Fricke, Tal 30, D-80331 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: PASTE-LIKE MASSES FOR ELECTROCHEMICAL COMPONENTS, LAYERS PRODUCED THEREFROM, AND ELECTROCHEMICAL COMPONENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: PASTÖSE MASSES FÜR ELEKTROCHEMISCHE BAUELEMENTE UND DARAUS HERGESTELLTE SCHICHTEN UND ELEKTROCHEMISCHE BAUELEMENTE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a paste-like mass which can be used in electrochemical components and which is comprised of a heterogeneous mixture consisting of: (A) a matrix containing or comprised of at least one organic polymer, precursors thereof or prepolymers thereof and; (B) an inorganic material which can be electrochemically activated, is insoluble in the matrix, and which is in the form of a solid substance, whereby either: (a) the mass is comprised of at least approximately 60 vol. % (B) and, provided that (B) is an electrode material, is worked into the matrix (A) without the aid of a solvent or swelling agent for the organic polymer, precursors thereof or prepolymers thereof, and/or (b) the mass is comprised of at least approximately 60 vol. % (B) and, provided that (B) is an electrode material, can be produced by working (B) into a matrix (A), said matrix (A) additionally containing a plasticizer which is provided for the organic polymer and which is subsequently removed using an appropriate solvent, and/or (c) the mixture additionally contains (C) a solid ion, electron and/or mixed conductor which differs from (B) and which is at least provided as a thin layer on the grain boundaries between (A) and (B). The invention also relates to layers produced from the paste-like masses which are either self-supporting or which are placed on a substrate, and to composite layers composed of these layers and having electrochemical properties, for example, rechargeable, electrochemical cells. The invention also provides methods for producing the masses, layers and composite layers.</p> <div data-bbox="858 1310 1380 1691" style="text-align: right;"> </div>		

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine in elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und (B) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz, wobei entweder (a) die Masse aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, (B) ohne Zuhilfenahme eines Lösungs- oder Quellmittels für das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere in die Matrix (A) eingearbeitet wurde und/oder (b) die Masse aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, herstellbar ist, indem (B) in eine Matrix (A) eingearbeitet wurde, die weiterhin einen Plastifizierer für das organische Polymer enthält, und dieser Plastifizierer anschließend durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt wurde, und/oder (c) die Mischung zusätzlich (C) einen festen, von (B) verschiedenen Ionen-Elektronen und/oder gemischten Leiter enthält, der zumindest an den Korngrenzen zwischen (A) und (B) als dünne Schicht vorhanden ist. Weiterhin betrifft die Erfindung hieraus hergestellte selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schichten sowie aus diesen Schichten aufgebaute Schichtverbände mit elektrochemischen Eigenschaften, beispielsweise wiederaufladbare, elektrochemische Zellen. Die Erfindung offenbart auch Verfahren zum Herstellen der Massen, Schichten und Schichtverbände.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Pastöse Massen für elektrochemische Bauelemente und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische Bauelemente

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Materialien mit elektrochemischen
5 Eigenschaften, und zwar insbesondere pastöse Massen, aus diesen Massen
herstellbare selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schichten und daraus
hergestellte Schichtverbände, die als Akkumulatoren, elektrochrome Elemente oder
dergleichen verwendbar sind. Insbesondere betrifft die Erfindung wiederaufladbare
elektrochemische Zellen auf Festkörperbasis.

10 Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie
Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Das Ziel ist
es, Folienverbände zu erhalten, die einerseits so flexibel sind, daß man sie
beispielsweise aufrollen oder einer anderen gewünschten Form anpassen kann, und
15 die andererseits durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen
elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das
eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade-
und Entladeeigenschaften aufweisen.

20 Um derartige Elektrodenmaterialien herzustellen, ist man bisher von festem oder
zähflüssigem Teflon ausgegangen, welches mit einem gewissen Prozentsatz
Kohlenstoff und dem eigentlichen Elektrodenmaterial gemischt und dann auf geeignete
Ableitelektroden gepreßt oder aufgesprüht wurde. Dabei entstehen jedoch Schichten
ungenügender Flexibilität. Des weiteren wurde vorgeschlagen, Elektrodenschichten
25 herzustellen, die mit PVC und Tetrahydrofuran oder einem anderen in einem
Lösungsmittel gelösten Polymer hergestellt wurden, aus dem das Lösungsmittel
anschließend ausgetrieben wurde. Allerdings ist die Leitfähigkeit der hergestellten
Produkte ungünstig.

30 Besondere Probleme bereitet die Herstellung einer Schicht, die in einem
entsprechenden elektrochemischen Verbund als Elektrolyt fungieren kann. Die US
5 456 000 beschreibt wiederaufladbare Batteriezellen, die durch Laminierung von
Elektroden- und Elektrolytzellen erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film
oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus LiMn_2O_4 -Pulver in einer Matrix-
35 Lösung aus einem Copolymeren hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die
negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten
Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix-Lösung eines Copolymeren. Zwischen den
Elektrodenschichten wird eine Elektrolyt/Separator membran angeordnet. Hierfür wird

ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluorpropylen-Copolymeres mit einem organischen Plastifizierer wie Propylencarbonat oder Ethylencarbonat umgesetzt. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt, und anschließend wird der Plastifizierer aus der Schicht herausgelöst. In diesem "inaktiven" Zustand wird die Batteriezelle gehalten, bis sie ihrer Benutzung zugeführt werden soll. Um sie zu aktivieren, wird sie in eine geeignete Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Plastifiziermittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen Elektrolyten füllen. Anschließend ist die Batterie gebrauchsfertig.

Nachteilig an einem derartigen Konstrukt ist es, daß die Batterie nicht länger in aufgeladenem Zustand aufbewahrt werden kann, da an den Grenzflächen Korrosion auftritt (siehe mündliche Mitteilung A. Blyr et al., 4th Euroconference on Solid State Ionics, Connemara, Irland, September 1997, zur Veröffentlichung vorgesehen). Der Einsatz eines Flüssigelektrolyten bringt also Stabilitätsprobleme an den Phasengrenzen im Schichtverbund mit sich. Ein weiterer Nachteil ist es, daß die entsprechende Batterie in einer auslaufsicheren Gehäusung angeordnet werden muß.

Es ist auch bereits versucht worden, Elektrolyte in fester Form zu verwenden. Hierfür wurde vorgeschlagen, ionenleitende organische polymere Materialien (sog. echte Polymerelektrolyte) zu verwenden. So beschreibt das US Patent 5 009 970 den Einsatz eines gelförmigen Produktes, das durch Umsetzung eines festen Polyethylenoxid-Polymers mit Lithiumperchlorat und anschließendes Bestrahlen erhalten wurde. Das US Patent 5 041 346 beschreibt eine oxymethylenvernetzte Variante dieser Polymerelektrolyten, in der zusätzlich ein Weichmacher enthalten ist, der vorzugsweise ionensolvatisierende Eigenschaften aufweist, z. B. ein dipolares aprotisches Solvens wie γ -Butyrolacton sein kann. Allerdings ist berichtet worden, daß die Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu reinem festen Lithiumsalz zwar drastisch erhöht ist, für den Einsatz als Elektrolytschicht in elektrochemischen Bauelementen jedoch nicht ausreicht.

Ein weiterer Versuch betraf ähnliche Polymerelektrolyte. Hierfür wurden Poly(vinylfluorid)-Polymere und verwandte Fluorkohlenstoff-Copolymeren mit Trifluorethylen oder Tetrafluorethylen eingesetzt. In diese Polymere wurden Lithiumsalze und zusätzlich organische Solventien eingearbeitet, die sowohl mit den Polymeren als auch mit den Salz-Bestandteilen kompatibel waren (Tsuchida et al., *Electrochimica Acta*, Band 28 (1983, Seiten 591 ff und Seiten 833 ff). Allerdings erhielt man hierbei eine brauchbare Ionenleitfähigkeit von mehr als etwa 10^{-5} S/cm nur bei erhöhten Temperaturen, da, wie die Autoren selbst berichten, diese Mischung nicht homogen blieb, sondern Salz- und Polymerkristallite ausbildete. Forschungen in diese Richtung

wurden daher später als nicht erfolgsversprechend eingestuft (siehe US 5 456 000, Spalte 2, Zeilen 31 bis 33).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Massen für die Herstellung elektrochemischer Bauelemente in Form von dünnen Schichtverbänden, die die genannten nachteiligen Eigenschaften nicht aufweisen. Insbesondere sollen die erfindungsgemäßen Massen bei der Verarbeitung zu Schichten bzw. Schichtverbänden mit elektrochemischen Eigenschaften Produkte wie wiederaufladbare Batterien (Akkumulatoren), elektrochrome Bauelemente oder dergleichen liefern, die eine hohe Flexibilität und sehr gute Elektronen- und Ionenleitungseigenschaften aufweisen und die darüber hinaus nicht auslaufen können und daher nicht notwendigerweise in Gehäusen, insbesondere in dichtenden Gehäusen, angeordnet werden müssen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß in elektronischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen bereitgestellt werden, die eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und (B) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz umfaßt.

Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert dabei, daß das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material in Form einer Festsubstanz ein ionenleitendes oder elektronenleitendes Material sein muß, das sich als Elektrodenmaterial oder Festelektrolyt eignet.

Damit zwischen den einzelnen Körnern der in die Matrix (A) eingebetteten elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz (B) ein ausreichender elektrischer Kontakt gewährleistet ist, ist erfindungsgemäß mindestens eine weitere Bedingung zu erfüllen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die im Stand der Technik beschriebenen schlechten Leitfähigkeiten überwunden werden können, wenn die Masse eine ausreichende Menge an elektrochemisch aktivierbarer Festsubstanz enthält. Ausreichende oder sogar sehr gute Leitfähigkeiten werden dann erzielt, wenn der Volumenanteil der elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz so hoch ist, daß er in etwa dem gefüllten Raum in einer theoretischen dichtesten Kugelpackung entspricht. Da natürlich Parameter wie Größe und äußerliche Gestalt der elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz (B) eine Rolle spielen, kann der Minimalwert je nach eingesetzten Materialien etwas schwanken. Es ist jedoch empfehlenswert, mindestens 60 Volumenprozent an Festsubstanz (B) einzusetzen, bevorzugt sind es mind. etwa 65, und ganz

besonders bevorzugt mind. etwa 70 Volumen-Prozent. Die Obergrenze ist nicht kritisch, sie hängt vor allem von den Eigenschaften der Matrix (A) ab. Hat diese eine sehr gute Klebwirkung, so kann man unter Umständen bis zu 90 Vol.-%, in Ausnahmefällen sogar bis zu 95 Vol.-% Festsubstanz (B) in die pastöse Masse der Erfindung einarbeiten.

5

Ein ausreichender elektrischer Kontakt zwischen den Körnern der Festsubstanz (B) kann jedoch alternativ oder zusätzlich auch dadurch erreicht werden, daß ein zweiter Ionen- und/oder Elektronenleiter (oder ein homogener, gemischter Leiter, je nach benötigter Art der Leitfähigkeit) (C) eingesetzt wird, der zumindest an den Korngrenzen zwischen (A) und (B) als dünne Schicht vorhanden ist.

10

Sofern die Festsubstanz (B) ein Elektrodenmaterial ist, sind weitere Bedingungen gemäß Anspruch 1 Variante (a) oder (b) einzuhalten.

15

Die Erfindung wird auch durch Figuren näher erläutert, wobei

Figur 1 die Abfolge eines erfindungsgemäßen Schichtverbundes mit elektrochemischen Eigenschaften zeigt,

20

Figur 2 einen Schichtverbund gemäß Figur 1 in aufgerolltem Zustand zeigt,

Figur 3 schematisch Lade- und Entladekurven einer erfindungsgemäßen Ausgestaltung in Lithiumtechnologie mit der wie in Figur 1 gezeigten Abfolge der Schichten zeigt und

25

die **Figuren 4a und 4b** (letztere mit ausschnittsvergrößerten Zyklen) Lade- und Entladekurven (Spannung/Zeit) erfindungsgemäßer Akkumulatoren zeigen (negative Elektrode: Graphit, positive Elektrode: Lithiumcobaltoxid).

30

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, daß aufgrund der der Erfindung zugrundeliegenden Maßnahmen gemäß Anspruch 1 die zwangsläufig auftretenden irreversiblen Verluste beim Laden und Entladen deutlich verringert werden. Ladung und Entladung sind, wie aus den **Fig. 4a und 4b** zu ersehen ist, symmetrisch und reproduzierbar.

35

Die Masse erhält ihre pastöse Konsistenz durch die Verwendung einer geeigneten Matrix (A). Der Ausdruck "pastös" soll dabei bedeuten, daß die Masse nach ihrer Herstellung mit Hilfe von gängigen Pastenauftragsverfahren verarbeitbar ist,

beispielsweise aufgestrichen, aufgeschachtelt, aufgerakelt oder mit diversen Druckverfahren auf einem Untergrund aufgebracht werden kann. Je nach Bedarf kann sie dabei relativ dünnflüssig bis sehr zäh gehalten werden.

5 Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, flüssige oder pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren
10 Additionspolymeren oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes endvernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Pfropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-Epoxiharz,
15 kalt gehärtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Die pastöse Masse wird dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente
20 (B), gebildet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer, sofern es sich bei der Festsubstanz (B) nicht um ein Elektrodenmaterial handelt. Im Prinzip
25 besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymere sein; die Copolymere können statistische Copolymere, Pfropfcopolymere, Blockcopolymere oder
30 Polyblends sein; eine Beschränkung ist hier nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluorierte Kohlenwasserstoff-Polymere wie Teflon, Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende
35 Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind Polystyrol oder Polyurethan. Als Beispiele für Copolymere seien Copolymere von Teflon und amorphem Fluorpolymer sowie

Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysacharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose, Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann bekannt.

Unabhängig davon, ob die Matrix (A) ein Lösungs- oder Quellmittel enthält oder nicht, kann ein Plastifiziermittel (auch Weichmacher) für das bzw. die eingesetzten Polymere vorhanden sein. Unter "Plastifizierer" oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmoleküle gebunden werden. Sie verringern dadurch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolekülen und setzen damit die Erweichungstemperatur und die Sprödigkeit und Härte der Kunststoffe herab. Dies unterscheidet sie von Quell- und Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit lassen sie sich üblicherweise auch nicht durch Abdampfen aus dem Kunststoff entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butyrolacton, Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

Wird als Matrix eine Kombination aus Kunststoff und Plastifizierer verwendet, so kann der Plastifizierer (bzw. sollte er, soweit nur die Merkmale der Anspruchsvariante 1b zur Anwendung gelangen) anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder aus der pastösen Masse herausgelöst werden. Die dabei entstehenden Kavitäten werden

beim anschließenden Überführen der Masse in eine elektrochemisch aktive oder aktivierbare Schicht durch dabei erfolgende Press- und Laminationsvorgänge zum Zusammenfügen der verschiedenen Schichten geschlossen. Hierdurch wird die elektrochemische Stabilität des geladenen Akkumulators verbessert. Erstrebenswert ist bei Einsatz eines Festelektrolyten in der beschriebenen Kunststoffmatrix eine ionische Leitfähigkeit von mindestens $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Anstelle des späteren Verpressens der Kavitäten können diese auch nach dem Herauslösen des Plastifizierers mit einem zweiten festen Elektrolyt- oder Elektrodenmaterial aufgefüllt werden.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellten Schichten eignen sich, wie bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente. Der Fachmann kann hierfür dieselben Festsubstanzen (B) auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente, d.h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

Beispielhaft seien nachstehend mögliche Festsubstanzen (B) für einen Akkumulator in Lithiumtechnologie genannt:

- | | | |
|----|--------------------------------|---|
| 20 | - untere Ableitelektrode | Al, Cu, Pt, Au, C |
| 25 | - positive Elektrode | LiF, Li_xNiVO_4 , $\text{Li}_x[\text{Mn}]_2\text{O}_4$, LiCoO_2 ,
LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$,
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ |
| 30 | - Elektrolyt (hier Festkörper) | $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$,
$\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$,
$\text{LiH}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$,
$\text{LiX} + \text{ROH}$ mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (1, 2 oder 4 ROH pro
LiX). |
| 35 | - Negative Elektrode | Li, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 ,
Li_xC_{12} , Li_xC_6 , Lithiumlegierungen |
| | - obere Ableitelektrode | Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni |

Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt, sondern umfaßt, wie bereits oben erwähnt, alle diejenigen Systeme, die sich auch "konventioneller" Technik, d. h. ohne Einarbeiten einer organischen Polymermatrix, herstellen lassen.

Nachstehend sollen einige spezielle Ausgestaltungen der pastösen Massen beschrieben werden, die sich für spezielle Bauelemente oder Bauelement-Bestandteile eignen. Soweit die darin eingesetzten elektrochemisch aktivierbaren Bestandteile noch nicht Stand der Technik sind, sollte klar sein, daß diese Substanzen auch in "Bulk-Form", d. h. ohne Polymermatrix, in entsprechenden elektrochemischen Bauelementen eingesetzt werden können.

Durch geeignete Wahl der elektrochemisch aktiven Substanzen lassen sich elektrochemische Bauelemente, beispielsweise Akkumulatoren herstellen, die in den Lade-/Entladekurven Charakteristika aufweisen, mittels derer eine gezielte Kontrolle von Be- und Entladezustand des Akkumulators möglich ist. So können als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B) für die positive oder die negative Elektrode Mischungen zweier der voranstehend erwähnten Elektrodenmaterialien oder entsprechender anderer Elektrodenmaterialien eingesetzt werden, die unterschiedliche Oxidations-/Reduktionsstufen besitzen. Eine der beiden Substanzen kann alternativ durch Kohlenstoff ersetzt sein. Dies führt zu charakteristischen Verläufen der Be- und Entladekurven, die eine vorteilhafte Detektion des Be- bzw. Entladezustandes eines unter Verwendung solcher Massen hergestellten Akkumulators ermöglichen. Die Kurven weisen dabei zwei verschiedene Plateaus auf. Wird das dem Entladezustand nähere Plateau erreicht, kann dieser Zustand dem Benutzer angezeigt werden, so daß er weiß, daß er bald eine Wiederaufladung vornehmen muß, und vice versa.

Wird in eine für eine negative Elektrode vorgesehene pastöse Masse Kohlenstoff und ein mit Lithium legierbares Element eingearbeitet, so verleiht dies der daraus herstellbaren Elektrode (mit Eigenschaften einer Legierungs- und einer Interkalationselektrode) eine besonders hohe Kapazität bei verbesserter elektrochemischer Stabilität. Außerdem ist die Volumenausdehnung geringer als bei einer reinen Interkalationselektrode.

Graphit oder amorpher Kohlenstoff (Ruß) bzw. eine Mischung aus beidem kann des weiteren mit Elektrodenmaterial für eine positive oder negative Elektrode in die pastöse Masse eingearbeitet werden. Insbesondere sind hier Gewichtsanteile von 20 bis 80 Gewichts-% amorphem Kohlenstoff, bezogen auf die elektrochemisch aktivierbare Komponente, vorteilhaft. Ist die Masse für eine positive Elektrode vorgesehen, so ist als vorteilhafte Eigenschaft die Schmierwirkung des Kohlenstoffs zu erwähnen, die die mechanische Flexibilität einer aus der pastösen Masse erzeugten Schicht verbessert. Ist die Masse für eine negative Elektrode vorgesehen, so wird zusätzlich die elektrochemische Stabilität und die elektronische Leitfähigkeit verbessert, wie bereits voranstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäße pastöse Masse kann auch für andere Elektroden als Interkalationselektroden verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von Metallpulver in Kombination mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B). Eine hiermit erzeugte pastöse Masse kann für die Herstellung von Zersetzungselektroden dienen. Damit entfällt die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung, was zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit führt. Als Beispiel hierfür sei die Kombination Kupfer plus Lithiumsulfat genannt.

Eine ganz besondere Elektrodenvariante ist erhältlich, wenn das Elektrodenmaterial (B) ein nicht mit Lithium reagierendes Metall ist und weiterhin ein Lithiumsalz enthält. Die Matrix (A) in dieser Variante wird dabei wie bereits oben beschrieben aus einer Kombination von Kunststoff mit einem Plastifizierer hergestellt, der anschließend wieder aus der pastösen Masse herausgelöst wird. In dieser Variante sollen allerdings die dabei entstehenden Kavitäten nicht bei einem späteren Laminieren der elektrochemisch aktivierbaren Schichten unter Druck oder dgl. geschlossen werden; es ist vielmehr darauf zu achten, daß sie offen bleiben. In Kombination mit einem Lithiumsalz in der benachbarten Elektrolytschicht besitzt eine so zusammengesetzte Elektrode die Eigenschaft, Lithium reversibel in den entstandenen Kavitäten ein- und ausbauen zu können. Sie hat die Vorteile einer Interkalationselektrode, vermeidet jedoch deren Nachteile (z.B. die Volumenausdehnung) und hat aufgrund der großen inneren Oberfläche hervorragende elektrische Eigenschaften. Als Beispiel für ein nicht mit Lithium reagierendes Metall sei Nickel genannt.

Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, daß die Einarbeitung eines Phasengemischs, bestehend aus $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ in die erfindungsgemäße pastöse Masse, unabhängig von deren vorgesehenem elektrochemischem Verwendungszweck, zu einer Verbesserung der Plastizität der daraus erzeugten Elektroden oder Festelektrolyte führt. Voraussetzung hierfür ist, daß das Phasengemisch äußerst fein gemahlen ist. Die extrem geringen Korngrößen dürften die Ursache für eine verbesserte innere Gleitwirkung sein.

Unabhängig davon, ob die Festsubstanz (B) ein Elektrodenmaterial oder ein Elektrolytmaterial ist, kann es aus einem Lithiumionenleiter und einem oder mehreren weiteren Ionenleitern (Li, Cu, Ag, Mg, F, Cl, H) bestehen. Hiermit hergestellte Elektroden und Elektrolyt-Schichten weisen besonders günstige elektrochemische Eigenschaften wie Kapazität, Energiedichte, mechanische und elektrochemische Stabilität auf.

Wenn die pastöse Masse der vorliegenden Erfindung gemäß Anspruch 1(c) zusätzlich einen zweiten festen Ionen-, Elektronen- und/oder einen gemischten Leiter (C) enthalten soll, kann dieser auf verschiedene Weise in die Matrix eingearbeitet werden. Wenn es sich um einen Ionenleiter handelt, der in einem Lösungsmittel löslich ist - etwa demjenigen, in dem auch das Matrixmaterial (A) löslich ist - so kann die Herstellung der pastösen Masse dadurch erfolgen, daß das Lösungsmittel für das Matrixmaterial diesen zweiten Ionenleiter enthält. Der Dampfdruck des Lösungsmittels muß dabei so niedrig sein, daß es in einem späteren Stadium ausgetrieben werden oder verdunsten kann (z.B. nach dem innigen Vermengen der Bestandteile der Masse, wenn diese auch ohne die Anwesenheit des Lösungsmittels eine pastöse Konsistenz aufweist, oder aber nach Erzeugen der Schicht oder Folie). Sofern in einer solchen Ausgestaltung der Erfindung auch ein Plastifizierer vorhanden sein soll, bietet es sich an, einen ebenfalls im Lösungsmittel löslichen Plastifizierer zu wählen, der dann gegebenenfalls mit Hilfe des genannten Lösungsmittels anschließend wieder entfernt werden kann. Diese Ausgestaltung der Erfindung läßt sich auch mit solchen Leitern (C) bewerkstelligen, die eine relativ schlechte Leitfähigkeit (insbesondere Ionenleitfähigkeit, wenn diese Eigenschaft vorhanden sein soll) besitzen.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung gemäß Anspruch 1(c) wird ein Ionen-, Elektronen- oder gemischter Leiter (C) gewählt, der im gewählten Plastifizierer für das System löslich ist. Der Plastifizierer sollte in diesem Fall einen relativ niedrigen Dampfdruck aufweisen. Hier wird beim innigen Vermengen von in Plastifizierer gelöstem Bestandteil (C) mit den weiteren Bestandteilen der pastösen Masse eine modifizierte Korngrenze zwischen den leitenden Bestandteilen erzeugt, die eine gewisse Plastizität aufweist. Die elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B) darf in dieser Ausgestaltung der Erfindung eine deutlich weniger hohe Leitfähigkeit aufweisen als eine elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B), die den einzigen elektrochemisch relevanten Bestandteil der Mischung darstellt. Damit lassen sich in dieser Variante auch z. B. quartäre Lithiumionenleiter wie $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ oder $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_5\text{AlO}_4$ als Komponente (B) einsetzen, die eine ionische Leitfähigkeit der Größenordnung 10^{-6} S/cm mit einem hohen Stabilitätsfenster vereinigen. Die Plastizität der Korngrenzen läßt sich weiter steigern, wenn zusätzlich eine Substanz mit hohem Dampfdruck (z. B. Ether oder Dimethoxyethan für Plastifizierer wie Dibutylphthalat) in die pastöse Masse eingearbeitet wird. Das Lösungsmittel wirkt hier als Modifiziermittel für den Plastifizierer. Eine solche Ausgestaltung ist beispielsweise möglich, wenn die Matrix PVC oder PVDF oder andere halogenierte Kohlenwasserstoff-Polymere enthält oder im wesentlichen daraus besteht.

Handelt es sich bei dem Leiter (C) um einen Ionenleiter, so ist es auch möglich, hierfür ein hygroskopisches Salz einzusetzen. In dieser Ausgestaltung der Erfindung wird der Ionenleiter (C) in wasserfreier oder wasserarmer Form in die pastöse Masse eingearbeitet. Während des Verarbeitungsvorgangs (oder durch späteres Lagern in einer feuchtigkeitshaltigen Umgebung) wird Wasser aufgenommen. Dadurch entsteht eine Korngrenze dieses Ionenleiters, die eine gewisse Plastizität aufweist. Wenn der hygroskopische Ionenleiter in der Lage ist, kristalline Hydrate zu bilden, kann durch die Einlagerung des eindiffundierenden Wassers als Kristallwasser in eine feste Korngrenze eine Volumenausdehnung stattfinden, die einen verbesserten Korngrenzenkontakt schafft und durch die schwächere Anbindung des leitenden Ions an die umgebende Hydrathülle auch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten verbessert (das Kation des Elektrolyten kann sich bis zu einem gewissen Grade in seiner polaren Hülle bewegen). Ein Beispiel für ein derart einsetzbares Salz ist LiNO_3 .

Wird als Leiter (C), insbesondere für die Erzeugung eines Festelektrolyten, ein hydrolyseunempfindliches Salz eingesetzt, beispielsweise ein Lithiumsalz, ausgewählt unter Perchlorat, den Halogeniden ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Nitrat, Sulfat, Borat, Carbonat, Hydroxid oder Tetrafluorborat, kann die erfindungsgemäße pastöse Masse sowie die daraus herzustellende elektrochemisch aktivierbare Schicht in vorteilhafter Weise unter Umgebungsatmosphäre hergestellt werden.

Die vorstehend beschriebenen Bestandteile, aus denen die erfindungsgemäße pastöse Masse hergestellt wird, können auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Gegebenenfalls werden das organische Polymer oder seine Vorstufen im Lösungs- oder Quellmittel vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponente (B) zugegeben wird. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Masse während des Mischvorgangs oder im Anschluß daran einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Hierdurch werden die Festsubstanz (B) und gegebenenfalls der Leiter (C) stärker verdichtet, weil die Korngrößen durch Aufbrechen der Körner herabgesetzt werden. Dies verbessert die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der pastösen Massen. Man kann die für die Elektroden oder Elektrolyte vorgesehenen Materialien auch vor der Einarbeitung in die Masse einer solchen Ultraschallbehandlung unterziehen, um von vornherein die Korngrößen zu verringern.

Durch das Einbetten der Festsubstanzen (B) in die Matrix (A) entfällt das Sintern der Pulver der elektrochemisch aktivierbaren Substanzen bei hohen Temperaturen, wie es

für "konventionelle" elektrochemische Bauelemente üblich ist. Ein solches Sintern würde keine pastöse Konsistenz der Ausgangssubstanzen liefern.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen eignen sich insbesondere für das Erzeugen von Dünnschicht-Batterien und anderen entsprechenden elektrochemischen Bauelementen wie z.B. elektrochromen Bauelementen. Bevorzugt handelt es sich um Bauelemente in der sogenannten "Dickschicht-Technologie". Die einzelnen Schichten dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm erzeugt, aufeinander aufgelegt und in innigen Kontakt gebracht. Der Fachmann wird die der Anwendung gemäße Dicke jeweils entsprechend auswählen. Bevorzugt sind Bereiche von etwa 50 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt ein Bereich von etwa 100 µm. Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnschicht-Bauelemente herzustellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu einigen µm). Diese Anwendung dürfte aber beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips.

Die vorliegende Erfindung umfaßt daher weiterhin selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen erzeugt werden können. Die Schichten sind vorzugsweise flexibel.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien, Tapes) auf der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Die Verfestigung der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material beispielsweise durch Härten (von Harzen oder anderen Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymerisaten oder linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel oder auf ähnliche Art und Weise. Um selbsttragende Folien zu erhalten, kann beispielsweise eine geeignete pastöse Masse auf Kalandern in der geeigneten Dicke ausgeformt werden. Hier kann auf Standardtechnologie verwiesen werden. Selbsttragende Schichten können auch durch Auftragen der pastösen Masse auf ein Substrat und Abziehen der erzeugten Schicht nach ihrer Verfestigung gebildet werden. Voraussetzung ist dabei jeweils, daß das Produkt eine ausreichende Flexibilität besitzt. Die Beschichtung kann mit üblichen Pastenauftragsverfahren durchgeführt werden. Beispielhaft sei hier das Aufstreichen,

Aufrakeln, Aufspritzen, Spincoating und dergleichen genannt. Auch Drucktechniken sind möglich.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine Härtung kann natürlich auch thermisch oder chemisch (beispielsweise durch Eintauchen der erzeugten Schicht in ein entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere Akkumulatoren und andere Batterien oder elektrochrome Bauelemente, die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese umfassen.

Figur 1 zeigt die Abfolge einer solchen Anordnung. Die Bezugsziffern bedeuten: Ableitelektrode 1, Zwischentape 2, Elektrode 3, Elektrolyt 4, Elektrode 5, Zwischentape 6 und Ableitelektrode 7. Näheres hierzu ist im nachfolgenden Text erläutert.

Für die Herstellung von Schichtverbänden können die einzelnen pastösen Massen Lage für Lage aufeinander mittels Pastenauftragsverfahren aufgebracht werden. Dabei kann entweder jede einzelne Lage für sich vernetzt oder von Lösungsmittel befreit oder auf sonstige Weise in die Schichtform gebracht werden; es kann aber auch eine Verfestigung der einzelnen Matrices durch Vernetzung oder Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels oder dergleichen nach Beendigung des Auftrags aller benötigten Schichten vorgenommen werden. Letzteres ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn die einzelnen elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem Druckverfahren aufgetragen werden, das analog zu einem Vielfarbendruck erfolgt. Als Beispiel hierfür sei die Flexodruck-Technik erwähnt, mit deren Hilfe kontinuierlich mehrere Meter/Sekunde eines Substrats mit den erforderlichen elektrochemisch aktivierbaren Schichten bedruckt werden können.

Alternativ kann jede Schicht oder Folie einzeln in ihren endverfestigten Zustand überführt werden. Handelt es sich um selbsttragende Folien, so können die entsprechenden Bestandteile des zu bildenden Bauelementes anschließend durch Laminierung miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle

Laminieretechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite Schicht durch Anpreßwalzen mit einer Trägerschicht verbunden wird, Kalandersbeschichten mit zwei oder drei Walzspalten, worin neben der pastösen Masse die Trägerbahn mit einläuft, oder Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden Techniken ohne weiteres auffinden, die sich durch die Wahl der Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder anbieten.

Ein Preßvorgang während des Verbindens (Laminierens) der einzelnen Schichten kann häufig erwünscht sein, nicht nur zum besseren Verbinden (und damit dem Erzielen einer besseren Leitfähigkeit) der einzelnen Schichten, sondern beispielsweise auch, um möglicherweise vorhandene Kavitäten in den einzelnen Schichten zu beseitigen, die beispielsweise wie voranstehend beschrieben durch Auswaschen von Plastifizierer oder dergleichen erzeugt worden sind. Hierfür sind gängige Techniken anwendbar. Vorteilhaft kann eine Kaltverpressung (bei Temperaturen unter 60°C) erfolgen, sofern die eingesetzten Materialien dies erlauben. Ein besonders guter Kontakt der einzelnen Schichten untereinander wird dadurch gewährleistet.

Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu verstehen.

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d. h. mit einzelnen, elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa 100 µm. Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Festsubstanzen für die jeweiligen Elektroden bzw. Elektrolytschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert, d.h. die Schichten 3, 4 und 5 der Figur 1.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisierung langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für

wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei 1 mA/cm². Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von 10⁻⁴ S/cm besitzt, so ist es besonders vorteilhaft, wenn die Elektrolytschicht etwa 100 µm dick ist. Eine Stromdichte von 1 mA/cm² ruft dann nämlich einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbaren 0,1 V hervor. Wenn die Leitfähigkeit des Elektrolyten dagegen beispielsweise 10⁻⁵ S/cm beträgt, kann die Dicke der Elektrolytschicht auf etwa 10 µm gesenkt werden. Es ist daher empfehlenswert, die Schichtdicke d im Verhältnis zur Leitfähigkeit σ_{ION} und einem ionischen Widerstand (Ω) und in Bezug auf die Fläche A so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 \Omega < d/(\sigma_{\text{ION}} \cdot A).$$

Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit Ableitelektroden (Schichten 1 und 7 der Figur 1) versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffschicht ("Zwischentape", Schichten 2 und 6 der Figur 1) eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse der vorliegenden Erfindung hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffschicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffschicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll. Wenn sie zwischen negativer Elektrode und Ableitelektrode angeordnet werden soll, sind als Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Mangan, Niob, Tantal, Kobalt oder Kohlenstoff zu nennen. Für die Konzentration und den Aufbau der pastösen Massen, aus denen diese Schichten gebildet werden, gilt das voranstehend für die Elektroden und Elektrolyte Gesagte selbstverständlich ebenfalls. Eine Ausgestaltung mit Ableitelektroden und Zwischentapes (siehe auch Figur 1) besitzt, wenn sie z.B. in der erwähnten

Lithiumtechnologie hergestellt ist, Lade- und Entladekurven, wie sie in **Figur 3** dargestellt sind.

Die elektrochemischen Bauelemente der vorliegenden Erfindung können
5 beispielsweise in einem kunststoffbasierten Gehäuse versiegelt werden. Gegenüber Metallgehäusen wird hier das Gewicht vorteilhaft verringert; Vorteile ergeben sich weiterhin für die Energiedichte.

Der elektrochemische Schichtverbund (das elektrochemische Bauelement) kann auch
10 zwischen zwei oder mehr Folien aus einem mit Wachs oder Paraffin beschichteten Kunststoff eingebettet werden. Diese Materialien wirken als Versiegelung und können zusätzlich aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften mechanischen Druck auf den Schichtverbund ausüben, wodurch in vorteilhafter Weise eine Kontaktverbesserung im Schichtverbund durch Preßwirkung erzielt wird.

15 Während das elektrochemische Bauelement wie vorstehend oder auf andere Weise versiegelt wird, kann man das Innere mit einem vorgegebenen Wasser-/Sauerstoff-Partialdruck beaufschlagen, der eine hohe elektrochemische Stabilität bewirkt. Dies läßt sich beispielsweise durch das Versiegeln des
20 elektrochemischen Elementes in einer solchen Umgebung mit entsprechend eingestellten und gewählten Parametern bewirken.

Wenn, was bei manchen Ausgestaltungen der Fall sein kann, im Verlauf des
25 Fertigungsprozesses Feuchtigkeit in den Folienverbund gelangt ist, die langfristig unerwünschte Folgen hat, so kann der Verbund vor dem Versiegeln in einem Gehäuse oder dgl. unter Vakuum gebracht und dabei ggf. einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, um die Feuchtigkeit wieder auszutreiben.

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird ein dreischichtiges System für
30 einen wiederaufladbaren Akkumulator wie voranstehend beschrieben gewählt, wobei den Schichten ein Zusatz beigegeben wird, der sich beim Laden zersetzt. Die Zersetzungsprodukte bilden an den Grenzflächen mit dort vorhandenen elektrochemisch aktivierbaren Bestandteilen (B) oder (C) neue Verbindungen, wobei dann, wenn diese Zersetzungsprodukte Ionenleiter sind, tatsächlich ein 5-schichtiges
35 System entsteht. Ein Beispiel hierfür ist der Zusatz von Ether, der an den Grenzflächen eines Akkumulators in Lithiumtechnologie Lithium-Organyle ausbildet. Auch polymere Bestandteile der Matrix, Plastifizierer, Viskositätsverbesserer und/oder beim

Verarbeiten eingedrungenes Restwasser können in entsprechende Ausgestaltungen derart zersetzt oder teilzersetzt werden.

In einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird als Elektrolytschicht eine Schicht gewählt, die aus zwei miteinander laminierten Folien unterschiedlicher Zusammensetzung besteht, die jeweils an die Elektrode angepaßt sind, mit der sie Kontakt haben. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Stabilität der Phasengrenzen zwischen positiver Elektrode und Elektrolyt 1 sowie negativer Elektrode und Elektrolyt 2 aus. Als konkretes Beispiel für diese Ausgestaltung sei die Verwendung von Lithiumjodid als Elektrolytmaterial der ersten Schicht und $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ als Elektrolytmaterial der zweiten Schicht aus.

Als Beispiel für eine galvanische Zelle mit elektrochromen Eigenschaften sei eine Schichtenfolge genannt, die aus der folgenden Sequenz besteht:

Leiter 1/Y/MeX-Alkoholat/ WO_3 /Leiter 2.

In dieser Sequenz kann das Metall Me z.B. unter Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium ausgewählt werden, dessen Anion X z.B. unter den Halogeniden Chlorid, Bromid und Jodid. Der Leiter 1 kann z.B. ausgewählt sein unter Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zink-Aluminium-Oxid ($\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$) und Silber. Der Leiter 2 kann z.B. ausgewählt sein unter Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Zink-Aluminium-Oxid ($\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$).

Die erfindungsgemäßen Schichtfolgen der elektrochemischen Bauelemente können in beliebiger Form angeordnet werden. Beispielsweise können die flexiblen Schichtverbände aufgerollt werden, wodurch eine besonders vorteilhafte Geometrie für kompakte Akkumulatoren erzielt wird. Bei kleinem Bauvolumen des Akkumulators ist hier eine sehr große batterieaktive Fläche vorhanden. **Figur 2** zeigt eine solche Ausgestaltung, wobei die Bezugszeichen 1 bis 7 die für Figur 1 genannten Bedeutungen besitzen und Bezugszeichen 8 eine Isolatorschicht bezeichnet.

Nicht-selbsttragende Schichtverbände können auch auf festen Untergründen wie Wänden zur integrierten Energiespeicherung aufgetragen werden (selbsttragende Folienverbände können natürlich ebenfalls aufgebracht bzw. aufgeklebt werden). Hier können große Flächen ausgenutzt werden; ein eigener Raumbedarf für die Akkumulatoren ist nicht gegeben. Ein spezielles Beispiel für eine derartige Ausgestaltung ist die Integration von Schichtverbänden für Akkumulatoren in Substrate für Solarzellen. Hierdurch können autarke Energieversorgungseinheiten geschaffen

werden. Schichtsequenzen für Akkumulatoren können auch auf feste oder flexible Substrate aufgebracht werden, um in elektronischen Aufbauten der integrierten Energiespeicherung zu dienen.

5 Nachstehend sollen konkrete Beispiele die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

10 Für die Herstellung einer positiven Elektrode werden 0,8 g PVC mit 1,2 g Dibutylphthalat und 8 g Aceton zusammengegeben. 3 bis 6 g LiMn_2O_4 und 0,5 bis 0,75 g C werden in Form feiner Pulver zugesetzt, worauf die Bestandteile durch starkes Rühren innig vermischt werden. Anschließend wird die erhaltene pastöse Masse auf ein Substrat ausgestrichen und getrocknet.

15 Beispiel 2

20 Eine Elektrolytschicht wird hergestellt, indem 0,8 bis 1 g PVDF-HFP, 1,2 bis 1,5 g Dibutylphthalat und 14 g Aceton innig vermischt werden. 2,5 bis 4 g LiAlSiO_4 und 0,35 bis 0,5 g LiI werden in fein pulverisierter Form zugegeben, worauf durch kräftiges Rühren eine innige Mischung erreicht wird. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

25 Zur Herstellung einer negativen Elektrode wird 1 g Polystyrol mit 1,5 bis 1,8 g Dioctylphthalat und 15 g Aceton zusammengegeben. Nach einiger Zeit werden 5 g Graphit zugesetzt, und das Gemisch wird zum Erzeugen einer innigen Mischung für einige Zeit kräftig gerührt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

30 Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von 1,2 g Dibutylphthalat 0,3 g Ethylencarbonat eingesetzt wurden. Man kann dieses Beispiel mit einer Menge von bis zu 0,6 g Ethylencarbonat ausführen.

35

Beispiel 5

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von Dibutylphthalat 0,25 bis 0,4 g Ethylencarbonat und 0,05 bis 0,2 g Lil eingesetzt wurden.

5

Beispiel 6

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von Dioctylphthalat 0,5 g Ethylencarbonat eingesetzt wurden.

10

Beispiel 7

Für die Herstellung einer Anode werden 1,5 g PVDF-HFP mit 0,6 g Ethylencarbonat und 40 g Aceton zusammengegeben. 6 g Graphit werden in feinpulvriger Form zugegeben, worauf die Bestandteile durch starkes Rühren innig vermischt werden. Anschließend wird die erhaltene pastöse Masse auf ein Substrat ausgestrichen und getrocknet. Aceton und Ethylencarbonat können anschließend nach gängigen Verfahren oder z.B. bei vorzugsweise 60 bis 90°C in einem Vakuumtrockenschrank (ca. 10^{-2} mbar) entfernt werden.

15

20

Beispiel 8

Beispiel 7 wurde wiederholt, wobei zusätzlich jedoch bis zu 2,8 g Acetylenblack der Mischung zugesetzt wurden.

25

Beispiel 9

Eine Elektrolytschicht wird hergestellt, indem 12 g PVDF-HFP, 3,6 g Ethylencarbonat und 90 g Aceton innig vermischt werden. 36 g LiAlSiO_4 (Spodumen) werden in fein pulverisierter Form zugegeben, worauf durch kräftiges Rühren eine innige Mischung erreicht wird. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

30

Beispiel 10

Zur Herstellung einer Kathode werden 2 g PVDF-HFP mit 0,8 g Ethylencarbonat und 40 g Aceton zusammengegeben. Nach einiger Zeit werden 8 g LiCoO_2 und
5 1,2 g Acetylenblack zugesetzt, und das Gemisch wird zum Erzeugen einer innigen Mischung für einige Zeit kräftig gerührt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Beispiel 11 - 13

10 Die Folienmaterialien der voranstehenden Beispiele 1 bis 3 können auch unter Weglassen von Lösungsmittel und Weichmacher hergestellt werden, wobei das Vermischen der Bestandteile bei geeigneten Temperaturen erfolgt. Die in der Wärme pastöse Masse wird dann mit Hilfe gängiger Heißauszieh- oder Preßverfahren in die Form einer Folie gebracht.

15

* * *

Ansprüche:

1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus
 - 5 (1.) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und
 - (2.) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz,
wobei entweder
 - 10 i) die Masse aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, (B) ohne Zuhilfenahme eines Lösungs- oder Quellmittels für das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere in die Matrix (A) eingearbeitet wurde
 - 15 und/oder
 - ii) die Masse aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, herstellbar ist, indem (B) in eine Matrix (A) eingearbeitet wurde, die weiterhin einen Plastifizierer für das organische Polymer enthält, und dieser Plastifizierer
20 anschließend durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt wurde,
und/oder
 - iii) die Mischung zusätzlich
 - (3.) einen festen, von (B) verschiedenen Ionen-, Elektronen und/oder gemischten Leiter enthält, der zumindest an den Korngrenzen zwischen
25 (A) und (B) als dünne Schicht vorhanden ist.
2. Pastöse Masse nach Anspruch 1(a) oder 1(c), dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) zusätzlich einen Plastifizierer enthält.
3. Pastöse Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionenleiter (C) im Plastifizierer für die Matrix (A) löslich ist.
- 30 4. Pastöse Masse nach Anspruch 1(b) oder 1(c), dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) weiterhin ein Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthält.
5. Pastöse Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Leiter (C) in dem Lösungs- oder Quellmittel löslich ist.

6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Leiter (C) ausgewählt ist unter solchen Verbindungen, die hygroskopisch sind und die angezogene Feuchtigkeit als Kristallwasser binden können, oder ausgewählt ist unter einem oder mehreren hydrolyseunempfindlichen Lithiumsalz(en).
7. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) ein vernetzbares, flüssiges oder weiches Harz ist oder ein solches enthält.
8. Pastöse Masse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ausgewählt ist unter vernetzbaren Additionspolymeren und Kondensationsharzen, insbesondere Aminoplasten, Phenoplasten, Epoxidharzen, Polyestern, Polycarbamaten und Methylnmethacrylat-Reaktionsharzen.
9. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymere der Matrix (A) ausgewählt ist unter natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren sowie Mischungen hiervon, insbesondere natürlichen und synthetischen Polysacchariden, Proteinen, Harzen, Wachsen und halogenierten und nichthalogenierten Kautschuken, Thermoplasten und Thermoelastomeren.
10. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mindestens ein in einem Lösungsmittel bzw. Quellmittel mindestens teilweise gelöstes bzw. gequollenes organisches Polymer enthält oder daraus besteht und das organische Polymer ausgewählt ist unter synthetischen Polymeren und natürlichen Polymeren sowie Mischungen hiervon.
11. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material (B) ausgewählt ist unter Substanzen, die sich als positives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als negatives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als Festkörperelektrolyte eignen oder Substanzen, die sich als elektrochrom aktive Elektrodenmaterialien eignen oder Substanzen, die sich als ionische oder elektronische Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren solchen Substanzen oder Materialien eignen.

12. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin (B) ein Elektrodenmaterial ist und die Masse zusätzlich (D) Ruß und/oder Graphit, bevorzugt in einem Gewichtsanteil von 20-80% bezogen auf auf die Festsubstanz (B), enthält.
- 5 13. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin (B) ein Elektrodenmaterial ist und die Masse zusätzlich (D) ein Alkali- oder Erdalkalisalz enthält.
14. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin (B) ein Metallpulver in Kombination mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz ist.
- 10 15. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin (B) ein nicht mit Lithium reagierendes Metall ist und weiterhin (D) ein Lithiumsalz enthält.

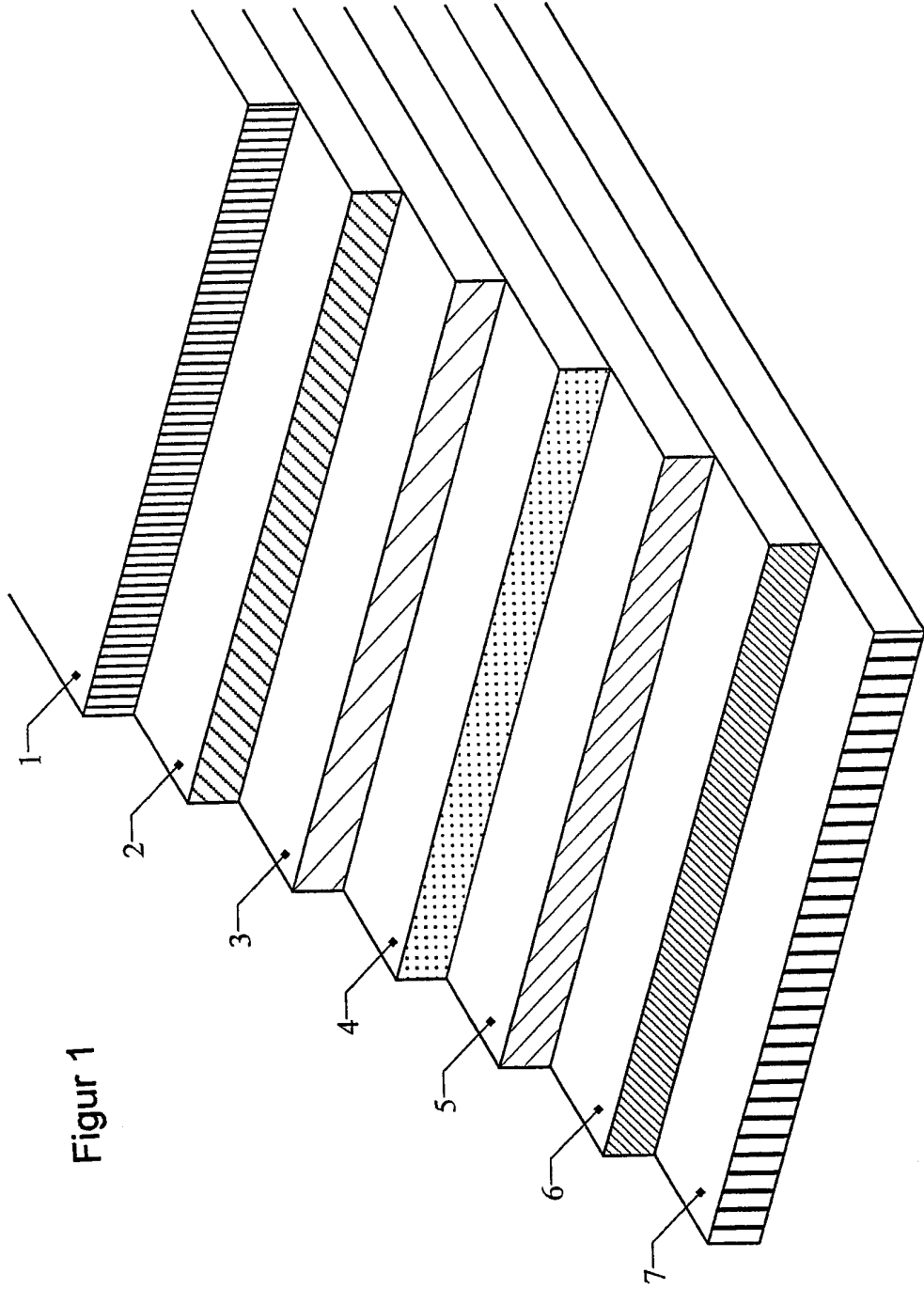
16. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine heterogene Mischung aus
- (1.) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert und
- 5 (2.) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz, wie in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert,
- wobei entweder
- i) die Mischung aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und,
- 10 sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, (B) ohne Zuhilfenahme eines Lösungs- oder Quellmittels für das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere in die Matrix (A) eingearbeitet wurde
- und/oder
- 15 ii) die Mischung aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, herstellbar ist, indem (B) in eine Matrix (A) eingearbeitet wurde, die weiterhin einen Plastifizierer für das organische Polymer enthält, und dieser Plastifizierer anschließend durch ein geeignetes Lösungsmittel
- 20 entfernt wurde,
- und/oder
- iii) die Mischung zusätzlich
- (3.) einen festen, von (B) verschiedenen Ionen-, Elektronen- und/oder gemischten Leiter enthält, der zumindest an den Korngrenzen zwischen
- 25 (A) und (B) als dünne Schicht vorhanden ist und der wie in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist.
17. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine flexible Schicht ist.
18. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach einem der
- 30 Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material ein Festelektrolyt ist und die Schicht eine Dicke (d) aufweist, die der folgenden Gleichung gehorcht: $200 \Omega < d/(\sigma_{\text{ion}} * A)$.

19. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
- (1.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18, worin das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material (B) unter solchen Substanzen ausgewählt ist, die als Materialien für positive Elektroden geeignet sind,
 - (2.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18, worin das elektrochemisch aktivierbare, anorganische Material (B) ausgewählt ist unter Substanzen mit Festkörperelektrolyt-Eigenschaften, und
 - (3.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18, worin das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material (B) unter solchen Substanzen ausgewählt ist, die als Materialien für negative Elektroden geeignet sind.
20. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.
21. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zwischen der als untere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial und/oder zwischen der als obere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine dünne Kunststoffschicht vorhanden ist, die leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus diesen Elementen enthält, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren.
22. Wiederaufladbare, elektrochemische Zelle in Dickschichttechnologie, umfassend einen Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach einem der Ansprüche 19 bis 21.
23. Wiederaufladbare, elektrochemische Zelle nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtverbund aus eng aufgerollten Schichten besteht.

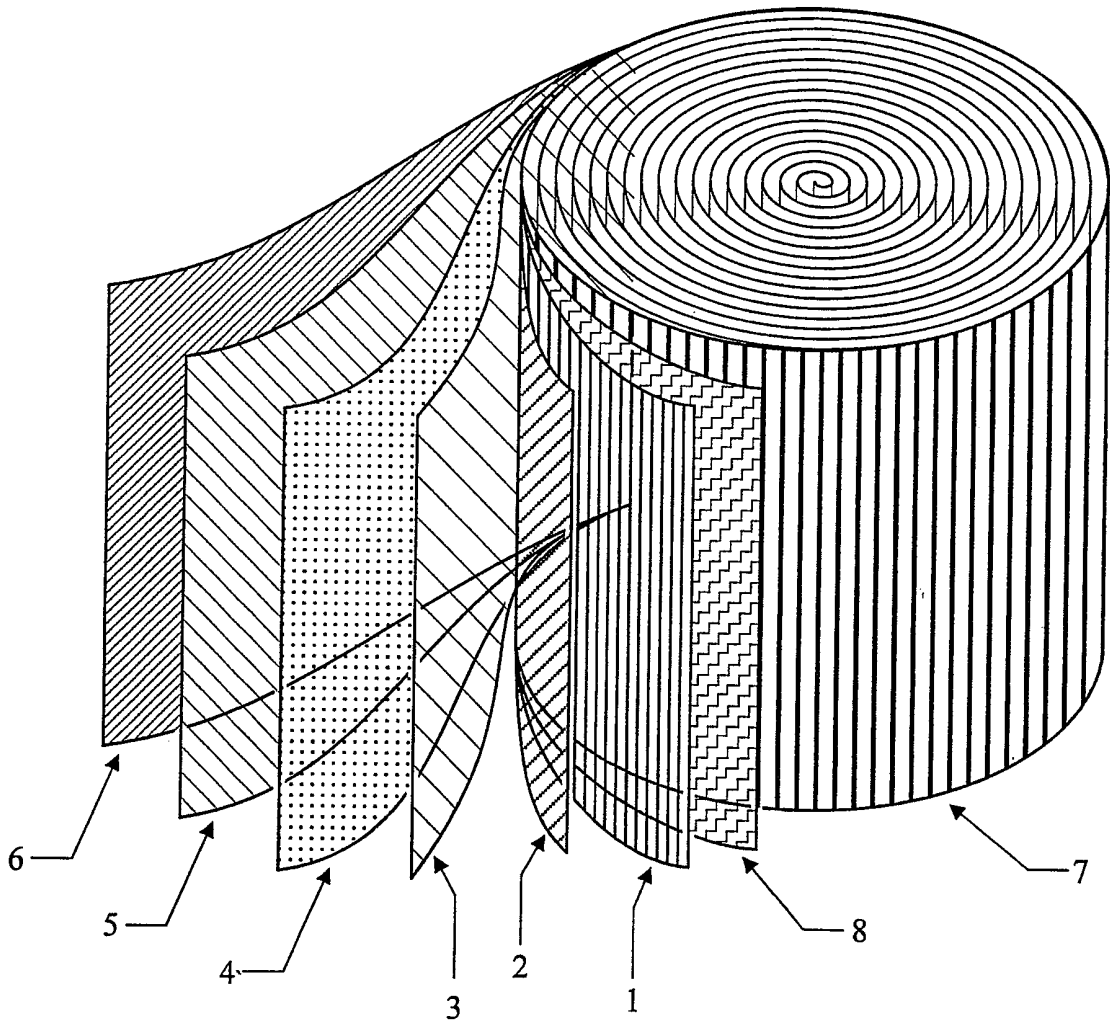
24. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das Polymere, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere und dem elektrochemisch aktivierbaren Material (B), sofern es sich dabei nicht um ein Elektrodenmaterial handelt, zusammengegeben und innig vermischt wird.
25. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein vernetzbares Präpolymerisat mit einem elektrochemisch aktivierbaren Material (B) zusammengegeben und innig vermischt wird.
26. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Plastifiziermittel und einem elektrochemisch aktivierbaren Material (B) zusammengegeben und innig vermischt werden, anschließend ein Lösungsmittel zugegeben wird, in dem sich hauptsächlich der Plastifizierer löst, und schließlich der in dem Lösungsmittel gelöste Plastifizierer aus der Masse herausgewaschen und die Masse ggf. vom Lösungsmittel befreit wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene pastöse Masse einer Ultraschallbehandlung unterzogen wird.
28. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse Masse eine solche eingesetzt wird, deren Matrix (A) aus einem vernetzbaren Polymeren oder Präpolymeren besteht und die aus dieser pastösen Masse erzeugte Schicht anschließend einer Vernetzung der Polymerkomponente unterzogen wird, die photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder durch Wärme oder durch Eintauchen der Schicht in ein chemisches Vernetzungsmittel bewirkt wird.
29. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 28, worin die Matrix (A) aus einem Herz besteht und die gebildete Schicht mit Hilfe von UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet wird.

30. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen pastösen Massen nacheinander mit Hilfe eines Pastenauftragsverfahrens, besonders bevorzugt mit Hilfe eines Druckverfahrens, auf einem Substrat aufgebracht werden und die Schichten anschließend in ihren endverfestigten Zustand gebracht werden.

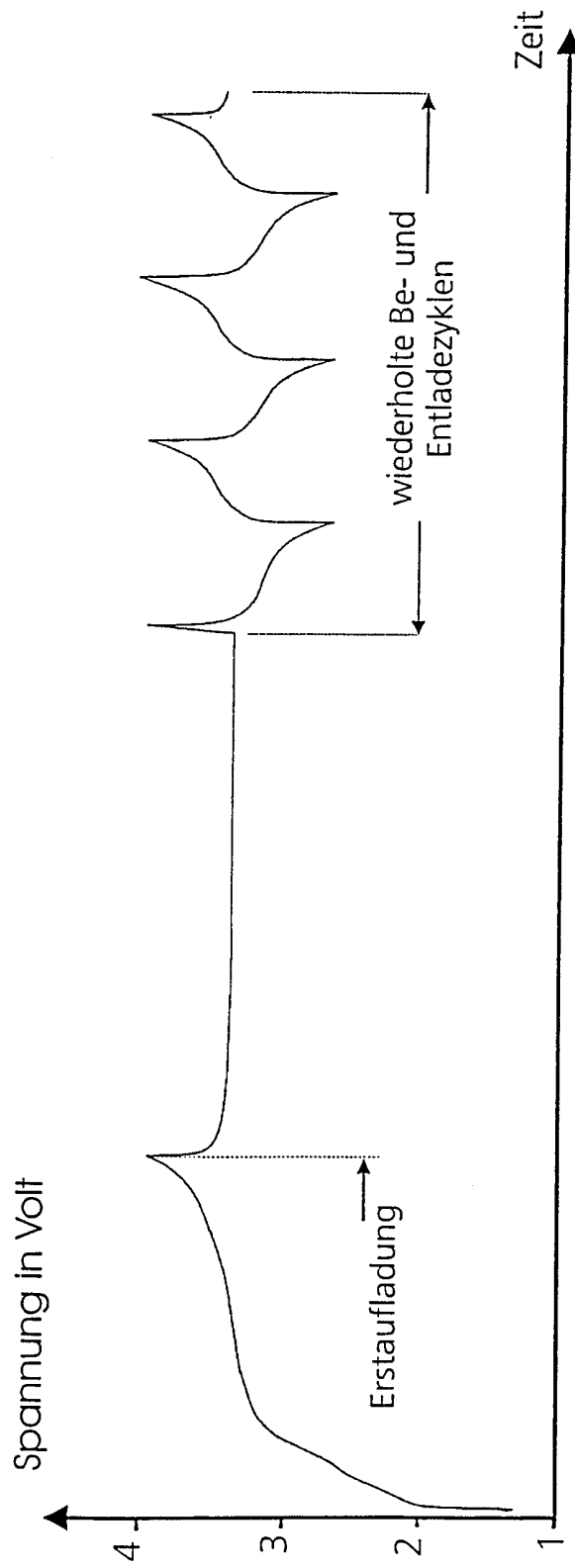
* * *



Figur 1

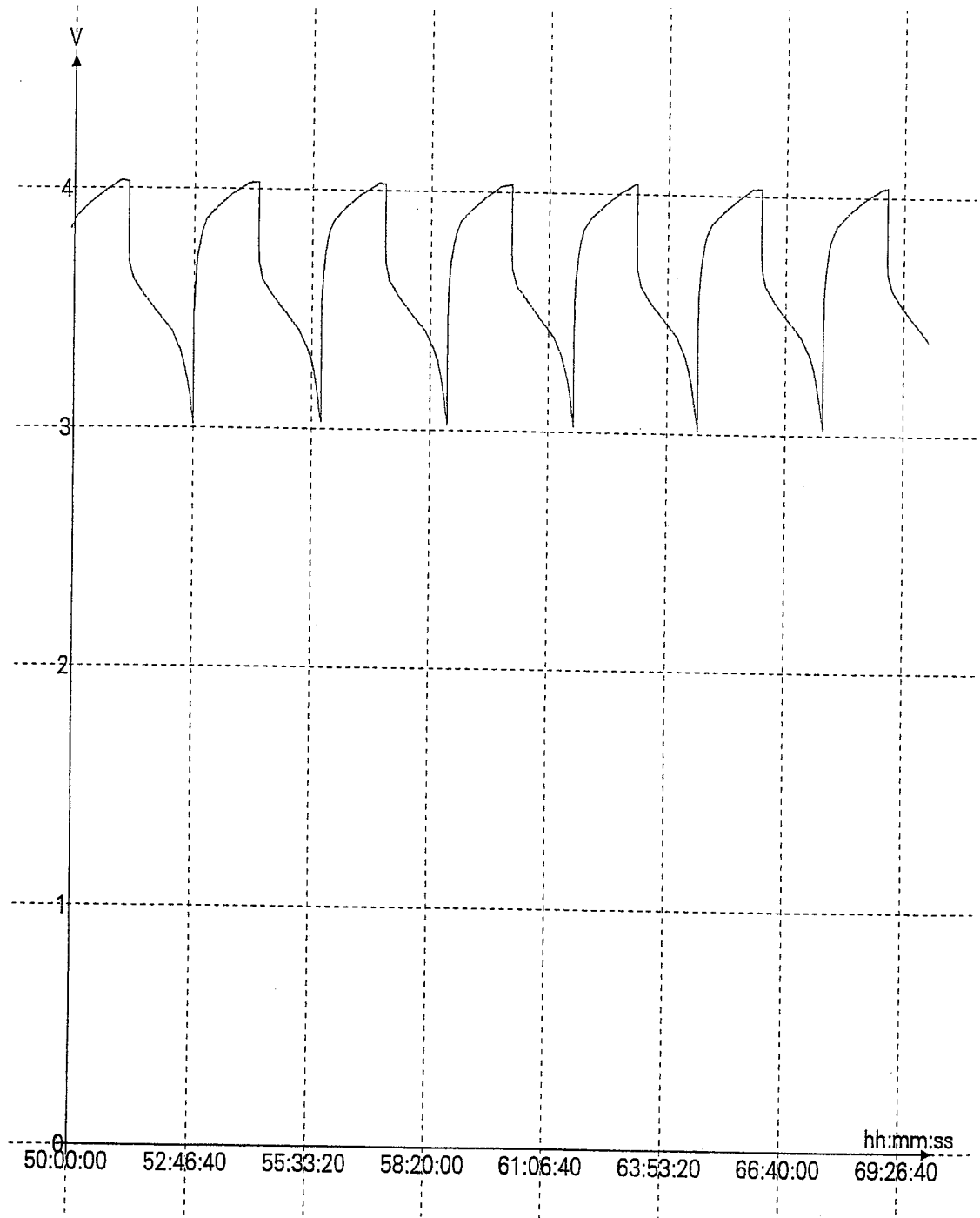


Figur 2

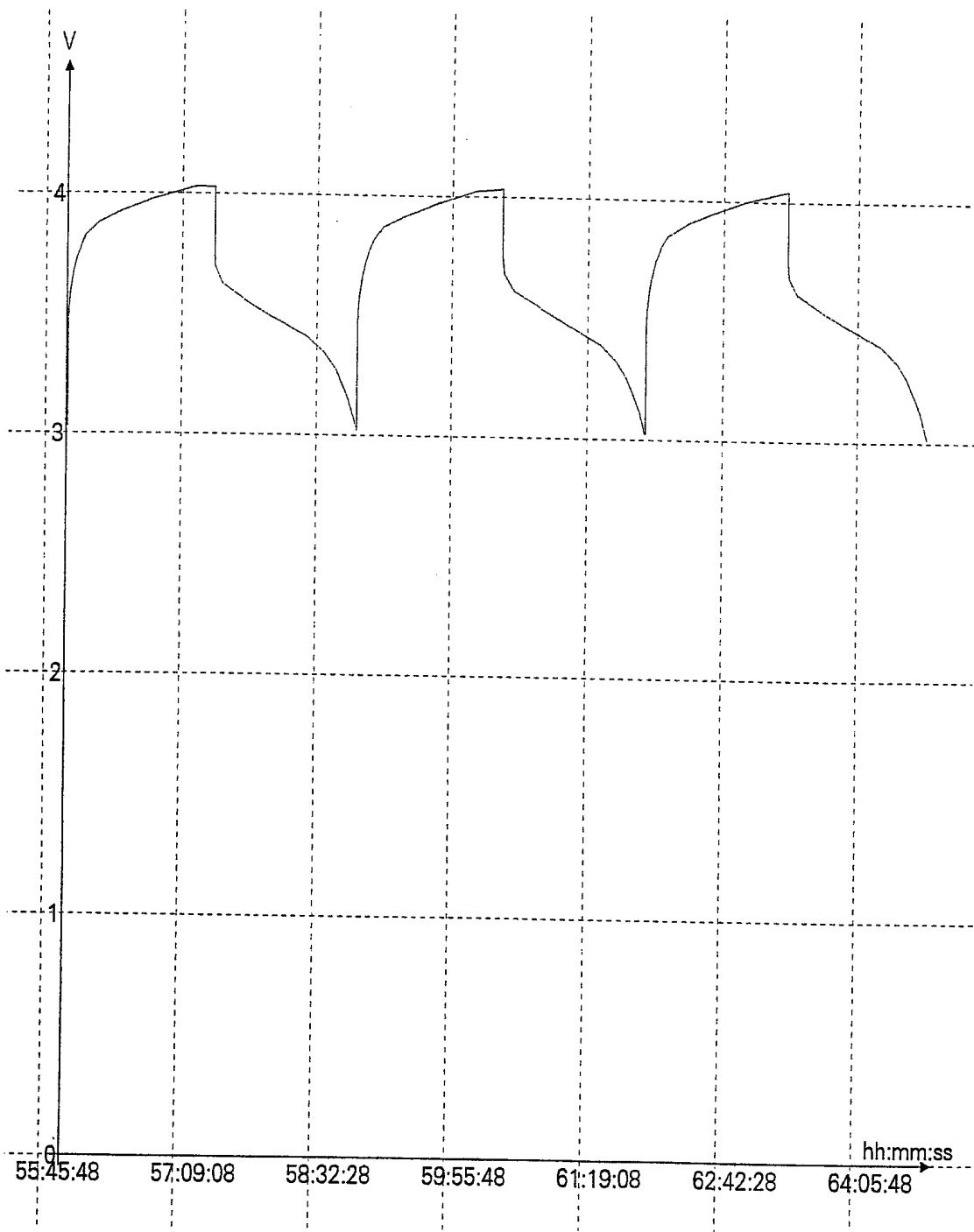


Figur 3

4/5



Figur 4a



Figur 4b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M10/40 H01M4/62 H01M4/04

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)

IPC 7 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 98 26468 A (MITCHELL PORTER H ;BARKER JEREMY (US); GAO FENG (US); SWOYER JEFFR) 18 June 1998 (1998-06-18)</p> <p>page 3, line 5 - line 10 page 4, line 5 - line 10 page 5, line 14 -page 6, line 25 page 7, line 18 -page 9, line 7 page 9, line 21 -page 10, line 27 example 3</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1-11,14, 16,19, 22,24, 26-30</p>

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

25 January 2000

Date of mailing of the international search report

02/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 95 16285 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;CHALONER GILL BENJAMIN (US); GOLOVIN MILTO) 15 June 1995 (1995-06-15)</p> <p>page 7, line 29 -page 8, line 5 page 6, line 17 - line 27 page 17, line 16 - line 28 page 18, line 5 - line 10 page 24, line 21 -page 27, line 9 claims 1,4,12</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,4,5, 7-9,11, 16,19, 22,24, 28,29</p>
X	<p>WO 96 38868 A (MOTOROLA INC) 5 December 1996 (1996-12-05)</p> <p>page 3, line 28 -page 4, line 29 examples 2,3</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,4, 7-9,11, 16,19, 22,24,30</p>
A	<p>EP 0 379 372 A (MHB JOINT VENTURE) 25 July 1990 (1990-07-25)</p> <p>page 3, line 2 - line 17 page 3, line 53 -page 4, line 31 page 4, line 40 - line 51 page 5, line 41 - line 51 claim 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,7-9, 11,16, 19,22, 24,28</p>
A	<p>US 5 456 000 A (TARASCON JEAN-MARIE ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) cited in the application</p> <p>column 3, line 12 - line 35 column 3, line 48 - line 67 examples 7-10</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,4, 7-9,11, 12,16, 19,20, 22,24, 26,30</p>
A	<p>EP 0 557 250 A (ENEA ENTE NUOVE TEC) 25 August 1993 (1993-08-25) column 2, line 36 - line 48 column 2, line 30 - line 49</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1,4-10, 16,19</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9826468 A	18-06-1998	US 5728489 A	17-03-1998
		AU 5363298 A	03-07-1998
WO 9516285 A	15-06-1995	US 5418089 A	23-05-1995
		AU 1262895 A	27-06-1995
WO 9638868 A	05-12-1996	US 5620811 A	15-04-1997
EP 0379372 A	25-07-1990	US 4990413 A	05-02-1991
		DE 69003692 D	11-11-1993
		DE 69003692 T	11-05-1994
		ES 2047838 T	01-03-1994
		HK 1008402 A	07-05-1999
		JP 2236906 A	19-09-1990
US 5456000 A	10-10-1995	US 5460904 A	24-10-1995
		US 5418091 A	23-05-1995
		US 5296318 A	22-03-1994
		CA 2177361 A	08-06-1995
		DE 737369 T	13-02-1997
		EP 0737369 A	16-10-1996
		IL 111559 A	05-04-1998
		JP 2967127 B	25-10-1999
		JP 9500485 T	14-01-1997
		WO 9515589 A	08-06-1995
		US 5478668 A	26-12-1995
		US 5540741 A	30-07-1996
		US 5470357 A	28-11-1995
		US 5587253 A	24-12-1996
		US 5571634 A	05-11-1996
		CA 2168433 A	02-03-1995
		DE 714561 T	24-10-1996
		EP 0714561 A	05-06-1996
		JP 8509100 T	24-09-1996
		WO 9506332 A	02-03-1995
		US 5429891 A	04-07-1995
		US 5607485 A	04-03-1997
CA 2157012 A	15-09-1994		
EP 0699348 A	06-03-1996		
JP 2853096 B	03-02-1999		
JP 8507407 T	06-08-1996		
WO 9420996 A	15-09-1995		
EP 0557250 A	25-08-1993	IT 1254709 B	09-10-1995
		CA 2087454 A	18-07-1993
		US 5576115 A	19-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06313

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01M10/40 H01M4/62 H01M4/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 26468 A (MITCHELL PORTER H ;BARKER JEREMY (US); GAO FENG (US); SWOYER JEFFR) 18. Juni 1998 (1998-06-18) Seite 3, Zeile 5 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 10 Seite 5, Zeile 14 -Seite 6, Zeile 25 Seite 7, Zeile 18 -Seite 9, Zeile 7 Seite 9, Zeile 21 -Seite 10, Zeile 27 Beispiel 3 --- -/--	1-11, 14, 16, 19, 22, 24, 26-30

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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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

25. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06313

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 95 16285 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;CHALONER GILL BENJAMIN (US); GOLOVIN MILTO) 15. Juni 1995 (1995-06-15)</p> <p>Seite 7, Zeile 29 -Seite 8, Zeile 5 Seite 6, Zeile 17 - Zeile 27 Seite 17, Zeile 16 - Zeile 28 Seite 18, Zeile 5 - Zeile 10 Seite 24, Zeile 21 -Seite 27, Zeile 9 Ansprüche 1,4,12</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,4,5, 7-9,11, 16,19, 22,24, 28,29</p>
X	<p>WO 96 38868 A (MOTOROLA INC) 5. Dezember 1996 (1996-12-05)</p> <p>Seite 3, Zeile 28 -Seite 4, Zeile 29 Beispiele 2,3</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,4, 7-9,11, 16,19, 22,24,30</p>
A	<p>EP 0 379 372 A (MHB JOINT VENTURE) 25. Juli 1990 (1990-07-25)</p> <p>Seite 3, Zeile 2 - Zeile 17 Seite 3, Zeile 53 -Seite 4, Zeile 31 Seite 4, Zeile 40 - Zeile 51 Seite 5, Zeile 41 - Zeile 51 Anspruch 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,7-9, 11,16, 19,22, 24,28</p>
A	<p>US 5 456 000 A (TARASCON JEAN-MARIE ET AL) 10. Oktober 1995 (1995-10-10) in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 35 Spalte 3, Zeile 48 - Zeile 67 Beispiele 7-10</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,4, 7-9,11, 12,16, 19,20, 22,24, 26,30</p>
A	<p>EP 0 557 250 A (ENEA ENTE NUOVE TEC) 25. August 1993 (1993-08-25) Spalte 2, Zeile 36 - Zeile 48 Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 49</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1,4-10, 16,19</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06313

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9826468 A	18-06-1998	US 5728489 A	17-03-1998
		AU 5363298 A	03-07-1998
WO 9516285 A	15-06-1995	US 5418089 A	23-05-1995
		AU 1262895 A	27-06-1995
WO 9638868 A	05-12-1996	US 5620811 A	15-04-1997
EP 0379372 A	25-07-1990	US 4990413 A	05-02-1991
		DE 69003692 D	11-11-1993
		DE 69003692 T	11-05-1994
		ES 2047838 T	01-03-1994
		HK 1008402 A	07-05-1999
		JP 2236906 A	19-09-1990
US 5456000 A	10-10-1995	US 5460904 A	24-10-1995
		US 5418091 A	23-05-1995
		US 5296318 A	22-03-1994
		CA 2177361 A	08-06-1995
		DE 737369 T	13-02-1997
		EP 0737369 A	16-10-1996
		IL 111559 A	05-04-1998
		JP 2967127 B	25-10-1999
		JP 9500485 T	14-01-1997
		WO 9515589 A	08-06-1995
		US 5478668 A	26-12-1995
		US 5540741 A	30-07-1996
		US 5470357 A	28-11-1995
		US 5587253 A	24-12-1996
		US 5571634 A	05-11-1996
		CA 2168433 A	02-03-1995
		DE 714561 T	24-10-1996
		EP 0714561 A	05-06-1996
		JP 8509100 T	24-09-1996
		WO 9506332 A	02-03-1995
		US 5429891 A	04-07-1995
		US 5607485 A	04-03-1997
CA 2157012 A	15-09-1994		
EP 0699348 A	06-03-1996		
JP 2853096 B	03-02-1999		
JP 8507407 T	06-08-1996		
WO 9420996 A	15-09-1995		
EP 0557250 A	25-08-1993	IT 1254709 B	09-10-1995
		CA 2087454 A	18-07-1993
		US 5576115 A	19-11-1996