

(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
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018538 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**, B29D 27/02, H01M 2/16, 4/04, 4/88
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009119
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. August 2003 (18.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 37 870.3 19. August 2002 (19.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **GAIA AKKUMULATORENWERKE GMBH** [DE/DE]; Montaniastrasse 17, 99734 Nordhausen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NAARMANN, Herbert** [DE/DE]; Frankenthalerstrasse 12, 67227 Frankenthal (DE). **KRUGER, Franz, Josef** [DE/DE]; Rossertblick 27, 65817 Eppstein (DE). **THEUERKAUF, Stefan** [DE/DE]; W.-Nebelung-Strasse 29, 99734 Nordhausen (DE).
- (74) Anwälte: **LESON, Thomas, Johannes, Alois** usw.; TBK-Patent, Bavariaring 4-6, 80336 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** BATTERY ELECTRODES WITH ENLARGED SURFACES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung:** BATTERIEELEKTRODEN MIT VERGRÖßERTER OBERFLÄCHE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** A method for the production of battery electrodes and battery electrodes produced by said method are disclosed. Said method comprises the production of compositions for the electrode masses for cathode and anode mass and optionally a separator mass and the extrusion of the electrode masses to form the anode or cathode from the electrode masses. The above is characterised in that the electrode mass comprises isocyanate and an aqueous dispersion of a polymer binder, which react together to form porous structures. Said method provides extremely elastic and yet mechanically stable battery electrodes which can be applied in lithium secondary batteries.

(57) **Zusammenfassung:** Erfindungsgemäß werden ein Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden und mit diesem Verfahren hergestellte Batterieelektroden zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren das Herstellen von Zusammensetzungen der Elektrodenmassen für Kathoden- bzw. Anodenmasse und gegebenenfalls einer Separatormasse und das Extrudieren der Elektrodenmasse zum Ausbilden der Anode oder Kathode aus der Elektrodenmasse umfasst, und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Elektrodenmasse Isocyanat und eine wässrige Dispersion eines Polymerbinders umfasst, die unter Ausbildung poriger Strukturen miteinander reagieren. Durch das erfindungsgemäße Verfahren entstehen äußerst elastische und zugleich mechanisch stabile Batterieelektroden, die in Lithium-Sekundärbatterien eingesetzt werden können.



WO 2004/018538 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden und mit diesem Verfahren hergestellte Batterieelektroden.

Als Batterien werden Vorrichtungen bezeichnet, die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A3, 343-395, 1985 Verlag VCH, Weinheim).

Wesentliche Bauelemente derartiger Vorrichtungen sind die Elektroden, die eine möglichst große Oberfläche aufweisen sollen, um optimale Reaktionsbedingungen für die Umwandlungsprozesse zu erreichen.

Die konventionelle Herstellung der Elektroden erfolgt durch Verwenden dünner Metallfolien oder Kompaktieren von Pulvern, vorzugsweise durch Beschichtung der pulverförmigen Reaktanden auf Stromkollektoren. (" Elektrochemische Stromquellen", K. Wiesener, I. Garche, M. Schneider, Akademie Verlag, Berlin 1981). Bei dieser sogenannten "Naßbeschichtung" werden die jeweiligen Materialien für die Anode bzw. Kathode in Lösungen von Polymerbindern suspendiert und dann als dünne Filme auf Stromkollektoren (Al, Cu o. ä.) aufgetragen. Die (oder das) Lösungsmittel werden/wird im Trockenkanal abgezogen und die Anode bzw. Kathode - gegebenenfalls mit einem Separator versehen - zur Batterie eingekapselt. Bei der Herstellung von wiederaufladbaren Batterien speziell bei Li-Batterien ist das Herstellen der dünnen Elektro-Streifen (Anode bzw. Kathode) und das Anordnen des Separators von besonderer Bedeutung, um die Diffusion der Reaktanten (insbesondere Leitsalze) optimal zu gestalten. (Varta Report 1/96 -Wiederaufladbare Li-Batterien)

Die Nachteile der konventionellen Verfahren liegen in der Verwendung von organischen Lösungsmitteln für die erforderlichen Polymerbinder, d. h. Recyclingzwang aus Umweltschutz- und Kostengründen, Verfügbarkeit ausgefeilter

Film-Beschichtungstechnik (definierte Film-Dicke, Vermeidung von Störungen, Fehlstellen, Verdickungen, Verlaufformen, Störeinfluß durch Fremdpartikel, erforderliches Schutzgas) und dem Mangel (bzw. dem Ausschluß) an Möglichkeiten, den jeweiligen Film der Elektrodenmasse hinsichtlich Anordnung, Kompaktierung o. ä. zu beeinflussen.

Somit besteht die erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden und mit diesem Verfahren hergestellte Batterieelektroden bereitzustellen, die die vorstehenden Probleme des Stands der Technik lösen. Im einzelnen umfasst die Aufgabe der Erfindung die Bereitstellung eines Verfahrens, das bei der Herstellung der Batterieelektroden ohne organische Lösungsmittel auskommt und Batterieelektroden mit einer vergrößerten inneren Oberfläche bereitstellen kann, sowie von mit diesem Verfahren hergestellten Batterieelektroden.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche 1 und 20 gelöst. Weitere Aspekte der erfindungsgemäßen Aufgabe werden durch die Merkmale der abhängigen Ansprüche 2 bis 19 und 21 gelöst.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden wird eine Elektrodenmasse hergestellt und aus dieser Elektrodenmasse werden Kathode oder Anode ausgebildet, wobei die Elektrodenmasse Isocyanate und eine wässrige Dispersion eines Polymerbinders umfasst, die miteinander, vorzugsweise mit dem Wasser des dispergierten Polymerbinders reagieren, um porige, insbesondere offenporige Strukturen auszubilden. Gegebenenfalls wird zusätzlich eine Separatormasse hergestellt, die ebenfalls wie nachstehend beschrieben extrudiert wird.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Batterien um Sekundär-Lithium-Batterien.

Vorzugsweise werden Gemische der Anoden- bzw. Kathodenmassen in Extrudern gemischt und extrudiert und als Filme definierter Dicke auf Stromkollektoren aufgebracht, wobei der Polymerbinder (vollständig oder partiell) als wässrige Dispersion in den Extruder eindosiert wird und Isocyanatgruppen, vorzugsweise Bi-, Tri- oder Polyisocyanate enthaltende Systeme, Bestandteile der Anoden- bzw. der Kathodenmasse sind. Einzelheiten des Verfahrens bzw. der Komponentengemische werden in den Beispielen erläutert. Die Vorteile des Verfahrens bestehen in der kontinuierlichen Herstellung definierter poriger Anoden bzw. Kathoden ohne Verwendung störender Lösungsmittel mit dem Entfallen von Recyclingsproblemen usw., der Möglichkeit die Anoden bzw. Kathoden durch Pressen bzw. Laminieren in die gewünschte Dicke zu bringen und nachträglich - bedingt durch die porige Struktur - mit Elektrolyt (Leitsalz + Leitsalzlösungsmittel) zu füllen.

Die porige Struktur der Anoden bzw. Kathoden ist ein Erfindungsmerkmal und entsteht durch chemische Reaktion der Isocyanatgruppen mit Reaktanden, vorzugsweise mit dem Wasser des dispergierten Polymerbinders. Durch die Menge und Art der Isocyanatgruppen enthaltenden Systeme (Di-, Tri- und/oder Polyisocyanate) sowie die Prozeßführung im Extruder (Temperatur, Verweilzeit, Dosierung der Polymerbinder-Dispersion - Geschwindigkeit und Eindosierungsanordnung -) lassen sich definiert die Porenstruktur, d. h. die innere Oberfläche der Elektrodenmassen einstellen. Informationen über Isocyanate sind im Kunststoff-Lexikon 9. Auflage S. 252/253 1998 und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 21, 665-711, 1992 Verlag Chemie Weinheim zu entnehmen.

Vorzugsweise können die Elektrodenmassen ferner Zusatzstoffe enthalten. Hierfür kommen beispielsweise Zusatzstoffe wie Füllstoffe, einschließlich SiO_2 , Säurefänger, Inhibitoren, einschließlich MgO , Al_2O_3 oder Amine oder Aktivatoren in Organozinnverbindungen oder Lewis-Basen, einschließlich DABCO[®],

enthalten. Diese Zusatzstoffe können in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Das Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden umfasst beispielsweise folgende Schritte:

A: Herstellen der Anodenmasse (AM)

A1: Extrusion der Anodenmasse

A2: Laminieren der Anodenmasse auf den Stromkollektor

B: Herstellen der Kathodenmasse (KM)

B1: Extrusion der Kathodenmasse

B2: Laminieren der Kathodenmasse auf den Stromkollektor

Das Arrangieren der Anode und der Kathode mit einem Separator und das Verkapseln zu einer fertigen, betriebsbereiten Batterie erfolgt nach bekannten Verfahrensschritten.

A: Als Anodenmassen kommen die in Ullmann's auf Seite 1 (a.a.O) aufgeführten Materialien in Frage, die mit einem Isocyanat, vorzugsweise einem Di-, Tri- oder Polyisocyanat versetzt sind. Die Menge des Isocyanats beträgt vorzugsweise 0,5 -10 Gew.-% bezogen auf die Elektrodenmasse. Gegebenenfalls können noch weitere Polymere als Pulver oder feinkörnige Granulate verwendet werden, vorzugsweise in Mengen von 0,1 -10 Gew.-%. Die Polymere sind z.B. Polyolefine, Polyethylen, Polypropylen, Polyisobuten, Polystyrol, Kautschuke auf Basis von Styrol/Butadien oder Isopren oder auch Fluorelastomere, vorzugsweise Terpolymere auf Basis von TFE (Tetrafluorethylen), HFP (Hexafluorpropylen) und VDF (Vinylidenfluorid). Die Komponenten werden gemischt, z.B. in einem Voith-Mischer, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C.

A1: Die Mischung A wird einer Extrusionsanlage (Collin 136/350 oder E IGT o. ä.) zugeführt. Der Extruder (vgl. Collin-Firmenschrift: Extrusionsanlagen) umfasst vorzugsweise folgende Einrichtungen: Drosselventile zum Einstellen des Durchflusses, einstellbare Schlitzweiten (Dicke und Breite), stufenlose Beheizung, Eindosierung (gravimetrisch bzw. volumetrisch

kontrolliert), gleichläufiges oder gegenläufiges Schneckenpaar und Entgasungsstutzen.

Die Extrusion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 180 °C (z.B. Austrags-Breitschlitzdüse), vorzugsweise 120 bis 140 °C durchgeführt; Es können auch Temperaturen von 80 bis 100 °C (z.B. Einzugszone) eingestellt werden. Die wässrige Dispersion (z.B. Dyneon THV^R) des Polymerbinders kann über eine Dosierpumpe in der Einzugszone, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 100 °C, eingeführt werden. Die Menge der zudosierten Polymerdispersion beträgt vorzugsweise 1-15 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtanodenmasse).

A2: Die z.B. aus der Breitschlitzdüse austretende Anodenmasse, (Breite 30 - 500 mm, vorzugsweise 100 - 150 mm), Dicke 5 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 - 400 µm, Temperatur z.B. 110 - 180 °C, vorzugsweise 120 - 140 °C, kann mit einem Stromkollektorband (Ableiter) aus Metall, z.B. Cu-Folie, zusammengeführt und laminiert werden (Druck typischerweise bis 100 bar, vorzugsweise 2 -10 bar). Das ausgetretene Anodenmaterial ist durch die Reaktion des Isocyanates vorzugsweise offenporig strukturiert und wird durch den Druck beim Laminieren auf den Ableiter auf die gewünschte Dicke bzw. Porigkeit gepreßt.

Die Prozesse B, B1 und B2 für die Kathode erfolgen analog.

Als Isocyanate kommen allgemein in der Technik bekannte Verbindungen in Frage. Besonders bevorzugt sind Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, Uretidon-Desmodur TT^R, Prepolymer-Desmodur VP-PU 0137^R, Naphthalin-1,5-diisocyanat u.ä., die vorzugsweise mit der jeweiligen Anoden- bzw. Kathodenmasse vorgemischt werden.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, die erfindungsgemäße Zugabe der Isocyanat-Systeme über eine separate Zudosierung im Extruder durchzuführen.

Als Polymer-Binder-Dispersionen sind wässrige Dispersionen mit nicht-ionischen Emulgatoren bzw. Salze von Perfluorcarbonsäuren, vorzugsweise mit einer Kohlenstoffatomanzahl von mehr als 6 und Polymeren auf Basis von Fluorpolymeren, insbesondere Co- oder Ter-Polymeren, z.B. Dyneon THV^R, geeignet.

Im Anschluss wird die Erfindung anhand von bevorzugten Beispielen erläutert. Sie ist aber keineswegs auf diese beschränkt.

Beispiel 1

Herstellung einer Kathodenmasse 2600 Teile LiCoO₂ SS5^R werden mit 300 Teilen Ensaco 200^R (Leitruß) (Erachem) sowie 50 Teilen Desmodur 15[®] (Naphthalin-1,5-diisocyanat) (Bayer) vermischt (Voith-Mischer, Raumtemperatur, 60 Minuten) und diese Mischung in einen Collin Extruder eingetragen, der mit 100 - 110 °C Innentemperatur betrieben wird, gleichzeitig werden 1500 Teile einer wässrigen Dispersion (35%ig) eines Terfluorpolymeren THV Dyneon 120 D[®] (3M) über eine Dosierpumpe in den Extruder eingespeist, der eine Entgasungsdüse hat. Bei einer Verweilzeit von 1 - 3 Minuten im Mischungsbereich des Extruders wird die Masse über eine Breitschlitzdüse ausgetragen (150 mm breit, Dicke des Spaltes 15 µm). Die Masse tritt als geschlossene Folie aus und hat eine Dicke von 25 - 40 µm, die austretende Kathodenmasse wird auf eine geprimerte Al-Folie aufgetragen und bei 150 -180 °C getrocknet. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 2

Poly-Isocyanat und Binder werden als Dispersion eingetragen. Wird wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch ohne Isocyanat in der Mischung, aber mit einer Polyisocyanat-Dispersion wässrig 40%ig (100 Teile), die mit 1300 Teilen der wässrigen Polymerdispersion (entsprechend Beispiel 1)

kombiniert wird und gleichzeitig in den Extruder eindosiert wird, so wird eine Kathodenmasse erhalten, die eine Dicke von 30 - 45 µm und ebenfalls im Trockenkanal bei 120 - 185 °C getrocknet wird. Auch diese Masse zeigt eine offenporige Struktur. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 3

Herstellung einer Anodenmasse 2800 Teile synth. Graphit MCMB 25/28^R werden mit 150 Teilen Leitruß Ensaco 250^R sowie 40 Teile MdI-Desmodur^R (4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat) werden wie im Beispiel 1 beschrieben gemischt und in einem Collin Extruder dosiert, in dem gleichzeitig 1500 Teile einer 35%igen wässrigen Polymerdispersion (entspr. Beispiel 1) gepumpt werden. Wie im Beispiel 1 wird auch hier eine Masse extrudiert, die eine Dicke von 25 - 45 µm hat und kontinuierlich auf eine Cu-Folie laminiert wird und anschließend im Trockenkanal (120 -180 °C) getrocknet wird. Die Struktur der Masse ist porös, die Restfeuchte ist < 20 ppm. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 3, jedoch mit einem Polyoldiisocyanat aus TDI^R und von Poly(tetramethylenglykol) 40 Teile (Verhältnis TDI zu Glykol 1:1). Auch in diesem Fall wird aus der Breitschlitzdüse des Extruders eine Anodenmasse erhalten, die mit einer Dicke von 30 - 50 µm austritt, auf Cu-Folie laminiert wird und nach dem Trocknen eine Restfeuchte < 20 ppm aufweist und eine offenporige Struktur hat. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 5

Herstellen eines Verbundes aus Anode und Kathode mit einem Separator als Zwischenschicht. Die Anode (Beispiel 3) und die

Kathode, (Beispiel 1) werden mit einer Zwischenschicht z. B. Cellgard^R versehen und zwar so, daß das Cellgard zwischen Anode und Kathode eingeführt wird; so daß die Stromkollektoren die Außenschicht des Verbundsystems sind. Vor dem Laminieren von Anode, Zwischenschicht (Cellgard) und Kathode werden die Folien mit einer 1 molaren Lösung von LiPF₆ in Ethylencarbonat, Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat (1:1:1) benetzt jeweils 1500 g auf 5000 g der Gesamtmasse; nach der Benetzung das entspricht dem Vollsaugen der porösen Materialien mit dem Elektrolyten und bei Temperaturen von 20 -120 °C und Drücken von 1 - 100 bar (entspr. 0,1 mPa bis 10 mPa). Das Verbundsystem wird dann konventionell verarbeitet zu prismatischen od. Wickelzellen und ist nach dem Einhausen und Polen (d. h. Kontaktieren der Anoden- bzw. Kathodenendflächen mit positiven bzw. negativen Pol der betriebsfertigen Batterie. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 6

Herstellung einer Kathodenmasse mit wässriger Polymerdispersion aber ohne Isocyanat-Zusatz. Wird entsprechend Beispiel 1 gearbeitet ohne Zugabe des Desmodur^R so wird unter sonst gleichen Arbeitsgängen eine Folie erhalten, die beim Austritt aus der Extruderdüse eine Dicke von 15 - 30 µm aufweist und nach dem Trocknen eine Feuchtigkeit < 20ppm hat. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 7

Herstellung einer Anodenmasse ohne Isocyanat-Zusatz. Wird entsprechend Beispiel 3 gearbeitet, jedoch ohne Zusatz des MdI-Desmodur^R so wird ebenfalls, unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen eine Folie erhalten, die beim Austritt aus der Extruderdüse eine Dicke von 18 - 25 µm aufweist und nach dem Trocknen eine Feuchtigkeit von < 20ppm hat. Die Eigenschaften und Wirkungsweise dieser Elektroden in einer Li-Polymerbatterie sind in der anschließenden Tabelle gezeigt.

Beispiel 8

Herstellung eines Separators

In einem Collin Extruder werden 200 Teile eines Präpolymeren auf Basis von Poly(tetramethylenglykol) Molmasse 5 -10 000 und MDi^R als Reaktionspartner zudosiert (Verhältnis Polyol zu MDi Gewicht 1 : 1) und 1500 Teile einer 50%igen Dispersion bestehend aus 600 Teilen Dyneon THV^R und 150 Teilen Leitfähigkeitsruß Ensaco^R sowie eine Aufschlämmung von 100 Teilen MgO/Al₂O₃ (Gewicht 1:1) in 500 Teilen Wasser eindosiert. Der Extruder arbeitet bei Temperaturen 100 °C -120 °C, über einen Entgasungsstutzen wird ein Teil des Wassers abgezogen. Aus der Düse des Extruders tritt eine poröse Masse aus, die über Release-Papier ausgetragen wird und bei 120 -180 °C getrocknet wird. Die erhaltene Folie hat eine Dicke von ~ 30 µm und nach dem Trocknen einen Wassergehalt < 20 ppm. Die Folie ist als Zwischenlage für das Verbundsystem mit Anode und Kathode geeignet, da sie porös ist, um Elektrolyten aufnehmen zu können und genügend rißfest und elastisch ist für einen weiteren kontinuierlichen Verarbeitungsprozeß.

Tabelle 1

	Poren Ø µm (ASTM 316)	QT - FS - 1010 Porosität (%)	Oberfläche m ² /g
Kathodenmasse entspr. Bsp. 1	0,1 - 1,5	95	0,5
Kathodenmasse entspr. Bsp. 2	0,1 - 1,5	90 - 95	0,3
Anodenmasse entspr. Bsp. 3	0,1 - 2	95	0,6
Anodenmasse entspr. Bsp. 4	0,1 - 3	95	0,6
Separatormasse entspr. Bsp. 8	0,1 - 1,6	65	0,5
Anodenmasse entspr. Bsp. 6	0,3 - 1,5	80 - 85	0,08
Anodenmasse entspr. Bsp. 7	0,3 - 1,5	75 - 80	0,1
Solupor 8PO7A Firma DSM	0,7	85	0,2
Polyethylen mit Mikroporen			
Celgard [®] 2700 Celgard Incorp.	0,2 - 0,3	37	0,2

Herstellung einer Batterie:

Der entsprechend den Beispielen hergestellte Verbund aus Anode/Separator und Kathode wird zu einem Wickel gerollt und über die Wickelstirnflächen kontaktiert, + gepolt -, und dann eingebaut. Der Wickeldurchmesser beträgt 8,2 cm, die Ladung (galvanostatisch) erfolgt mittels eines Digatron-Ladegerätes stufenweise von 3,0 über 3,6 und dann bis zu 4,2 Volt; jeweils mit Strömen von 0,15 mA/cm².

Die Entladung erfolgt ebenfalls mit Strömen von 0,15 mA/cm².

Wickelzellen wurden hergestellt aus:

1.*	Kathodenmasse Bsp. 1	Entladekapazität A
	+ Anodenmasse Bsp. 3	52
2.*	Kathodenmasse Bsp. 2	
	+ Anodenmasse Bsp. 4	54
3.*	Kathodenmasse Bsp. 6	
	+ Anodenmasse Bsp. 3	62
4.*	Kathodenmasse Bsp. 2	
	+ Anodenmasse Bsp. 7	60

* jeweils mit der Separatormasse Bsp. 8

- | | | |
|----|----------------------------|----|
| 5. | Kathodenmasse Bsp. 1 | 52 |
| | + Anodenmasse Bsp. 3 | |
| | mit Cellgard als Separator | |
| 6. | Kathodenmasse Bsp. 1 | 52 |
| | + Anodenmasse Bsp. 3 | |
| | mit Solupor als Separator | |

7. Werden Kathodenmassen bzw. Anodenmassen nicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, sondern durch Extrusion der äquivalenten Mengen an Fluorelastomeren, also ohne Isocyanat-Zusätze und nicht als wässrige Dispersionen, so

werden unter analogen Bedingungen Entladekapazitäten zwischen 35 und 40 Ah erhalten (7a, 7b)

z.B.:

7a. Kathodenmasse Bsp. 1 ohne Diisocyanat und 525 Teilen
Perfluorpolymer THV Dyneon 120[®]
+ Anodenmasse Bsp. 3 ohne Diisocyanat und (wie oben) 525
Teilen THV Dyneon 120[®] mit Separator entsprechend Bsp. 8

7b. wie 7a, aber mit Cellgard als Separator

Patentansprüche 1 bis 22

1. Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden, das folgendes umfasst:

Herstellen von Zusammensetzungen für Kathoden- oder Anodenmasse

Extrudieren der jeweiligen Masse zum Ausbilden der Anode oder Kathode oder des Separators,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Zusammensetzungen für Kathoden- oder Anodenmasse Isocyanate und eine wässrige Dispersion eines Polymerbinders umfassen, und

die Prozessführung im Extruder so gewählt wird, dass die Isocyanate und die wässrige Dispersion des Polymerbinders durch chemische Reaktion der Isocyanatgruppen mit dem Polymerbinder unter Ausbildung poriger Strukturen miteinander reagieren.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanate Bi-, Tri- und/oder Polyisocyanate enthalten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanate aus der Gruppe bestehend aus Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1,3-Bis(3-isocyanato-4-methylphenyl)-2,4-dioxo-1,3-diazetidin), NCO-Prepolymer von

Poly(butenadipat) und Toluoldiisocyanat (65% 2,4 und 35% 2,6-disubstituiert), und Naphthalin-1,5-diisocyanat gewählt sind.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerbinder aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, Polyethylen, Polypropylen, Polyisobuten, Polystyrol, Kautschuken auf Basis von Styrol/Butadien oder Isopren, und Fluorelastomeren, vorzugsweise deren Co- und/oder Terpolymeren, weiter bevorzugt Terpolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerbinder-Dispersionen wässrige Dispersionen mit nicht-ionischen Emulgatoren bzw. Salzen von Perfluorcarbonsäuren mit einer Kohlenstoffatomanzahl von vorzugsweise mehr als 6 oder Polymere auf Basis von Fluorpolymeren, insbesondere Co- oder Ter-Polymeren, verwendet werden.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Elektrodenmasse mit offenporiger Struktur erhalten wird.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion der Elektrodenmassen bei Temperaturen von 80 bis 180 °C, vorzugsweise bei 120 bis 140 °C, erfolgt.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die extrudierten Massen auf Ableiterfolien laminiert werden.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanate in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Elektrodenmasse, eingesetzt werden.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polymerdispersion 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Elektrodenmasse, beträgt.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenmasse interkalierbaren Kohlenstoff, vorzugsweise Graphit oder mesocarbon microbeads aufweist.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenmasse aus interkalierbaren Metalloxiden, vorzugsweise von Mn, Ni, Co, Ti, Cr, Mo, W besteht.

13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenmassen Zusatzstoffe wie Füllstoffe, einschließlich SiO_2 , Säurefänger, Inhibitoren, einschließlich MgO , Al_2O_3 , oder Amine oder Aktivatoren in Organozinnverbindungen oder Lewis-Basen, einschließlich 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, enthalten.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzstoffe in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% in den Elektrodenmassen enthalten sind.

15. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminieren bei Drücken von 2 - 10 bar erfolgt.

16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Eindosieren der wässrigen Polymerdispersion in einem Extruder mit einer Pumpe in die Eingangszone des Extruders bei Temperaturen von 20 - 100 °C erfolgt.

17. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Elektrodenmassen mittels einer Breitschlitzdüse des Extruders mit Breiten von 30 bis 500 mm und Dicken von 5 bis 1000 µm extrudiert werden.

18. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Anoden-, Kathoden- und Separatormassen als Folien mit porösen Strukturen durch Eindosieren von wässrigen Polymerdispersionen in die Extrudereinrichtung hergestellt werden.

19. Verfahren zur Herstellung von Batterien vom Sekundär-Lithium-Batterie-Typ, das ein Verfahren zur Herstellung von Batterieelektroden nach einem der Ansprüche 1 bis 18 umfasst.

20. Verfahren nach Anspruch 19, das ferner die Herstellung von Batterieseparatoren nach einem in einem der Ansprüche 1 bis 18 definierten Verfahren umfasst.

21. Batterieelektroden, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18.

22. Batterien vom Sekundär-Lithium-Batterie-Typ, erhältlich nach Anspruch 19 oder 20.