



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 30 149 T2** 2008.05.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 360 732 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 30 149.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/21086**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 954 616.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/065563**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.11.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 4/04** (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

782748 13.02.2001 US

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**MISSLING, Jeffrey J., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; EASTIN, Brian C., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; HOLOBAUGH, Tony B., Saint Paul, MN
55133-3427, US; GRAHAM, Katherine A., Saint
Paul, MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ELEKTRODE**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrochemische Systeme, insbesondere Kathoden für Lithium-Polymer-Batterien, und Produkte, die nach den Verfahren hergestellt werden.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Moderne elektrochemische Systeme wie z.B. Brennstoffzellen, Kondensatoren, Sensoren und Batterien können aus elektrochemischen Komponenten aufgebaut sein, die einen Satz Elektroden aufweisen. In Batterien sind Elektroden typischerweise aus Materialien zusammengesetzt, die ein aktives Material enthalten (d.h. ein elektrochemisch aktives Material, das des Durchlaufens von Reduktions-Oxidation fähig ist), z.B. ein Oxid wie beispielsweise Vanadiumoxid, das in einer Polymermatrix angeordnet ist, die ein ionenleitfähiges Polymer enthalten kann. Je größer die Menge aktiven Materials ist, das in der Elektrode enthalten ist, je größer ist die Kapazität der Batterie. Batterieelektroden können ferner andere nützliche Materialien enthalten, zu denen neben verschiedenen anderen ein elektrisch leitfähiges Material (manchmal als „elektrisch leitfähiges Verschnittmittel“ bezeichnet) wie z.B. Kohlenstoff, und ein Elektrolytsalz wie z.B. Lithium- bis (trifluormethansulfonyl) imid zählen.

[0003] Elektroden werden oft unter Anwendung standardmäßiger Beschichtungstechniken produziert, indem die aktive Komponente, das elektrisch leitfähige Material, das Elektrolytsalz und das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert wird und die Lösung auf ein Substrat aufgebracht wird. Im Allgemeinen werden die Materialien gemahlen, bevor sie in das Lösungsmittel dispergiert und aufgetragen werden.

[0004] Es sind einige Versuche unternommen worden, elektrochemische Komponenten durch Extrusionsverfahren herzustellen. Derartige Verfahren können Bedingungen hoher Scherung und hoher Temperatur aufweisen, die sie anfällig dafür machen, Materialien der elektrochemischen Komponenten zu schädigen, insbesondere das Polymer. Siehe hierzu z.B. die US-Patentschriften Nr. 4.976.904 und 5.804.116, 5.749.927. Einige von diesen haben Lösungsmittel, Weichmacher, Flüssigkeiten oder Weichmachmittel verwendet, um diese Bedingungen zu vermeiden.

[0005] Es besteht anhaltender Bedarf an neuen und verbesserten Verfahren zur Herstellung elektrochemischer Komponenten wie beispielsweise von Elektroden, z.B. Kathoden. Besonders wünschenswerte Verfahren würden die Produktion elektrochemischer Komponenten ohne Schädigen der Komponenten erlauben, könnten in am meisten zu bevorzugender Weise unter minimaler oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt werden und würden eine elektrochemische Komponente erzeugen, die nützliche Eigenschaften einschließlich vorzugsweise einer hohen Anreicherung aktiven Materials aufweist.

Kurzdarstellung

[0006] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Komponenten elektrochemischer Systeme wie z.B. Elektroden unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders (hier manchmal als „Schubextruder“ bezeichnet). Besonders ist festgestellt worden, dass Elektrodenkomponenten unter Anwendung eines Schubextruders verarbeitet, z.B. kombiniert, geschmolzen und/oder extrudiert werden können, um Elektroden zu bilden, die in elektrochemischen Systemen wie z.B. Batterien von Nutzen sind. Gemäß der Erfindung wird ein Einschneckenkolbenextruder verwendet, um Elektrodenkomponenten zu einer Elektrode mit ausgezeichneter verteilter Mischung, mit sehr nützlichen Eigenschaften und vorzugsweise ohne die Verwendung zusätzlicher Lösungsmittel zu kombinieren. Die Temperatur- und Scherungsbedingungen des Einschneckenkolbenextruders können ausreichend kraftbetont sein, um ein nützliches und gut gemischtes, gleichförmiges Gemisch bereitzustellen, während sie weiterhin ausreichend sanft sind, um nennenswerte Schädigung der Elektrodenkomponenten wie z.B. des Polymers zu vermeiden. Vorteilhafterweise kann, wie es sich für den Fachmann versteht, das Verfahren in einem kontinuierlichen Prozess des Produzierens von Elektroden verwendet werden, z.B. durch Mischen kontinuierlicher Ströme von Zufuhrmaterialien in konstanter, kontinuierlicher Weise, um einen kontinuierlichen Strom von Extrudat zu produzieren.

[0007] Extrusion ist eine wünschenswerte Alternative zu herkömmlichen Verfahren zur Herstellung elektrochemischer Komponenten, wie z.B. Verfahren, an denen Lösungsmittel-Beschichtung beteiligt ist. Schubextruder sind bekannte Maschinen zum Extrudieren von Kunststoffmaterialien. Ein Schubextruder weist eine Schneckenkomponente mit unterbrochenen Schneckengewinden und sich vom Zylinder aus erstreckende Stif-

te auf, die sich an jenen Unterbrechungen ausrichten und es erlauben, dass die Schnecke entlang ihrer Achse hin- und herbewegt wird. Das Ergebnis ist ein wirksames Mischen bei einer großen Anzahl von Ereignissen mit relativ niedriger Scherung im Gegensatz zu typischen sich nicht hin- und herbewegenden Ein- oder Zweischneckenextrudern, die auf einer relativ niedrigen Anzahl von Ereignissen mit hoher Scherung beruhen.

[0008] In der Vergangenheit sind Extrusionsverfahren für die Herstellung elektrochemischer Systeme mit Lösungsmitteln verwendet worden, d.h., „weich machenden Lösungsmitteln“. Beispiele für Lösungsmittel oder „weich machende Lösungsmittel“, die verwendet worden sind, sind Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dimethyladipat, Tetramethylsulfon, Gamma-Butyrolacton, Dimethylformamid, Dioctylphthalat, Tetrahydrofuran, Polyethylenglykoldimethylether und Polyethylenglykol.

[0009] Materialien, die zur Produktion von Elektroden, insbesondere Kathoden, verwendet werden, können vorzugsweise ein aktives Mittel, ein elektrisch leitfähiges Material, „ionenleitfähiges“ Polymer und ein Elektrolytsalz enthalten. Andere optionale Bestandteile wie z.B. zusätzliches Polymer oder andere Additive können natürlich auch enthalten sein. Gemäß der Erfindung kann eine Elektrode mit lösungsmittelfreien („unverdünnten“) Formen von Materialien und ohne Hinzufügung eines separaten Lösungsmittel-Bestandteils produziert werden. Das heißt, dass die Erfindung das Verarbeiten der Elektrodenkomponenten durch einen Schubextruder ohne jedwedes hinzugefügte Lösungsmittel und im Wesentlichen ohne Lösungsmittel oder absolut ganz ohne Lösungsmittel in Erwägung zieht. In der hier verwendeten Weise wird „Lösungsmittel“ seine allgemein akzeptierte und verständliche Bedeutung gegeben und beinhaltet organische und anorganische Flüssigkeiten oder Weichmacher, die bekanntermaßen verwendet werden oder von Nutzen sind, um andere organische oder anorganische Materialien zu lösen oder weich zu machen, und beinhaltet insbesondere Wasser. Das Reduzieren oder Entfallen von Lösungsmittel bei einem Verfahren zum Produzieren von Batterieelektroden weist offensichtlich Vorteile auf, einschließlich Vorteilen für die Umwelt durch die Produktion von weniger Abfall und des Wegfalls von Verarbeitungsschritten, die dafür ausgelegt sind, das Lösungsmittel nach dem Aufbringen von Elektrodenmaterialien auf ein Substrat zu entfernen, bei Wegfall der dazugehörigen Kosten, des Zeitbedarfs und der Arbeit. Außerdem kann das Lösungsmittel, wenn es nicht im Wesentlichen vollständig aus der Elektrode entfernt wird, auch die mechanische Integrität oder Stabilität der Elektrode reduzieren.

[0010] Elektroden können gemäß der Erfindung produziert werden, um ausgezeichnete Mischung des aktiven Bestandteils, des elektrisch leitfähigen Materials, des Polymers und des Salzes zu zeigen und können vorteilhafterweise hergestellt werden, um relativ hohe Anreicherungen aktiven Materials von größer als etwa 50 Gewichtsprozent aufzuweisen, z.B. etwa 60 bis 68 oder bis zu 86 Gewichtsprozent aktiven Materials. Besonders bezieht eine Ausführungsform der Erfindung einen kontinuierlichen, lösungsmittelfreien Prozess zum Zusammensetzen eines gut gemischten, in hohem Maße gefüllten Polymermaterials für eine elektrochemische Elektrode ein, z.B. eine Kathode. Der Prozess beinhaltet das Extrudieren des Materials unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders wie z.B. des Typs, der unter dem Handelsnamen Buss Kneader® vertrieben wird. Die Zuführungsanordnung der unterschiedlichen Komponenten in den Extruder kann jedwede Anordnung sein, die sich als nützlich erweist. In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Komponenten dem Extruder gemäß der folgenden Anordnung zugeführt: am Zuführstutzen des Extruders wird ein Elektrolytsalz zugeführt; Polymer wird etwas nachgeschaltet zugeführt und ein elektrisch leitfähiges Material und ein aktives Material werden weiter nachgeschaltet zugeführt. Ein Extrudat der verarbeiteten Komponenten wird aus dem weit nachgeschalteten Ende des Extruders in einer Gestalt entnommen, die der Endanwendung förderlich ist. Verglichen mit anderen Verfahren kann die Verarbeitung mit reduzierter Schädigung des Polymers während der Verarbeitung durchgeführt werden.

[0011] Ein Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kombinieren von Elektrodenkomponenten. Die Elektrodenkomponenten enthalten ein aktives Material, ein elektrisch leitfähiges Material, ein ionenleitfähiges Polymer, ein Elektrolytsalz und kein hinzugefügtes Lösungsmittel. Das Verfahren beinhaltet die Verarbeitung der Elektrodenkomponenten unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders. Die einzelnen Elektrodenkomponenten und deren kombiniertes Gemisch enthalten im Wesentlichen kein Lösungsmittel.

[0012] Ein anderer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kombinieren von Elektrodenkomponenten, die ein aktives Material, ein elektrisch leitfähiges Material, ein ionenleitfähiges Polymer und ein Elektrolytsalz enthalten. Das Verfahren beinhaltet die Verarbeitung von Elektrodenkomponenten unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders und die Verarbeitung einer Komplexverbindung aus ionenleitfähigem Polymer und Salz in geschmolzenem Zustand. Dies steht im Kontrast beispielsweise zu Verfahren der Verwendung eines Extruders, um ein lösungsmittelhaltiges Gemisch zur Beschichtung zu verarbeiten.

[0013] Noch ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Produzieren einer Batteriekathode.

Das Verfahren beinhaltet die Verarbeitung eines Gemischs von Bestandteilen, die größer als etwa 50 Gewichtsprozent aktives Material; von etwa 1 bis etwa 10 Gewichtsprozent elektrisch leitfähiges Material, das Russ, Graphit oder eine Kombination davon umfasst; von etwa 10 bis etwa 40 Gewichtsprozent Polymer, das ionenleitfähiges, z.B. Polyalkylenoxid-Polymer umfasst; und von etwa 3 bis etwa 15 Gewichtsprozent fluoriertes Lithiumsalz enthalten. Ebenfalls gemäß diesem Aspekt der Erfindung kann das Gemisch insgesamt weniger als etwa 0,5 Gewichtsprozent Lösungsmittel enthalten. Das Verfahren bezieht einen Einschneckenkolbenextruder ein, und eine Komplexverbindung aus ionenleitfähigem Polymer und Salz wird in geschmolzenem Zustand verarbeitet.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0014] [Fig. 1](#), [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) stellen ein jede schematisch Draufsichten veranschaulichender Ausführungsformen eines Schubextruders dar, der zum praktischen Umsetzen der Erfindung verwendet wird. [Fig. 4](#) ist eine Fotografie eines Rasterelektronenmikroskop-Bildes einer beispielhaften Elektrode der Erfindung.

Ausführliche Beschreibung

[0015] Gemäß der Erfindung kann eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle durch Verarbeitung mit einem Einschneckenkolbenextruder produziert werden. Die Elektrode kann von irgendeinem Elektrodentyp sein, wie z.B. eine Kathode.

[0016] Die Materialien, die verarbeitet werden, um die Elektrode zu produzieren (hierin der Einfachheit halber als die „Elektrodenkomponenten“ bezeichnet), können jedwede Materialien sein, die allgemein bekannt und für Elektroden oder andere Komponenten einer elektrochemischen Zelle von Nutzen sind. Gemäß der Erfindung enthalten die Elektrodenkomponenten ein aktives Material, ein elektrisch leitfähiges Material, ein ionenleitfähiges Polymer und ein Elektrolytsalz. Gemäß der Erfindung enthält, wie unten beschrieben, keines der Elektrodenmaterialien Lösungsmittel (d.h., jedes ist im Wesentlichen lösungsmittelfrei), und zur Verarbeitung im Schubextruder wird kein Lösungsmittel hinzugefügt.

[0017] Das aktive Material kann jedwedes einer Vielzahl aktiver Materialien sein, die als nützlich ionenleitfähig in Elektroden bekannt sind, Oxidmaterialien inbegriffen. Das genaue verwendete Material kann basierend auf verschiedenen Faktoren gewählt werden. Als ein Beispiel sollte das aktive Material zur Verwendung in Lithium-Polymer-Batterien zum Speichern von Lithiumionen fähig sein.

[0018] Zu den Beispielen geeigneter aktiver Materialien zählen Graphit, amorpher Kohlenstoff, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Co-dotiertes Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xMnO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$, SmMnO_3 , $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, EuFeO_3 , $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$, EuMnO_3 , LaNiO_3 , La_2CoO_4 und LaNnO_3 (einschließlich der geladenen und entladenen Formen dieser Materialien), und leitende Polymere wie z.B. Polypyrrol, Polysulfide und Polyvinylferrocen. In Primärbatterien kann die Kathode fluorierter Kohlenstoff, SO_2Cl_2 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, Ag_2CrO_4 , V_2O_5 , AgCl , MoO_3 , FeS , CuS , Schwefel, Polysulfid und eine O_2 - oder SO_2 -Elektrode sein. Zu den besonders bevorzugten aktiven Elektrodenmaterialien zählen Vanadiumoxid und lithiiertes Vanadiumoxid.

[0019] Die verwendete Menge aktiven Materials kann jedwede nützliche Menge sein, wie der Durchschnittsfachmann verstehen wird. Typischerweise ist es gewünscht, dass eine Anreicherung aktiven Materials enthalten ist, die so hoch wie möglich ist, weil eine verglichen mit den anderen nicht aktiven Materialien wie z.B. Polymer, Salz usw. relativ höhere Anreicherung aktiven Materials eine Batterie mit einer höheren Kapazität bereitstellt. Die vorliegende Erfindung erlaubt die Produktion von Elektroden mit einer relativ hohen Anreicherung aktiven Materials, z.B. größer als etwa 50 Gewichtsprozent aktiven Materials, basierend auf dem Gesamtgewicht aller Elektrodenkomponenten. Bevorzugte Mengen aktiven Vanadiumoxid-Materials können beispielsweise im Bereich bis etwa 86 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht aller Elektrodenkomponenten, z.B. von etwa 55 bis etwa 80 Gewichtsprozent oder von etwa 60 bis etwa 68 Gewichtsprozent liegen.

[0020] In der Elektrode kann elektrisch leitfähiges Material enthalten sein, um die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode zu unterstützen. Nützliche elektrisch leitfähige Materialien sind wohl bekannt, und dazu können beispielsweise Kohlenstoff, z.B. Russ oder Graphit, Flammruss, Koks, Kohlenstoffmikroporen, Kohlenstoffasern, Kohlenstoffflocken, Kupferpulver oder andere Metallpulver zählen. Das tatsächliche elektrisch leitfähige Material, dass in irgendeiner bestimmten Elektrode verwendet wird, kann basierend auf verschiedenen Faktoren ausgewählt werden, wie z.B. den anderen Materialien der Elektrode oder dem elektrochemischen System. Oft wird Russ oder Graphit bevorzugt. Der Fachmann wird über Verständnis für die nützlichen Mengen des elektrisch leitfähigen Materials für irgendeine bestimmte Elektrode verfügen, und es kann sich um jedwede Menge

handeln, die die elektronische Leitfähigkeit der Elektrode unterstützt. Ein Beispiel für eine nützliche Menge elektrisch leitfähigen Materials kann im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gewichtsprozent elektrisch leitfähigen Materials liegen, basierend auf dem Gesamtgewicht aller Elektrodenkomponenten.

[0021] Ein ionenleitfähiges Polymer ist als Elektrodenkomponente als Binder enthalten, um die Elektrodenkomponenten in der Form einer Funktionsmasse zusammenzuhalten, die ionenleitfähig ist. Das Polymer kann derart gewählt werden, dass gewünschte Adhäsions- und Leitfähigkeitseigenschaften bereitgestellt werden. Das ionenleitfähige Polymer kann ein einzelner Typ Polymer sein oder kann ein Gemisch aus zwei oder mehr ionenleitfähigen Polymeren sein. Oder die Elektrode kann ein Gemisch aus einem oder mehreren ionenleitfähigen Polymeren mit einem anderen Polymer enthalten, das nicht ionenleitfähig ist.

[0022] Ionenleitfähige Polymere zur Verwendung in Elektrodenmaterialien sind wohl bekannt und kommerziell erhältlich. Eine beispielhafte Klasse von ionenleitfähigen Polymeren ist die Klasse der Polymere, die Derivate von Monomeren sind, die ein sauerstoffhaltiges Monomer oder ein stickstoffhaltiges Monomer umfassen. Bevorzugte ionenleitfähige Polymere sind fähig, Ionen bei Zimmertemperatur zu leiten, und sind fähig, Alkalimetallsalze zu dissoziieren.

[0023] Zu den Beispielen geeigneter ionenleitfähiger Polymere zählen Polyether der allgemeinen Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CHRO})_y\text{H}$, wobei x und y Molenbrüche zwischen 0 und 1 sind und $x + y = 1$ ist und R Folgendes ist:
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, die die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ aufweist, wobei n gleich 1 bis 12 ist;
 eine geradkettige oder verzweigte Arylalkylgruppe, die die Formel $\text{ArC}_n\text{H}_{2n}$ aufweist, wobei n' gleich 1 bis 12 ist und Ar ein aromatischer Rest (z.B. Phenyl und Naphthyl) ist;
 eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, die die Formel $\text{CHR}'=\text{C}(\text{R}')\text{ZC}_n\text{H}_{2n}$ aufweist, wobei R' H oder Methyl ist, Z , falls vorhanden, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ist und n gleich 0 bis 12 ist; oder
 ein Oligoether der allgemeinen Formel $\text{R}'(\text{CHR}'\text{CH}_2\text{O})_n$, wobei R' und n wie oben definiert sind.

[0024] Zu den anderen Beispielen nützlicher ionenleitfähiger Polymere zählen Polysiloxane, Polyphosphazene, Polyacrylate.

[0025] Zu einer Klasse bevorzugter ionenleitfähiger Polymere zählen Homopolymere oder Copolymere von Polyalkylenoxid, die aus Monomeren wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Allylglycidylether abgeleitet sind. Derartige Polymere sind kommerziell unter solchen Bezeichnungen wie DAP erhältlich, und Polyethylenoxid ist von Union Carbide unter der Bezeichnung Polyox erhältlich. Beispiele derartiger ionenleitfähiger Polymere und ihrer Herstellung sind auch beispielsweise in der US-Patentschrift Nummer 4.303.708 beschrieben.

[0026] Nützliche Mengen ionenleitfähigen Polymers, das in einer Elektrode verwendet wird, kann jedwede Menge sein, die derart wirkt, dass sie die anderen Bestandteile zu einer nützlichen Elektrode bindet sowie die gewünschte Leitfähigkeit bereitstellt. Beispielhafte Mengen können beispielsweise im Bereich von etwa 10 bis etwa 40 Gewichtsprozent ionenleitfähigen Polymers, basierend auf der Gesamtmenge aller Elektrodenkomponenten, in mehr zu bevorzugender Weise von etwa 26 bis etwa 32 Gewichtsprozent liegen.

[0027] Wie erwähnt, können auch andere Polymere, die nicht ionenleitfähig sind, in der Elektrode verwendet werden. Derartige Polymere können, um mechanische Integrität zu verbessern, oder als kostengünstiger Binder enthalten sein. Zu den Beispielen zählen unter anderem Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN) und Polyvinylpyrrolidinon (PVP), Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM-)-Terpolymer und emulgierter Styrene-Butadien-Kautschuk. Wenn nicht ionenleitfähiges Polymer in einer Elektrode enthalten ist, kann es in jedweder Menge verwendet werden, die von Nutzen ist, um z.B. eine gewünschte Eigenschaft bereitzustellen, wie z.B. mechanische Integrität, und ist vorzugsweise in einer Menge im Bereich von etwa 0 bis etwa 50 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts an Polymer (der Gesamtmenge ionenleitfähigen und nicht ionenleitfähigen Polymers) enthalten.

[0028] Das Elektrolytsalz ist ein hoch dissoziiertes Salz, das fähig ist, im ionenleitfähigen Polymer gelöst zu werden. Bei Lithium-Polymer-Batterien ist das Salz typischerweise ein Lithiumsalz.

[0029] Elektrolytsalze sind auf den Fachgebieten im Zusammenhang mit Elektrochemie und elektrochemischen Systemen wohl bekannt. Spezielle Beispiele bevorzugter Lithiumsalze sind ebenfalls wohl bekannt, und dazu zählen Lithiumhexafluoroarsenat, Lithiumperchlorat, Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumtrifluorborat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid, Lithiumbis(perfluorethansulfonyl)imid, Li-

thiumtris(trifluormethansulfonyl)methid. Siehe auch die US-Patentschriften 6.280.883 und 6.294.289 des Bevollmächtigten. Besonders bevorzugt werden Lithiumhexafluorophosphat und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid.

[0030] Die Menge an Elektrolytsalz, die in den Elektrodenkomponenten enthalten ist, sollte genug sein, um eine funktionierende Elektrode bereitzustellen, z.B. um in einer Ionenleitfähigkeit ausreichender Höhe zu resultieren. Für den Durchschnittsfachmann verstehen sich die Mengen des Salzes, die in Elektroden von Nutzen sind, die nach hierin beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Eine nützliche Menge für eine bestimmte Elektrode kann von einer Vielzahl von Faktoren abhängen, wie z.B. dem bestimmten gewählten Salz und den Typen und Mengen der anderen Elektrodenkomponenten. Obgleich festgestellt werden mag, dass andere Mengen von Nutzen sind, können Beispiele nützlicher Mengen von Elektrolytsalz im Bereich von etwa 3 bis etwa 15 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht aller Elektrodenkomponenten, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 10 Gewichtsprozent liegen.

[0031] Andere optionale Bestandteile können ebenfalls in den Elektrodenkomponenten enthalten sein, wie der Durchschnittsfachmann verstehen wird. Zu diesen optionalen Bestandteilen können Materialien wie z.B. Porenbildner, oberflächenaktive Stoffe, Fließverbesserer und Antioxidantien zählen. Gemäß der Praxis der Erfindung muss kein Lösungsmittel in den Elektrodenkomponenten enthalten sein oder diesen hinzugefügt werden, um die Komponenten zu einer Elektrode zu verarbeiten, wie hierin beschrieben. Insbesondere beinhalten andere Verfahren zum Produzieren von Elektroden die Verwendung eines Lösungsmittels, z.B. eines „weich machenden Lösungsmittels“, um ein Gemisch aus Materialien bereitzustellen, das rheologische Eigenschaften wie z.B. eine Viskosität aufweist, die leichter zu einer Elektrode zu verarbeiten sind. Zu Beispielen dieser Lösungsmittel können Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dimethyladipat, Tetramethylensulfon, Gamma-Butyrolacton, Dimethylformamid, Dioctylphthalat, Tetrahydrofuran, Polyethylenglykoldimethylether und Polyethylenglykol zählen. Gemäß der Erfindung können Elektrodenkomponenten in ihren trockenen, lösungsmittelfreien oder „unverdünnten“ Formen miteinander kombiniert und ohne Hinzufügen separater Lösungsmittel unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders extrudiert werden. Dies bedeutet, dass kein Lösungsmittel in irgendeiner der einzelnen Elektrodenkomponenten enthalten sein muss – z.B. über das hinaus, was als Restlösungsmittel von früherer Verarbeitung vorhanden ist – und kein zusätzliches Lösungsmittel den einzelnen oder kombinierten Elektrodenkomponenten hinzugefügt werden muss. Eine jede der einzelnen Elektrodenkomponenten ist im Wesentlichen frei von Lösungsmittel, was bedeutet, dass jede Komponente eine Menge an Lösungsmittel enthält, die unzureichend ist, um als Verarbeitungshilfe zu wirken, beispielsweise dass jede Elektrodenkomponente dem Gewicht nach weniger als ein halbes Prozent (< 0,5 Gew.-%) Lösungsmittel enthält. Außerdem muss kein Lösungsmittel irgendeiner einzelnen Komponente oder den kombinierten Komponenten zur Verarbeitung hinzugefügt werden. Insgesamt können die kombinierten Elektrodenmaterialien in einer unverdünnten, im Wesentlichen lösungsmittelfreien Form verarbeitet werden, die eine Menge an Lösungsmittel enthält, die unzureichend ist, um als Verarbeitungshilfe zu wirken, z.B. ist die Gesamtmenge an Lösungsmittel, die in den kombinierten Elektrodenkomponenten, wenn überhaupt, enthalten ist, kleiner als ein halbes Gewichtsprozent (< 0,5 Gewichtsprozent). In noch mehr zu bevorzugender Weise können die kombinierten Elektrodenkomponenten während der Verarbeitung weniger als etwa 0,1 Gewichtsprozent Lösungsmittel enthalten, basierend auf dem Gesamtgewicht aller Elektrodenkomponenten, und in am meisten zu bevorzugender Weise enthalten die kombinierten Elektrodenkomponente überhaupt kein Lösungsmittel.

[0032] Gemäß der Erfindung werden die Elektrodenkomponenten unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders verarbeitet. Im Allgemeinen weist ein derartiger Extruder irgendeine Extrusionsanordnung auf, die eine einzelne Schneckenwelle aufweist, die sich innerhalb eines Zylinders dreht und hin- und herbewegt und in der Lage ist, Materialien in dem Raum zwischen der Welle und dem Zylinder durch Kneten und Mischen der Materialien zu verarbeiten, die über irgendeine Stelle entlang der Länge des Zylinders in den Zylinder eingeführt werden können. Diese Anordnungen sind gelegentlich bekannt als und werden üblicherweise bezeichnet als Ko-Kneter, Co-Kneter oder Buss-Kneader® (Buss-Kneter). Beispiele für Einschneckenkolbenextruder sind z.B. in den US-Patentschriften Nummer 2.505.125, 4.976.904, 5.302.019, 5.804.116 beschrieben. Einschneckenkolbenextruder sind kommerziell in verschiedenen Größen und Konfigurationen erhältlich.

[0033] Beispielsweise vertreibt die Buss Compounding Systems AG in Pratteln (Schweiz) eine Vielzahl von Einschneckenkolbenextrudern, ebenso die B&P Process Equipment and Systems, LLC (ehemals Baker-Perkins) in Saginaw (Michigan, USA).

[0034] Der Aufbau und die Arbeitsprinzipien derartiger Schubextruder sind bekannt. Schubextruder umfassen eine Welle innerhalb eines temperaturgeregelten Zylinders und Zuführanschlüsse oder -öffnungen entlang des

Zylinders zum Einführen einer oder einer Anzahl unterschiedlicher Zuführkomponenten in den Zylinder an verschiedenen Positionen entlang der Länge des Zylinders. Der Zylinder kann aus einer oder mehreren unabhängig und präzise geregelten Temperaturzonen bestehen. Die Schneckenwelle weist eine Reihe von Schnecken-gewindeelementen auf, um das Material entlang der Länge der Schnecke und des Zylinders vorzuschieben und zu mischen, während ein gewünschter Betrag an Scherung erzeugt wird. Die Schneckengewinde sind unterbrochen, d.h. nicht fortlaufend, oder „gebrochen“, typischerweise an einem bis drei Punkten pro Umfang der Welle. Schneckengewinde mit drei Unterbrechungen stellen relativ mehr Knet- oder Mischaktion bereit, während Schneckengewinde mit weniger Unterbrechungen relativ mehr Vorschubaktion entlang der Achse der Schnecke bereitstellen. Die Schneckengewinde sind unter einer Steigung angewinkelt, was eine Pumpaktion während der Drehung der Schnecke erleichtert. Kommerziell ist eine breite Vielfalt von Schnecken-gewindeelementen erhältlich, die in verschiedenen Proportionen mischen, kneten oder pumpen. Diese verschiedenen Schnecken-gewindeelemente können, wie bekannt ist, in verschiedenen Kombinationen angeordnet sein, um eine Kombination von Misch- und Vorschubaktion zu erleichtern. Der Zylinder weist eine Anzahl von Stiften auf, die in axialen Reihen angeordnet sind, die den Unterbrechungen entsprechen und sich während jeder Drehung der Welle periodisch mit den Unterbrechungen der Schneckengewinde ausrichten. Die mechanische Bewegung der Welle ist derart, dass bei jeder Umdrehung der Welle eine einzelne axiale Hinundherbewegung auftritt. Die Länge dieser Hinundherbewegung ist derart, dass die Zylinderstifte derart mit den unmittelbar benachbarten unterbrochenen Schneckengewinden der Welle in Wechselwirkung stehen, dass die Scher- und Wischaktion zwischen den Seiten der Schneckengewinde und Stifte auftritt.

[0035] Am Ende des Zylinders befindet sich ein Form- oder Extruderende, z.B. eine Düse, das so gewählt ist, dass es einen Ausgangsstrom des gemischten Zuführmaterials in einer gewünschten Form bereitstellt, wie z.B. als einen Film oder eine Schicht.

[0036] Bei Betrieb wird im Schubextruder aus zwei Quellen Wärme auf die Zuführkomponenten übertragen: (1) Heizflüssigkeit oder Widerstandsheizvorrichtungen, die in den Wänden des Zylinders und des Extruderendes eingeschlossen ist bzw. sind; und (2) von der Scherungs- und Dehnungs-Strömungsaktion, die zwischen den Zylinderstiften und den Schneckengewinden während der Drehung und Hinundherbewegung der Schnecke erzeugt wird. Die Gesamtwärme, die von beiden Quellen geliefert wird, kann geregelt werden, um eine oder mehrere der Zuführkomponenten vorzugsweise ohne wesentliche Schädigung irgendeiner der Komponenten zu schmelzen.

[0037] Die Drehzahl der Schneckenwelle kann so eingestellt werden, dass sie gleich der oder höher als die Drehzahl ist, bei der ein Extruder gegebener Größe eine gewünschte Massendurchflussrate kombinierter Zuführkomponenten extrudieren kann.

[0038] Die Größe von Schubextrudern wird typischerweise basierend auf dem Zylinderinnendurchmesser bestimmt und reicht typischerweise von 30 mm bis 200 mm oder größer. Die Länge des Zylinders wird typischerweise als Vielfaches des Durchmessers ausgedrückt und als Längen-Durchmesser-Verhältnis (L/D-Verhältnis) angegeben. Schubextruder weisen typischerweise eine Länge auf, die von L/D-Verhältnissen von 7 bis zu solchen von über 20 reicht.

[0039] Die Betriebsbedingungen einschließlich der Temperatur an den unterschiedlichen Stellen des Extruders, des Betrags an Scherung, der auf die Zuführkomponenten ausgeübt wird (gesteuert z.B. durch die Drehzahl und die Größe und den Umfang der Schneckengewinde und Stifte), der Reihenfolge der Einführung von Zuführkomponenten und des Zustandes jeder Komponente (z.B. Temperatur und Morphologie) bei der Zuführung usw. sollten ausreichend sein, um ein wohl gemischtes (gleichförmiges), vorzugsweise pastenähnliches Gemisch der Elektrodenkomponenten als Extrudat zu produzieren. Auch sollten die Bedingungen keine übermäßige Schädigung irgendeiner Elektrodenkomponente wie z.B. des Polymers verursachen. Der Grad der Gleichförmigkeit des Extrudats kann beispielsweise visuell, durch Rasterelektronenmikroskopie oder sogar indirekt durch Betrachten elektrischer oder anderer Eigenschaften des Gemischs überwacht werden. Der Betrag der Schädigung von Komponenten wie z.B. eines Polymers kann beispielsweise durch Überwachen der Molekularmasse eines Polymers vor und nach der Verarbeitung im Extruder überwacht werden. Die kann anhand verschiedener Verfahren einschließlich der Gelpermeationschromatografie erfolgen.

[0040] Gemäß der Erfindung können die Elektrodenkomponenten durch den Schubextruder unter Anwendung minimaler Mengen von Lösungsmittel, z.B. im Wesentlichen keines Lösungsmittels, in am meisten zu bevorzugender Weise unter Anwendung keines Lösungsmittels verarbeitet werden. Um dies zu erreichen, sollte der Polymer-Salz-Komplex (die ionische Komplexverbindung, die zwischen dem ionenleitfähigen Polymer und dem Salz gebildet wird) oberhalb seiner Schmelztemperatur durch den Schubextruder verarbeitet werden, wo-

bei andere Elektrodenkomponenten im geschmolzenen Polymer-Salz-Komplex verteilt sind. Zu diesem Zweck bedeutet der Begriff „geschmolzen“ oder „in der Schmelze“ das Aufweisen einer ausreichend niedrigen Viskosität, um gleichförmiges Mischen der Zuführkomponenten zu gestatten und es dem Gemisch zu erlauben, eine pastenähnliche Konsistenz zu behalten. Vorzugsweise kann ein Polymer wie z.B. das ionenleitfähige Polymer im Extruder in einem Schmelzzustand, z.B. geschmolzen, verarbeitet werden. Jedwede Temperatur, die veranlasst, dass ein Polymer-Salz-Komplex in einem geschmolzenen Zustand existiert, ohne wesentliche Schädigung des Polymers oder anderer Elektrodenkomponenten zu verursachen, kann nützlich sein. Spezielle Beispiele nützlicher Temperaturen können vom verwendeten Polymer abhängen. Bei DAP können bevorzugte Temperaturen im Bereich von etwa 60 bis etwa 120°C, z.B. von etwa 80 bis etwa 100°C liegen.

[0041] Jeder Zuführstrom kann dem Extruder in jedweder nützlichen Form, in jedweder nützlichen Reihenfolge bereitgestellt werden, wobei jeder vorzugsweise als kontinuierlicher, konsistenter Zuführfluss bereitgestellt wird. Ausrüstung, die für das Bereitstellen eines Zuführflusses in den Schubextruder von Nutzen ist, ist wohl bekannt und kommerziell erhältlich, wobei Dosierschneckenförderer, Vibrationsförderer, Dosierpumpen, andere Extrusionsgeräte und volumetrische Förderer Beispiele sind.

[0042] Es kann jedwede Zuführkonfiguration verwendet werden, die in einem nützlichen Prozess und einem nützlichen Extrudat resultiert, wie ein Fachmann verstehen wird. Für jedweden gegebenen Prozess kann ein bestimmtes Zuführverfahren ausgewählt werden, um konsistenten kontinuierlichen Fluss der Zuführkomponenten die Verarbeitung hindurch bereitzustellen. Die Komponenten können in einer Magerzuführweise zugeführt werden, was bedeutet, dass der Gesamtmassendurchfluss kleiner als die Maximalkapazität des Extruders für den Massendurchfluss bei einem gegebenen Satz von Betriebsbedingungen (Temperatur, Drehzahl usw.) ist. Ferner maximieren die Zuführverfahren idealerweise den Durchsatz, während sie die Polymerschädigung minimieren.

[0043] In einigen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens kann das Elektrolytsalz als Erstes zugeführt werden, und das Polymer und andere Komponenten können dem Salz nachgeschaltet zugeführt werden. Diese Konfiguration kann bevorzugt sein, weil das Elektrolytsalz bei Umgebungsbedingungen spontan eine chemische Komplexverbindung mit dem Polymer (in bevorzugten Rezepturen) bildet, um ein viskoses Material zu bilden, das, würde das Polymer vorgeschaltet mit dem Salz zugeführt, an den Zuführstutzenwänden anhaften und die Zuführöffnung blockieren würde, was ein Fehlschlagen des Prozesses verursachen würde. Daher wird das Polymer vorzugsweise nachgeschaltet zugeführt. Das Polymer kann vorzugsweise vor oder mit (im Gegensatz zu nach) dem elektrisch leitfähigen Material und dem aktiven Material zugeführt werden, weil jene Materialien nicht schmelzen oder bei Temperaturen wesentlich höher als das Polymer schmelzen. Das Polymer stellt die Matrix bereit, in die das elektrisch leitfähige Material und das aktive Material verteilt werden können, was den Fluss im Extruder erleichtert.

[0044] Auch wird bei einigen bevorzugten Verfahren das Lithiumsalz vorzugsweise in Pulverform zugeführt. Das elektrisch leitfähige Material kann in der Form eines Pulvers, von Flocken oder einer Faser zugeführt werden, ist aber vorzugsweise in der Form eines Pulvers. Das aktive Material wird vorzugsweise in der Form eines Pulvers zugeführt, das eine durchschnittliche Partikelgröße (Durchmesser) im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5 µm aufweist.

[0045] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung können die Zuführströme die Form mehrerer Lösungsmittelfreier, d.h. unverdünnter Elektroden-Zuführkomponenten annehmen. Die Anordnung der Zuführströme in den Schubextruder kann variieren und kann nach irgendeiner nützlichen Konfiguration gewählt sein, jedoch werden in einer bevorzugten Ausführungsform die Komponenten einer Elektrode einem Extruder gemäß der folgenden Anordnung zugeführt: ein Elektrolytsalz, z.B. ein Lithiumsalz, wird am Zuführstutzen des Extruders zugeführt (der vorgeschaltetsten Position im Extruder, an der zuzuführendes wie z.B. Feststoffteilchen durch Schwerkraft in den Extruder zugeführt werden kann); Polymer, einschließlich mindestens etwas oder optional gänzlich ionenleitfähigen Polymers, wird nachgeschaltet zugeführt; und ein Gemisch aus aktivem Material und elektrisch leitfähigem Material wird weiter nachgeschaltet zugeführt.

[0046] Diese Ausführungsform des Prozesses ist in [Fig. 1](#) dargestellt, die einen Schubextruder **2** zeigt, bei dem ein (nicht gezeigtes) Elektrolytsalz durch Zuführer **1** an der ersten Zuführung **4** (gezeigt als der Zuführstutzen des Extruders **2**) zugeführt wird. Polymer wird an der zweiten Zuführstelle **6** unter Anwendung des Zuführers **30** zugeführt. Ein Gemisch aus aktivem Material und elektrisch leitfähigem Material wird weiter nachgeschaltet zugeführt. Jedes von diesen wird zuerst durch Zuführer **31** (für das aktive Material) bzw. Zuführer **32** (für das elektrisch leitfähige Material) zugeführt, und die zwei werden zusammengemischt und als Gemisch in einen Anschluss **8** von Seitenzuführer **5** zugeführt, der dann das Gemisch an Stelle **12** in den Extruder **2**

zuführt. Der Seitenzuführer **5** ist direkt an der Seite des Extruders an Position **12** montiert. Der Seitenzuführer **5** führt die Teilchen in formschlüssig verschiebender Weise direkt in das Innere des Extruders zu. Alternativ könnte das Gemisch durch Schwerkraft zugeführt werden. Motor **3** betreibt die Extruderschnecke mit einer gewünschten Drehzahl, wobei veranlasst wird, dass die Zuführ-Elektrodenkomponenten durch den Extruder **2** zum Ausgangsende **10** transportiert werden, das optional eine Düse oder eine Art von Formgebungsmechanismus aufweist. Zusatzausrüstung, die allgemein als Block **11** gezeigt ist, kann verwendet werden, um das Extrudat weiter zu einer gewünschten Gestalt oder Form zu formen oder zu verarbeiten; zu derartiger Zusatzausrüstung kann beispielsweise eines oder mehreres von Folgendem zählen: Kalandervalzen, ein anderer Extruder oder eine Düse usw.

[0047] Im Allgemeinen kann jede Elektrodenkomponente in den Extruder in jedweder Form und durch jedwede Technik eingeführt werden, die einen kontinuierlichen, konsistenten Fluss der Komponente bereitstellt. Erneut Bezug nehmend auf [Fig. 1](#) kann das Polymer unter manchen Umständen beispielsweise durch einen Einschneckenextruder **30** ohne Hinundherbewegung bereitgestellt werden, der das Polymer schmilzt, bevor das Polymer in den Schubextruder eingeführt wird. Dies ist ein bevorzugter Weg des Bereitstellens eines konsistenten, gleichmäßigen Flusses des Polymers zum Schubextruder. Der Extruder ohne Hinundherbewegung würde bei einer Temperatur und einer Drehzahl betrieben werden, die eine gewünschte Massendurchflussrate des Polymers in geschmolzenem Zustand zum Extruder bereitstellen. Andere kontinuierliche Extruder könnten ebenfalls verwendet werden. Die Durchflussrate von Polymer, das dem Schubextruder zugeführt wird, kann basierend auf Faktoren gewählt werden, zu denen die Kapazität des Schubextruders und die relativen Mengen der anderen Elektrodenkomponenten zählen. Während es in einigen Situationen bevorzugt sein mag, ein geschmolzenes Polymer zuzuführen, kann es in anderen Ausführungsformen des Verfahrens auch nützlich sein, ein Polymer in festem Zustand, z.B. als körnige Feststoffteilchen zuzuführen, die eine typische Form von Polymeren sind.

[0048] [Fig. 1](#) zeigt, dass ein Gemisch aus aktivem Material und elektrisch leitfähigem Material an Zuführung **8** zugeführt wird. Das aktive Material und das elektrisch leitfähige Material können gleichzeitig zugeführt werden, nachdem sie vorgemischt worden sind, oder können durch separate Zuführer **31** und **32** in die einzelne Zuführstelle **8** zugeführt werden. Ein Weg des Vormischens ist es, eine Strahlmühle zu verwenden. Siehe hierzu z.B. Beispiel 1 der US-Patentschrift Nr. 6.136.476. Beide Materialien werden vorzugsweise als Feststoffteilchen zugeführt, deren Größe im Bereich 0,1–5,0 Mikrometer liegt.

[0049] Wie ebenfalls in [Fig. 1](#) dargestellt, wird ein Extrudat **10** der verarbeiteten Elektrodenkomponenten vom Ende des Schubextruders zur weiteren Verarbeitung z.B. mit einer Düse, Kalandervalzen, einem anderen Extruder oder irgendeinem anderen nützlichen Ausrüstungselement ausgegeben. Das Extrudat kann zu einer gewünschten Konfiguration, wie z.B. einem Film oder einer Beschichtung, der bzw. die auf ein Substrat aufgebracht wird, geformt und mit anderen Komponenten eines elektrochemischen Systems kombiniert werden, wie z.B. einer Batterie, z.B. einer Lithium-Polymer-Batterie.

[0050] Vorzugsweise, aber nicht in [Fig. 1](#) gezeigt, wird das Extrudat auf ein Substrat platziert, das weitere Verarbeitung des Extrudats zu einer Elektrode erlaubt. Das Substrat kann ein Trägermaterial, ein Elektrolyt, ein Stromkollektor oder ein anderes nützliches Material sein, wie es sich für den Fachmann versteht. Insbesondere kann ein Trägermaterial aus verschiedenen bekannten Materialien hergestellt sein, einschließlich beispielsweise Polypropylen, Polyester, Polyethylen oder Polytetrafluorethylen; ein Stromkollektor kann beispielsweise aus Kupfer, Aluminium oder Edelstahl hergestellt sein; und ein Separator kann beispielsweise aus Polyethylen oder Polypropylen bestehen.

[0051] In anderen Ausführungsformen der Erfindung kann die Konfiguration der Zuführkomponenten unterschiedlich sein. Zum Beispiel stellt [Fig. 2](#) eine Konfiguration dar, bei der das Elektrolytsalz weiterhin am Zuführstutzen **4** des Extruders zugeführt wird, und ein einzelnes Zuführungsgemisch, das Polymer, aktives Material und elektrisch leitfähiges Material enthält, wird irgendwo nachgeschaltet zugeführt. [Fig. 2](#) zeigt insbesondere eine Ausführungsform, bei der ein Polymer, ein aktives Material und ein elektrisch leitfähiges Material alle drei mit separaten Zuführern **30**, **31** und **32** zugeführt und zu einem Gemisch kombiniert und Anschluss **8** von Seitenzuführer **5** und dann Extruder **2** an Position **12** zugeführt werden.

[0052] Noch eine unterschiedliche mögliche Konfiguration ist in [Fig. 3](#) dargestellt. Wie dargestellt ist, wird das Elektrolytsalz am Zuführstutzen **4** des Extruders zugeführt. Ein Gemisch, das nur Teile der Gesamtmengen an aktivem Material und elektrisch leitendem Material in der Elektrode und die Gesamtmenge an ionenleitfähigem Polymer enthält, wird an einer nachgeschalteten Zuführungsposition **6** zugeführt. Insbesondere führt jeder der Zuführer **30**, **33** und **34** separat Polymer, aktives Material und elektrisch leitfähiges Material in ein kombi-

niertes Gemisch zu, das an Position **6** von Extruder **2** zugeführt wird. Weiter nachgeschaltet wird ein Gemisch der übrigen Mengen aktiven Materials und elektrisch leitfähigen Materials zugeführt. Insbesondere werden das aktive Material und das elektrisch leitfähige Material jeweils separat mit Zuführern **31** und **32** zugeführt und werden zu einem Gemisch kombiniert und Anschluss **8** von Seitenzuführer **5** und dann Extruder **2** an Position **12** zugeführt.

[0053] Ein bevorzugtes elektrochemisches System betrifft eine Batterie, die mindestens eine Kathode, mindestens eine Anode, einen Separator und/oder ein Elektrolyt aufweist.

[0054] Die Anode beispielsweise einer Lithium-Batterie kann im Allgemeinen aus Verbundmaterial oder Film bestehen. Die Anode wird im Allgemeinen auf einen Streckmetallsieb- oder Metallfolien-Stromkollektor (vorzugsweise Aluminium, Kupfer oder Nickel) unter Anwendung eines beliebigen einer Vielzahl von Prozessen aufgelegt, wie z.B. Beschichten, Gießen, Pressen oder Extrusion. Zu speziellen Beispielen geeigneter Batterieanoden zählen Lithium-Metall, Lithium-Metalllegierungen, Natrium-Metall, Kohlenstoff-basierte Materialien wie z.B. Graphit, Koks, Kohlenstofffaser, Pech, Übergangsmetalloxide (wie z.B. $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ und LiWO_2) und lithiiertes Zinnoxid. Im Falle von Lithiumionen-Batterien kann das Lithium in ein Wirtsmaterial wie z.B. Kohlenstoff (d.h. um lithiierten Kohlenstoff zu ergeben) oder Kohlenstoff, der mit anderen Elementen legiert ist (wie z.B. Silicium, Bor und Stickstoff), ein leitfähiges Polymer oder einen anorganischen Wirt interkaliert sein, der interkalierbar ist (wie z.B. $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Das Material, das die Anode umfasst, kann auf Folienstützstoff (z.B. Nickel und Kupfer) getragen oder in ein Streckmetallsieb gepresst und mit verschiedenen anderen Metallen legiert sein. Auch kann im Falle einer Lithium-Metallfolie kein Stromkollektor erforderlich sein.

[0055] Lithium-Batterien und -Superkondensatoren können einen Separator enthalten, um Kurzschlussbildung zwischen der Kathode und der Anode zu vermeiden. Der Separator einer Batterie besteht üblicherweise aus einer einlagigen oder mehrlagigen Folie aus mikroporösem Polymer (typischerweise Polyolefin, z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Kombinationen davon), die eine vorgegebene Länge und Breite aufweist und eine Dicke von weniger als 10 Mils (0,025 cm) aufweist. Siehe hierzu beispielsweise die US-Patentschriften Nr. 3.351.495 (Larsen et al.), 4.539.256 (Shipman et al.), 4.731.304 (Lundquist et al.) und 5.565.281 (Yu et al.). Die Porengröße in diesen mikroporösen Membranen, typischerweise mit einem Durchmesser von etwa 5 Mikrometern, ist ausreichen groß, um den Transport von Ionen zu erlauben, ist aber ausreichen klein, um Kathoden-Anoden-Kontakt entweder direkt oder durch Teilchendurchdringung oder Dendrite zu verhindern, die sich auf den Elektroden bilden können. In einer anderen Batterie-Ausführungsform kann der Separator ein ionenleitfähiges Polymer und ein Salz ähnlich jenem umfassen, das für die Elektrodenzusammensetzung beschrieben ist.

[0056] Während die Erfindung sehr speziell im Hinblick auf die Herstellung gewisser Kathoden beschrieben worden ist, ist die Erfindung nicht auf irgendwelche speziellen Ausführungsformen begrenzt, die in dieser Beschreibung identifiziert sind. Beispielsweise kann die Erfindung auch auf die Herstellung von Anoden angewendet werden. Eine Anode einer herkömmlichen Lithiumionen-Batterie umfasst typischerweise einen Graphit-Verbundstoff mit einem Binder wie z.B. Polyvinylidenfluorid (PVDF). Das Graphit ist in diesem Fall das aktive Material, das Lithium interkaliert. Die Anode könnte gemäß der Erfindung durch abwechselndes Verwenden eines ionenleitfähigen Polymers wie z.B. Polyethylenoxid zusammen mit einem Elektrolytsalz in dem Verbundstoff mit dem Graphit hergestellt werden.

[0057] Die Erfindung wird, ohne dass ein Begrenzen darauf beabsichtigt ist, durch die folgenden Beispiele weiter beschrieben.

BEISPIEL 1

[0058] Der Prozess verwendete einen Einschnckenkolbenextruder (Reciprocating Single Screw Extruder, RSSE) des Typs Buss Kneader[®] MKS30 (Guss Compounding Systems AG, Pratteln, Schweiz), der mit interner Wasserkreislaufkühlung aller Zonen modifiziert war. Der RSSE hatte 30 mm Durchmesser und eine Länge von 18 L/D (Länge/Durchmesser). Der Gesamtdurchsatz betrug 3,62 kg/h (8 lbs./hr.). Der RSSE-Zylinder wurde nahe dem Zuführstutzen mit umlaufendem Kühlwasser gekühlt. Der Abschnitt des RSSE-Zylinders vom Zuführstutzen bis zu einer Stelle bei L/D gleich 5,5 wurde auf einen Temperatursollwert von 60°C erwärmt. Der Abschnitt des RSSE-Zylinders von einer Stelle bei L/D gleich 5,5 bis gleich 18 wurde auf einen Temperatursollwert von 80°C erwärmt. Die Temperatur des Extrudats am Ende des RSSEs war gleich 81–85 Grad C. Der RSSE arbeitete mit 240 U/min. An der Seite des RSSEs wurde an der Stelle bei L/D gleich 10,8 ein Doppelschnecken-Seitenzuführer angebracht. 0,22 kg/h Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (3M, St. Paul, MN, USA) wurden von einem Dosierförderer Ktron T20 (K-Tron America, Pitman, New Jersey, USA) in den RS-

SE-Zuführstutzzentrichter zugeführt. 5,0 kg Ethylenoxid/Propylenoxid/Allylglycidylether-Copolymer (DAP, erhältlich von Daichi-Cogyo Seiyaku, Japan) und 0,025 kg Antioxidans Santanox R (Flexsys America L. P., Akron, Ohio, USA) wurden in einem Marion-Paddelmischer (Marion Mixers Inc., Marion, Iowa, USA) 5 Minuten lang vorgemischt. 1,0 kg/h dieses „Polymerpulvers“ wurde von einem anderen, identischen Ktron-Förderer in einen Einzelschneckenextruder mit 3/4" Durchmesser (Davis-Standard Killion, Pawcatuck, Connecticut, USA) zugeführt, der das Polymer schmolz und Druck bereitstellte, um das geschmolzene Polymer an einer Stelle bei $L/D = 4,2$ direkt in den RSSE zu spritzen. Ein „Kathodenpulver“ wurde gemäß dem Verfahren hergestellt, das in Beispiel 1 von US 6.136.476 „Methods for Making Lithium Vanadium Oxide Electrode Materials“ beschrieben ist, mit der Ausnahme, dass in diesem Beispiel das „Kathodenpulver“ aus 96 Gewichts-% Oxid und 4 Gewichts-% Kohlenstoff bestand. 2,4 kg/h des vorgemischten „Kathodenpulvers“ wurde von einem anderen, identischen Ktron-Förderer in den Seitenzuführer des RSSEs zugeführt, der das Pulver an einer Stelle bei $L/D = 10,8$ in den RSSE förderte, wo es dann mit dem Polymer und dem Lithiumsalz verbunden wurde. Es wurden Proben in einer Aluminiumpfanne gesammelt und dann in einem Polyethylenbeutel vor dem Testen versiegelt. Dieses Beispiel steht für eine Anreicherung von 62 Gewichts-% des aktiven Oxidmaterials. Die REM des extrudierten Materials zeigte eine ausgezeichnete verteilte Mischung (siehe [Fig. 4](#)). Es wurde eine Analyse der Partikelgröße vorgenommen und für ähnlich jener eines herkömmlichen Lösungsmittel-Beschichtungs-Verfahrens befunden. Ein rundes Stück, näherungsweise 20 mm Durchmesser und näherungsweise 5 mm dick, wurde von der Hauptmasse der Extrudatprobe abgeschnitten. Das Stück wurde zwischen zwei Bögen aus niedrig trennmittelbeschichtetem PET platziert und in mehreren Durchläufen durch eine Zweiwalzenvorrichtung zu einem dünnen Film kalandriert. Die Enddicke des Kathodenfilms betrug 30–90 Mikrometer. Die Oberflächenrauigkeit wurde mit einem WYKO-Vertikalabtastinterferometer gemessen (Veeco Instruments, Inc., Plainview, NY, USA) und zeigt sich als weit überlegen gegenüber Kathodenfilmen, die durch Lösungsmittel-Beschichtung hergestellt wurden. Der Film wurde auf Kohlenstoff-beschichtete Aluminiumfolie laminiert (Rexam Image Products, South Hadley, Massachusetts, USA), und die resultierende Kathodenbaugruppe wurde in einer Unterdruckkammer 80 Minuten lang bei 100°C getrocknet und zur Verwendung in einer elektrochemischen Zelle vorgesehen. Eine elektrochemische Zelle wurde gemäß den Vorgehensweisen angefertigt und geprüft, die unter „HERSTELLUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN ZELLE“ und „ZYKLUSPROTOKOLL“ beschrieben sind. Die Zellenentladekapazität blieb größer als 80 % ihrer ursprünglichen Kapazität, und der coulombsche Wirkungsgrad blieb über 100 Zyklen größer als 98 %.

HERSTELLUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN ZELLE

[0059] Eine Probe von einem Inch (= 2,54 cm) Durchmesser einer Kathodenbaugruppe, die in Beispiel 1 hergestellt wurde, wurde ausgestanzt und unter einem Vakuum von 40 kPa und einem Druck von 4,24 kPa bei 80°C 15 Minuten lang auf eine feste polymere Elektrolytschicht laminiert, die auf einer Seite einer Lithium-Metall-Anode befestigt worden war, wie in US-Patentschrift Nr. 4.897.917 (Gauthier et al.) beschrieben. Feststoffpolymerelektrolyt-Zusammensetzungen wurden wie folgt hergestellt. 100 Gewichtsteile Ethylenoxid/Propylenoxid/Allylglycidylether-Copolymer (erhältlich von Dai-Ichi-Cogyo Seiyaku, Japan) wurden in 150 Gewichtsteilen 4:1 Volumen:Volumen Acetonitril:Toluol gelöst. 21,7 Gewichtsteile Lithiumbistrifluormethylsulfonimid und 1 Gewichtsteil Irgacure 651-Fotoinitiator (erhältlich von Ciba-Geigy) wurden der Reihe nach unter Rühren nach jedem Hinzufügen hinzugefügt, bis die Feststoffe gelöst waren, um eine Polymerlösung zu bilden. Ein Aliquot der oben beschriebenen Polymerlösung wurde mithilfe einer herkömmlichen Rakelstreichmaschine in einer dünnen Schicht (um nach dem Trocknen eine Schicht von etwa 24 µm bereitzustellen) auf einen Polypropylenfilm-Stützstoff aufgetragen und dann bei 80°C getrocknet, um einen Feststoffpolymerelektrolytfilm zu bilden. Unmittelbar nach dem Trocknen wurde der resultierende Film durch eine Kammer geführt, um die trockene Beschichtung einer Ultraviolettlichtquelle auszusetzen, um das Polymer zu vernetzen. Der Film wurde dann gelagert, bis er in einer elektrochemischen Zelle verwendet wurde. Alternativ kann der Feststoffpolymerelektrolytfilm auch durch irgendein Extrusionsverfahren hergestellt werden. Das elektrochemisch aktive Gebiet wurde durch eine kreisförmige Maske aus Polypropylen definiert, das zwischen der Kathode und der Feststoffpolymerelektrolytschicht platziert wurde. Das aktive Gebiet war 3,87 cm² (0,6 Square-Inch) groß. Die laminierte Struktur wurde zwischen zwei Messingscheiben unter Anwendung eines Heißklebers heißgesiegelt. Der Siegelprozess stellt Schutz vor der Umgebungsatmosphäre und elektrische Kontakte bereit, die für die elektrochemische Entwicklung erforderlich sind.

ZYKLUSPROTOKOLL

[0060] Die elektrochemische Zyklusleistung wurde durch Entladen und Wiederaufladen der Zelle in der folgenden Art und Weise erlangt. Während des Entlade-Halbzzyklus wurde die Zelle bei 2,55 mW konstanter Leistung 36 Sekunden lang oder bis auf 2,0 Volt entladen, dann bei 20,4 mW konstanter Leistung 8 Sekunden lang oder bis auf 1,7 Volt entladen, dann bei 12,75 mW konstanter Leistung 24 Sekunden lang oder bis auf 1,7

Volt entladen, bei 5,1 mW konstanter Leistung **8** Sekunden lang geladen, bei 5,1 mW konstanter Leistung **32** Sekunden lang oder bis auf 2,2 Volt entladen, bei 5,1 mW konstanter Leistung **8** Sekunden lang geladen und 14 Sekunden lang ruhen gelassen. Diese Abfolge von Entlade- und Ladeschritten, die auch als dynamischer Belastungstest (Dynamic Stress Test, DST) bekannt ist, wurde wiederholt, bis entweder die gewünschte Entladekapazität erreicht wurde oder eine der unteren Spannungsgrenzen erreicht wurde. An jenem Punkt war der Entlade-Halbzyklus abgeschlossen, und die Zelle ging in den Wiederauflade-Halbzyklus über, der bei 1,2 mA Konstantstrom bis auf 3,1 Volt ausgeführt wurde. Diesem Prüfzyklus wurde die Zelle wiederholt unterzogen, und die Gesamtentladekapazität sowie andere Zyklusparameter wurden aufgezeichnet.

BEISPIEL 2

[0061] Der Prozess nach Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Betreiben des RSSEs mit 175 U/min. REM und Partikelgrößenverteilung waren Beispiel 1 ähnlich.

BEISPIEL 3

[0062] Der Prozess nach Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Betreiben des RSSEs mit 200 U/min. REM und Partikelgrößenverteilung waren Beispiel 1 ähnlich.

BEISPIEL 4

[0063] Der Prozess nach Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei 100.000 MW Polyethylenoxid (PEO) (Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut, USA) das DAP-Polymer ersetzten. Außerdem betrugen die Zuführraten 0,22 kg/h für das Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid, 1,04 kg/h für das „Polymerpulver“ und 1,17 kg/h für das „Kathodenpulver“. Dies steht für 48 % Anreicherung des „Kathodenpulver“-Materials.

BEISPIEL 5

[0064] Der Prozess nach Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit einer höheren Anreicherung von 65 % Anreicherung des „Kathodenpulver“-Materials. Die Zuführraten betrugen 0,16 kg/h für das Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid, 0,75 kg/h für das „Polymerpulver“ und 1,68 kg/h für das „Kathodenpulver“. Eine Probe des Extrudats aus diesem Prozess wurde zu einer elektrochemischen Zelle gemacht und geprüft.

Beispiel	Salz kg/h	Polymerpulver kg/h	Kathodenpulver kg/h	Extruder U/min	% „Aktive“ Anreicherung
1	0.22	1.0	2.4	240	62
2	0.22	1.0	2.4	175	62
3	0.22	1.0	2.4	200	62
4	0.22	1.04	1.17	200	46
5	0.16	0.75	1.68	200	62

Patentansprüche

1. Verfahren für das Kombinieren von Elektrodenkomponenten, die folgendes umfassen:

- ein aktives Material,
 - ein elektrisch leitfähiges Material,
 - ein ionenleitfähiges Polymer,
 - ein Elektrolytsalz
 - und weniger als 0,5 Gewichtsprozent eines Lösungsmittels,
- wobei das Verfahren die Verarbeitung der Elektrodenkomponenten unter Anwendung eines Einschneckenkolbenextruders umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei jede Elektrodenkomponente ein trockenes Material ist, das kein Lösungsmittel enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das ionenleitfähige Polymer ein Polymer von Polyalkylenoxid oder ein Copolymer von Polyalkylenoxid umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Elektrolytsalz aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhexafluoroarsenat, Lithiumperchlorat, Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumtrifluoroborat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid, Lithiumbis(perfluorethansulfonyl)imid, Lithiumtris(trifluormethansulfonyl)methid und Gemischen daraus ausgewählt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Extruder Mehrfachzuführungen und ein nachgeschaltetes Extruderende umfasst, und wobei

- das Ionensalz in den Extruder an einer ersten Zuführungsposition zugeführt wird,
- das ionenleitfähige Polymer, das aktive Material und das elektrisch leitfähige Material jeweils in den Extruder an einer oder mehreren Zuführungspositionen zugeführt werden, die der Zuführungsposition des Ionensalzes nachgeschaltet sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das ionenleitfähige Polymer als Schmelze in den Extruder eingeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das ionenleitfähige Polymer an einer zweiten Position in den Extruder eingeführt wird, die der ersten Zuführungsposition nachgeschaltet ist, und ein Gemisch, das aktives Material und elektrisch leitfähiges Material umfasst, an einer dritten Zuführungsposition zugeführt wird, die der zweiten Position nachgeschaltet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei ionenleitfähiges Polymer, aktives Material und elektrisch leitfähiges Material miteinander kombiniert werden und an einer zweiten Zuführungsposition als ein einzelnes Gemisch in den Extruder eingeführt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 5, wobei ein Gemisch, das aktives Material, elektrisch leitfähiges Material und ionenleitfähiges Polymer umfasst, an einer zweiten Zuführungsposition zugeführt wird und ein Gemisch, das aktives Material und elektrisch leitfähiges Material umfasst, an einer dritten Zuführungsposition zugeführt wird, die der zweiten Zuführungsposition nachgeschaltet ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

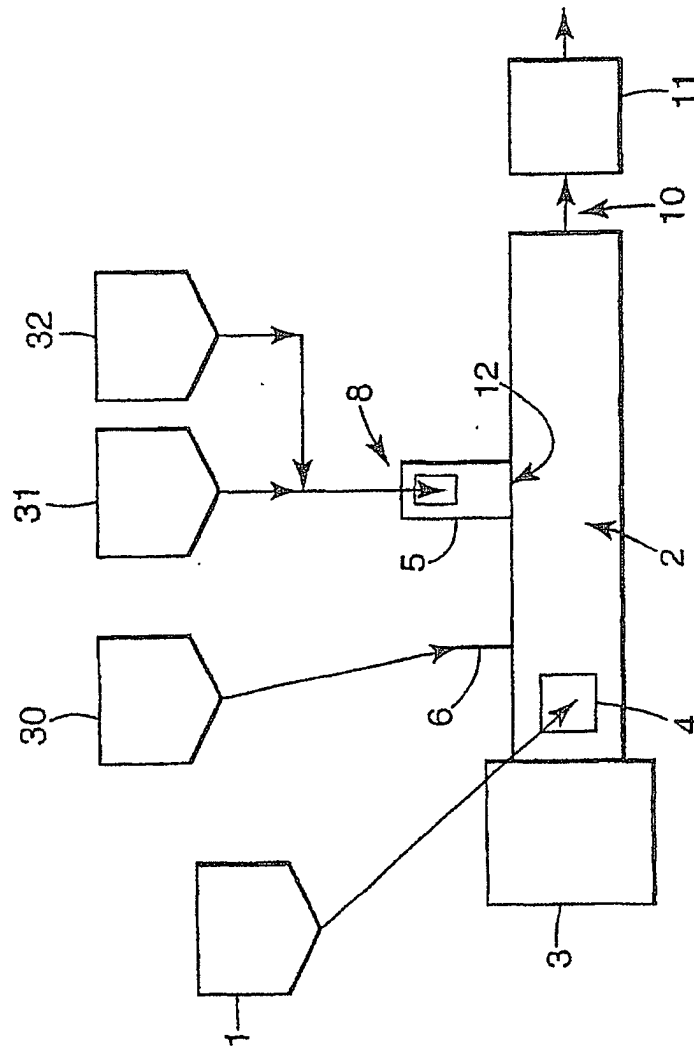


Fig. 1

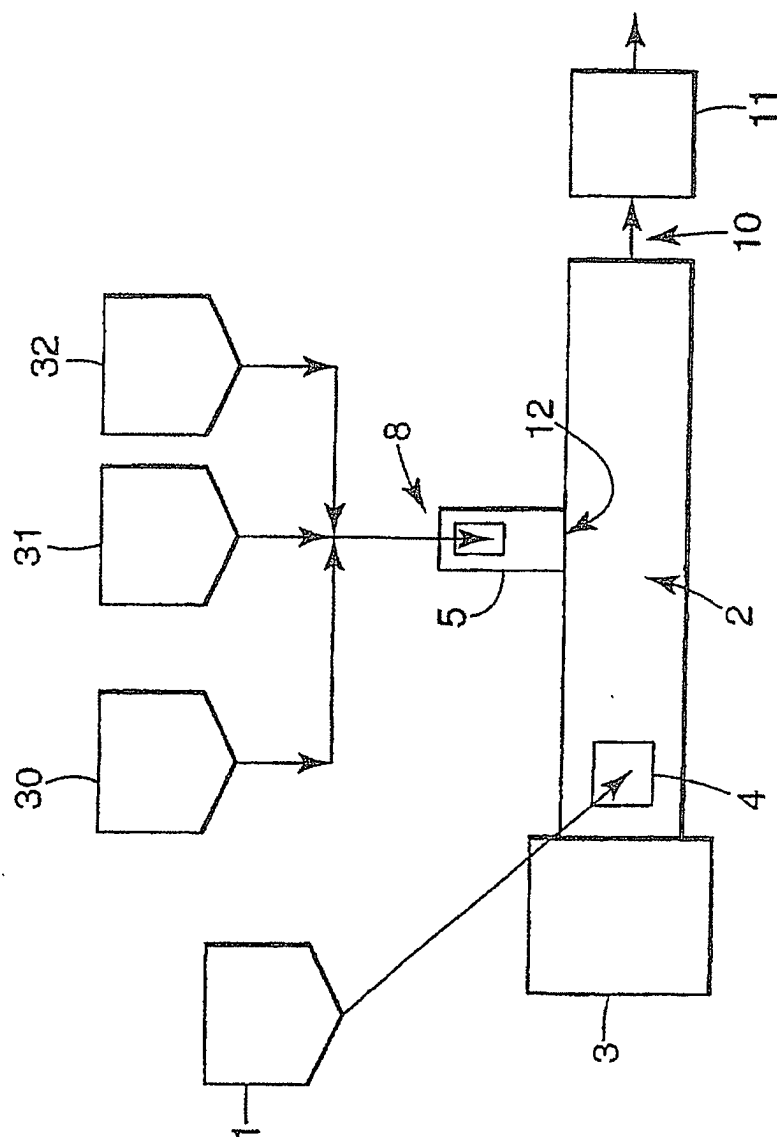


Fig. 2

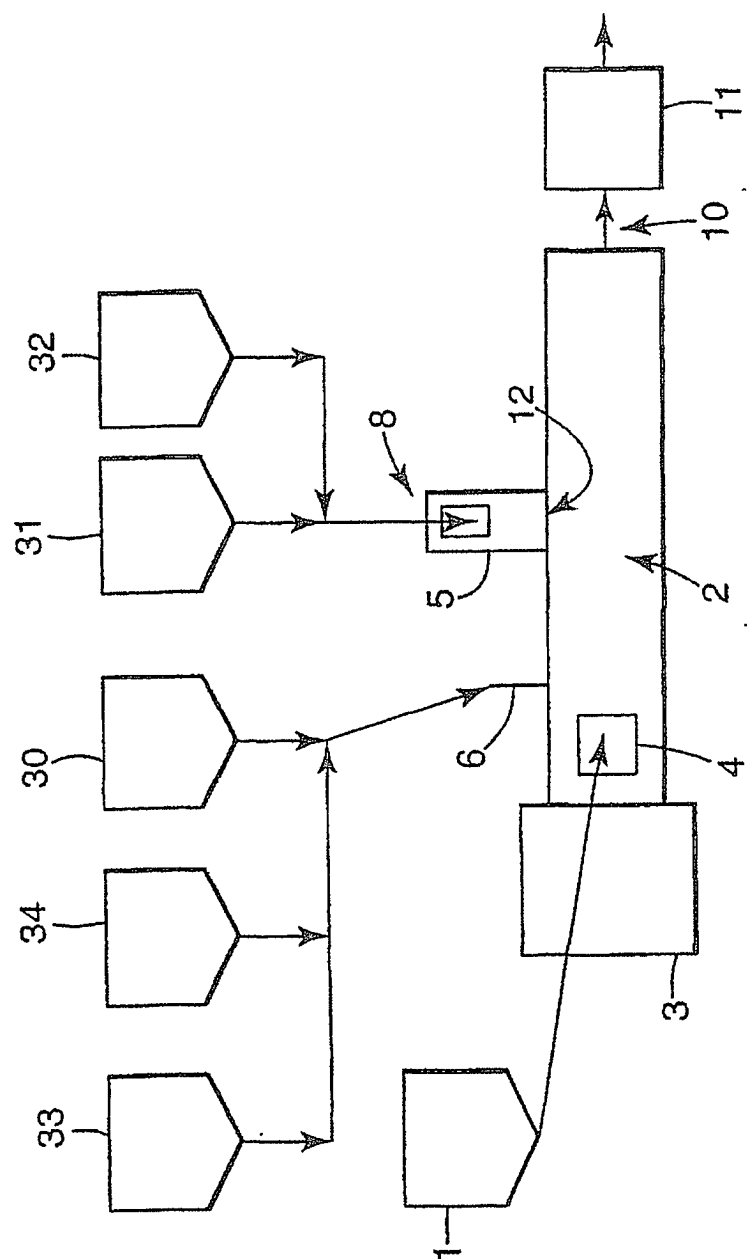
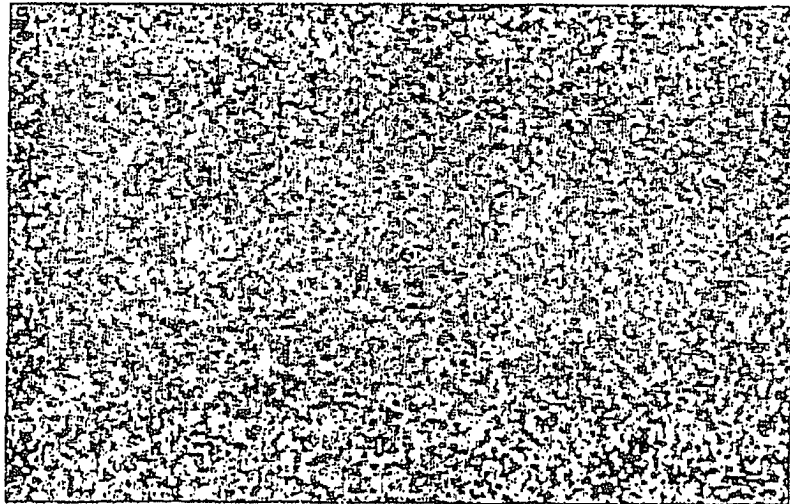


Fig. 3



10 $\overline{\text{OU}}$ CATC

Fig. 4