



(10) **DE 10 2017 213 024 A1** 2019.01.31

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2017 213 024.5**

(22) Anmeldetag: **28.07.2017**

(43) Offenlegungstag: **31.01.2019**

(51) Int Cl.: **H01M 4/139** (2010.01)

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München,
DE; Universität Bremen, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:

**ZACCO Patentanwalts- und
Rechtsanwalts-gesellschaft mbH, 28195 Bremen,
DE**

(72) Erfinder:

**Kun, Robert, Dr., 28211 Bremen, DE; Gockeln,
Michael, 28213 Bremen, DE; Busse, Matthias,
Prof. Dr., 28757 Bremen, DE; Schwenzel, Julian,
Dr., 27777 Ganderkesee, DE; Mädler, Lutz, Prof.
Dr., 28355 Bremen, DE; Pokhrel, Suman, Dr.,
28357 Bremen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2012 / 0 328 793 A1

**PATEY, Timothy J., et al. Flame co-synthesis
of LiMn2O4 and carbon nanocomposites for high
power batteries. Journal of power sources, 2009,
189. Jg., Nr. 1, S. 149-154.**

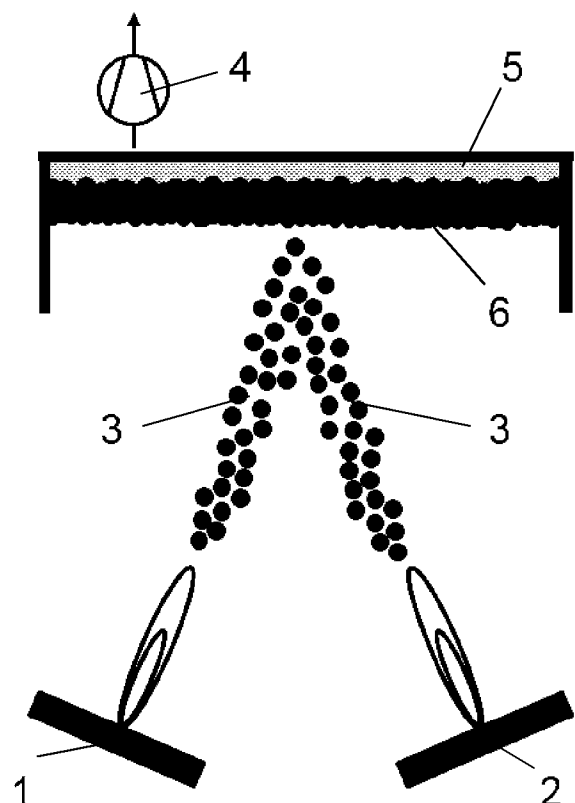
**SCHOPF, Sven O.; SALAMEH, Samir; MÄDLER,
Lutz. Transfer of highly porous nanoparticle
layers to various substrates through mechanical
compression. Nanoscale, 2013, 5. Jg., Nr. 9, S.
3764-3772.**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Batteriezellen**

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Batteriezellen werden ein oder mehrere Präkursoren für eine Synthese des Aktivmaterials der Batteriezellen und ein oder mehrere Kohlenstoffpräkursoren bereitgestellt und simultan mittels einer Doppelflammensprühpyrolyse in das Aktivmaterial und ein Kohlenstoffadditiv umgewandelt. Die beiden hierbei gebildeten Aerosolströme werden miteinander vermischt und die vermischten Aerosole unter Bildung einer Kompositschicht auf einem Partikelkollector gesammelt. Die Kompositschicht wird anschließend in einem Laminierungsprozess unter Anwendung von Druck mit einem als Stromkollector dienenden elektrisch leitfähigen Substrat oder einem ionenleitfähigen Substrat verbunden. Das vorgeschlagene Verfahren kommt mit lediglich zwei Prozessschritten aus und ermöglicht eine kostengünstige Herstellung von Elektroden, insbesondere für Lithium-Ionen-Batterien.



Beschreibung

Technisches Anwendungsgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Batteriezellen, bei dem eine Doppelflammensprühpyrolyse zur Herstellung des Aktivmaterials der Batteriezellen eingesetzt wird.

[0002] Sekundäre Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder Lithium-Ionen-Batterien (LIB) gehören heutzutage zu den vielversprechendsten Technologien, um den Energiebedarf mittels mobiler und stationärer Energiespeichersysteme leistungsgerecht zu decken. Bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien spielen jedoch derzeit noch die sehr hohen Produktionskosten eine maßgeblich limitierende Rolle. Die hohen Kosten entstehen dabei u.a. durch die komplizierten Produktionsschritte. So stellt vor allem die Elektrodenherstellung für die Batteriezellen bei dem derzeit üblichen Verfahren noch einen technisch komplexen Prozess dar. Zunächst müssen hierfür alle benötigten Batterie-Aktivmaterialien (BAM) sowie zusätzlich leitfähige Additive, Binder und Lösungsmittel zugekauft werden. Diese Materialien werden zu streichfähigen Suspensionen verarbeitet, mit denen anschließend die als Stromkollektor dienenden elektrisch leitfähigen Substrate beschichtet werden. Nach dem Trocknen und Kalandern wird die damit erhaltene Elektrode dem nachfolgenden Produktionssegment, der Zellaassemblierung, zugeführt. Diese vielen Prozessschritte für die Herstellung der Elektroden, aber auch der Einsatz von Bindern, die die Energiedichte der fertigen Zellen dezimieren, sowie die Nutzung und Wiederaufbereitung giftiger Lösungsmittel sind von technischem und ökologischem Nachteil und treiben die Kosten der konventionellen Elektrodenfabrikation maßgeblich in die Höhe.

Stand der Technik

[0003] Aus der US 2012/0328793 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Komponenten für Ultra-/Superkondensatoren oder Lithium-Ionen-Batterien beschrieben, bei dem die Aktivmaterialien ausgehend von festen, flüssigen oder gasförmigen Präkursoren synthetisiert werden. Die Präkursoren werden hierzu für eine chemische und thermische Behandlung in eine heiße Flamme oder ein heißes Plasma injiziert. Die auf diese Weise erhaltenen Partikel werden dann direkt auf einem beweglichen, elektrisch leitfähigen Substrat, das als Stromkollektor dient, abgeschieden. Durch Benutzung einer zweiten Düse ist eine Kohlenstoffzuführung durch Zugabe fluider oder fester Präkursoren möglich. Der Kohlenstoff wird in diesem Fall auf der zuvor aufgesprühten Schicht des Aktivmaterials aufgetragen oder umgekehrt. Dadurch entsteht eine schichtartige Abfolge des Aktivmaterials und des Kohlenstoffs auf dem elektrisch leitfähigen Substrat.

Die Porosität der aufgetragenen Schichtfolge kann über parallele Walzen kontrolliert werden, durch die das elektrisch leitfähige Substrat mit der aufgetragenen Schichtfolge gefördert wird.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Batteriezellen anzugeben, mit dem eine kostengünstige Herstellung auch von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien ermöglicht wird.

Darstellung der Erfindung

[0005] Die Aufgabe wird mit dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche oder lassen sich der nachfolgenden Beschreibung sowie den Ausführungsbeispielen entnehmen.

[0006] Bei dem vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Batteriezellen werden ein oder mehrere metallorganische oder anorganische Präkursoren für eine Synthese eines Aktivmaterials der Batteriezellen sowie ein oder mehrere Kohlenstoff-Präkursoren in jeweils in einer sprühfähigen Form, d.h. als Flüssigkeit oder in einem flüssigen Medium, bereitgestellt. Die Präkursoren für die Synthese des Aktivmaterials werden dann über eine erste Düse in eine erste Pilotflamme und die Kohlenstoff-Präkursoren gleichzeitig über eine zweite Düse in eine zweite Pilotflamme gesprüht, um auf diese Weise mittels Doppelflammensprühpyrolyse das Aktivmaterial und ein Kohlenstoffadditiv als Aerosole in zwei Aerosolströmen zu erhalten. Die beiden Düsen werden dabei so angeordnet und ausgerichtet, dass sich die beiden Aerosolströme an einer Stelle treffen und physikalisch miteinander vermischen. Die auf diese Weise erhaltenen vermischten Aerosole werden unter Bildung einer Kompositschicht aus den vermischten Aerosolen auf einem Partikelkollektor gesammelt. Diese Kompositschicht wird anschließend in einem Laminierungsprozess unter Anwendung von Druck mit einem als Stromkollektor dienenden elektrisch leitfähigen Substrat, insbesondere einer elektrisch leitfähigen Folie oder einem Blech, oder mit einem ionenleitfähigen Substrat, insbesondere einer ionenleitenden Feststoffelektrolyt-Membran verbunden.

[0007] Das vorgeschlagene Verfahren kombiniert somit die Technik der Doppelflammensprühpyrolyse zur Herstellung eines Komposits aus dem Batterie-Aktivmaterial (BAM) und einem Kohlenstoffadditiv mit einem Laminierungsschritt, bei dem dieses Komposit auf das als Stromkollektor dienende elektrisch leitfähige Substrat oder ein ionenleitfähiges Substrat übertragen wird. Damit wird ein alternatives, kostengünstiges Verfahren zur Herstellung der Elektroden für Batteriezellen bereitgestellt, das mit nur zwei Prozessschritten auskommt. Es werden keine vorgefertigten

Batterie-Aktivmaterialien benötigt. Vielmehr werden diese inklusive eines Kohlenstoffadditivs flexibel und zweckgerichtet während des Verfahrens hergestellt, um daraus unmittelbar anschließend eine vollfunktionsfähige Elektrode für Batteriezellen zu fertigen. Das Verfahren zeichnet sich damit durch eine geringe Anzahl an Prozessschritten, durch geringen Materialverbrauch ohne Binder und ohne Lösungsmittel, durch eine autonome Aktivmaterial- und Kohlenstoffsynthese und damit insgesamt durch eine kosteneffiziente Elektrodenherstellung aus.

[0008] Die Synthese des Batterie-Aktivmaterials basiert bei dem vorgeschlagenen Verfahren auf der Flammensprühpyrolyse. Für diese Synthese werden zunächst vorwiegend metallorganische Präkursoren in entsprechendem Molverhältnis in Lösung gebracht. Eine Nutzung anorganischer Präkursoren ist jedoch auch möglich. Die dadurch erhaltene Ausgangslösung wird mit gewünschter Förderrate, bspw. im Bereich von 1 bis 10 mL/min, in eine Düse geleitet und durch ein Dispersionsgas, bspw. mit ca. 1,5 bis 8 L/min, atomisiert. Dieser Sprühnebel wird durch eine bereits entzündete Pilotflamme, vorzugsweise bestehend aus vorgemischtem Sauerstoff und Methan, bspw. mit jeweils 1,5 bis 8 l/min, entzündet. In der Sprühflamme verbrennen bei Nutzung von metallorganischen Präkursoren die organischen Bestandteile der Präkursoren zu bspw. CO, CO₂ und H₂O und simultan entsteht aus den reagierten Metallionen durch Nukleation und Koagulation ein Aerosol von nanopartikulären Metalloxiden oder Metall-Polyanion-Verbindungen, z.B. Lithium-Metall-Phosphaten. Dieses Aerosol wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe auf einen feinen gasdurchlässigen Partikelkollektor geleitet, auf dem die Partikel schließlich gesammelt werden. Vorzugsweise wird hierzu ein Partikelkollektor aus Glas- oder Metallfasern, Metallschaum oder Metallnetzen eingesetzt. Beispiele für geeignete Batterie-Aktivmaterialien, die zur Elektrodenherstellung in Frage kommen, sind Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), LiFePO₄ (LFP) oder LiMn₂O₄ (LMO), die sich für die Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien eignen. Auch andere verwandte und dotierte/substituierte Varianten sind möglich. Für die Herstellung anderer Batteriearten werden entsprechend andere Aktivmaterialien eingesetzt bzw. synthetisiert. Durch die vom Prinzip identisch ablaufende simultane Verbrennung eines Kohlenstoff-Präkursors über eine zweite Düse und eine zweite Pilotflamme wird ein Kohlenstoffadditiv in situ hergestellt. Die beiden Düsen sind so positioniert, dass sich die produzierten Aerosolströme in einem Punkt treffen und physikalisch vermischen, bevor die Aerosole auf dem Partikelkollektor gesammelt werden. Damit wird auf dem Partikelkollektor eine Kompositschicht aus den vermischten Aerosolen (Batterie-Aktivmaterial und Kohlenstoffadditiv) erhalten.

[0009] Ein Vorteil der eingesetzten Technik der Doppel-Flammensprühpyrolyse ist, dass damit die Eigen-

schaften des Aktivmaterials und des Additivs, bspw. Partikelgröße, Kristallinität und Quantität, simultan aber unabhängig voneinander beeinflusst werden können. Durch gezielte Düsenpositionierung und Wahl der Flammenparameter können darüber hinaus auch Kohlenstoff-Umhüllungen („core/shell“-Strukturen) um die Aktivmaterial-Partikel produziert werden. Die finale Elektrodenbeladung kann bei dem vorgeschlagenen Verfahren durch die Dauer des Sprühvorganges gesteuert werden.

[0010] Unmittelbar im Anschluss an diese Erzeugung der Kompositschicht erfolgt die Übertragung dieser Schicht auf ein elektrisch leitfähiges Substrat, insbesondere eine elektrisch leitfähige Folie oder ein metallisches Blech, das als Stromkollektor der Elektrode dient. Für die Herstellung von feststoffelektrolytbasierten Batteriezellen erfolgt die Übertragung auf ein entsprechend ionenleitfähiges Substrat. Diese Übertragung auf das elektrisch leitfähige oder ionenleitfähige Substrat erfolgt in einem Laminierungsprozess unter Anwendung von Druck. Dieser Herstellungsprozess durch Laminierung kann für flüssigelektrolytbasierte Lithium-Ionen-Systeme durch Anpassung des bei der Laminierung angewendeten Drucks und damit der Porosität und elektrischen Leitfähigkeit angepasst werden.

[0011] In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird für diesen Laminierungsprozess der Partikelkollektor inklusive des anhaftenden Komposits mit der materialbeladenen Seite auf das elektrisch leitfähige oder ionenleitfähige Substrat, bspw. eine Stromsammelrolle, gelegt und dem Laminierungsinstrument zugeführt. Umgekehrt kann selbstverständlich auch das elektrisch leitfähige oder ionenleitfähige Substrat auf den Partikelkollektor mit der Kompositschicht aufgelegt werden. Zwischen zwei parallelen Walzen werden dann die Partikel bzw. die daraus gebildete Kompositschicht - mit oder ohne zusätzliche Temperatureinwirkung - durch gezielte Druckabgabe auf das elektrisch leitfähige oder ionenleitfähige Substrat transferiert. Grundsätzlich kann je nach Ausgestaltung der Partikelkollektor nach dem Laminierungsprozess von der Kompositschicht abgelöst und wiederverwertet werden oder - falls er aus geeignetem Material, bspw. Glas- oder Metallfasern besteht - auch auf der Kompositschicht verbleiben und eine Funktion als Separator (Glas) bzw. Stromkollektor (Metall) der zukünftigen Batteriezelle erfüllen.

[0012] Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht in einer vorteilhaften Ausgestaltung auch die Herstellung bipolarer Elektroden, bei denen auf gegenüberliegenden Seiten des als Stromkollektor dienenden elektrisch leitfähigen Substrats oder des ionenleitfähigen Substrats Aktivmaterialien unterschiedlicher Polarität (Positiv-Elektrodenaktivmaterial (Kathodenaktivmaterial) und Negativ-Elektrodenaktivmaterial

(Anodenaktivmaterial)) aufgebracht sind. Die eine Seite des Substrats ist dabei mit einem positiven und die andere Seite mit einem negativen Aktivmaterial/Kohlenstoffkomposit beschichtet. Die unterschiedlichen Komposite werden hierbei gemäß dem vorliegenden Verfahren mit der bereits beschriebenen Doppelflammensprühyrolyse aus unterschiedlichen Präkursoren hergestellt und auf getrennten Partikelkollektoren als Kompositschicht gesammelt. Bei Einsatz zweier Doppelflammensprühyrolyse-Reaktoren können diese positiven sowie negativen Komposite auch simultan hergestellt und auf das elektrisch oder ionenleitfähige Substrat laminiert werden. Die Laminierung kann in einem einzigen Laminierungsschritt erfolgen, bei dem die Partikelkollektoren mit den darauf befindlichen Kompositschichten beidseitig des elektrisch oder ionenleitfähigen Substrates angeordnet werden. Auch hier besteht die Möglichkeit, je nach Ausgestaltung der Partikelkollektoren, diese nach dem Laminierungsprozess von der jeweiligen Kompositschicht wieder abzulösen oder auf dieser als Stromkollektor oder als Separator zu belassen.

[0013] Aus den auf diese Weise hergestellten Elektroden kann dann die Batterie zusammengesetzt werden. Hierbei können in bekannter Weise mehrere der Elektroden mit den darauf befindlichen Kompositschichten übereinander gestapelt und seriell oder parallel miteinander verschaltet werden. Dies gilt auch für die in einer Ausgestaltung hergestellten bipolaren Elektroden, die in gleicher Weise gestapelt werden können. Die Ober- und Unterseite eines derartigen Stapels bildet dann ein geeigneter Stromkollektor. Bei der Stapelung können bei Bedarf auch einzelne Stromkollektoren oder Separatoren zwischen den mit dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Elektroden platziert werden.

[0014] Bei dem vorgeschlagenen Verfahren kann die Porosität der Kompositschicht durch Druckvariationen beim Laminierungsprozess flexibel beeinflusst werden. Dies wirkt sich empfindlich auf die elektrische und ionische Leitfähigkeit der Elektrode aus. Das Verfahren ermöglicht auch eine mehrfache Laminierung eines Komposits aus Batterie-Aktivmaterial und Kohlenstoffadditiv auf ein elektrisch oder ionenleitfähiges Substrat. Besonders vorteilhaft wird dabei eine erste Kompositschicht mit höherem Druck und anschließend eine zweite Kompositschicht mit geringerem Druck auf das elektrisch oder ionenleitfähige Substrat bzw. die darauf bereits befindliche Kompositschicht übertragen. Damit kann bei dickeren Elektroden mit entsprechend höherer Beladung eine schnelle Ionendiffusion erreicht werden.

[0015] Bei einer Materialwahl, bei der die Adhäsion der Kompositschicht auf dem Stromkollektor nicht ausreichend ist, kann der Stromkollektor vor dem Laminierungsprozess mit einem ausgewählten Binder, bspw. Polyvinylidenfluorid (PVdF) beschichtet wer-

den, um dadurch eine bessere Adhäsion/Haftung der Aktivmaterial-Partikelschicht auf dem elektrisch oder ionenleitfähigen Substrat zu gewährleisten. Der Laminierungsprozess sollte dann bei erhöhter Temperatur leicht über dem Erweichungspunkt des eingesetzten Binders (bei PVdF ca. 115 bis 160°C) erfolgen, um den Binder zu aktivieren.

[0016] Das vorgeschlagene Verfahren lässt sich kontinuierlich gestalten, indem die vermischten Aerosole auf einen sich kontinuierlich bewegenden Partikelkollektor aufgebracht und die Laminierung auf einen ebenso kontinuierlich bewegten Stromkollektor erfolgt.

[0017] Das vorgeschlagene Verfahren lässt sich zur Herstellung der Elektroden beliebiger Batteriezellen einsetzen. Besondere Vorteile bietet das Verfahren aufgrund seiner Kosteneffizienz für die großskalige Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien, beispielsweise für den Einsatz in der Unterhaltungselektronik, in Mobilgeräten, in stationären Energiespeichern für erneuerbare Energien, in der Sensorik sowie dem Internet der Dinge. Die Elektroden lassen sich dabei sowohl für flüssigelektrolyt-basierte Batteriezellen als auch für feststoffelektrolyt-basierte Batteriezellen einsetzen, indem für feststoffelektrolyt-basierte Batteriezellen die Lamination auf eine Lithium-Ionen leitende Feststoffelektrolyt-Membran durchgeführt wird (bspw. aus Polymer, Keramik oder einem Komposit).

Figurenliste

[0018] Das vorgeschlagene Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Zeichnungen nochmals näher erläutert. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Beispiel für die Herstellung der Aktivmaterial/Kohlenstoff-Kompositschicht beim vorgeschlagenen Verfahren;

Fig. 2 ein Beispiel für das Übertragen der Kompositschicht auf ein elektrisch leitfähiges Substrat;

Fig. 3 ein Beispiel für die Herstellung einer Batteriezelle aus mehreren der mit dem Verfahren hergestellten Elektroden;

Fig. 4 zwei Beispiele für die Herstellung von Batteriezellen aus mehreren mit dem Verfahren hergestellten bipolaren Elektroden; und

Fig. 5 ein Beispiel für eine zweifachlaminierte Elektrode mit variierender Porosität, wie sie mit dem vorgeschlagenen Verfahren herstellbar ist.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0019] Mit dem vorgeschlagenen Verfahren ist es mit nur zwei Prozessschritten möglich, eine vollfunktionsfähige Elektrode für eine Batteriezelle herzustellen.

len. Diese beiden Prozessschritte sind schematisch anhand der **Fig. 1** und **Fig. 2** dargestellt. **Fig. 1** zeigt hierzu den ersten Verfahrensschritt der Herstellung eines Komposits aus einem Batterie-Aktivmaterial und einem Kohlenstoffadditiv. Die Herstellung erfolgt mit der Technik der Doppelflammensprühpyrolyse, bei der simultan über zwei Flammen sowohl das Aktivmaterial als auch das Kohlenstoffadditiv als Aerosole erzeugt werden. In der **Fig. 1** sind hierbei die beiden Flammen **1, 2** schematisch dargestellt, in die die jeweiligen Präkursoren über zwei Düsen als Sprühnebel gesprüht werden. In die erste Flamme **1** wird hierzu eine flüssige Lösung der Präkursoren für das Batterie-Aktivmaterial, in die zweite Flamme **2** eine Lösung mit dem Kohlenstoffpräkursor gesprüht. Durch die in den Flammen ablaufende Pyrolyse dieser Präkursoren werden Nanopartikel als Aerosole gebildet, die in der **Fig. 1** in Form von Aerosolströmen **3** schematisch dargestellt sind. Die beiden Düsen sind bei dem vorgeschlagenen Verfahren so angeordnet und relativ zueinander ausgerichtet, dass sich die beiden Aerosolströme **3** in einem Punkt unmittelbar vor einem Partikelkollektor **5** treffen und dort physikalisch vermischen. Der Partikelkollektor **5** ist gasdurchlässig ausgebildet, vorzugsweise aus Glas- oder Metallfasern, Metallnetzen oder Metallschaum. Über eine Vakuumpumpe **4** werden die vermischten Aerosole als Kompositschicht **6** auf dem Partikelkollektor **5** gesammelt, wie dies in der **Fig. 1** schematisch dargestellt ist.

[0020] Die Kompositschicht **6** wird anschließend zur Herstellung der Elektrode auf ein elektrisch leitfähiges Substrat **7** laminiert. Dieser Laminierungsprozess ist in **Fig. 2** beispielhaft schematisch dargestellt. In diesem Beispiel wird in Phase **I** der Partikelkollektor **5** mitsamt der anhaftenden Kompositschicht **6** auf das elektrisch leitfähige Substrat **7** gelegt und dieser Schichtstapel nach rechts durch zwei parallele Walzen **8** geführt. In Phase **II** wird die Kompositschicht **6** dann über den Druck der Walzen **8** durch Laminierung auf das elektrisch leitfähige Substrat **7** transferiert. In der dritten Phase **III** kann der Partikelkollektor **5** dann optional wieder abgezogen werden, wie dies in der **Fig. 2** schematisch angedeutet ist.

[0021] Die auf diese Weise erhaltenen Elektroden bestehend aus dem elektrisch leitfähigen Substrat **7** als Stromkollektor bzw. Stromsammelr und der darauf befindlichen Kompositschicht **6**, ggf. mit dem nicht abgelösten Partikelkollektor **5** - je nach Ausgestaltung - als weiterer Stromkollektor oder als Separator, werden dann der Zellausbaueinheit zugeführt. **Fig. 3** zeigt ein Beispiel für die Zellausbaueinheit zur Herstellung einer Batteriezelle. Dieses Beispiel zeigt lediglich die Ausbaueinheit zweier Elektroden zu einer Batteriezelle. Selbstverständlich können auch mehr als zwei dieser Elektroden in der dargestellten Form übereinander gestapelt werden. Im oberen Teil der **Fig. 3** sind die beiden mit dem vorgeschlagenen Ver-

fahren hergestellten Elektroden **9, 10** zu erkennen, die jeweils aus dem elektrisch leitfähigen Substrat **7**, der Kompositschicht **6** und dem in diesem Beispiel als Separator aus Glasfasern ausgebildeten Partikelkollektor **5** gebildet sind. Die beiden Elektroden werden dabei so übereinander gestapelt, dass die Partikelkollektoren beider Elektroden in Kontakt sind, wie dies im unteren Teil der **Fig. 3** dargestellt ist. Alternativ können die Partikelkollektoren auch nach dem Laminierungsprozess entfernt werden. Dann wird bei der Zellausbaueinheit ein getrennt bereitgestellter Separator zwischen die beiden Elektroden **9** und **10** eingebracht.

[0022] Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht auch die Herstellung bipolarer Elektroden oder Elektrodenplatten, die dann wiederum in Serie geschaltet als Batterie oder Batteriezelle dienen können. Bei einer bipolaren Elektrode sind die zwei Seiten eines elektrisch leitfähigen Substrats, bspw. einer metallischen Stromkollektorfolie, mit unterschiedlichen Aktivmaterialien bzw. unterschiedlichen Aktivmaterial/Kohlenstoff-Kompositen beschichtet, eine Seite mit einem positiven und die andere Seite mit einem negativen Aktivmaterial/Kohlenstoff-Komposit. Die beiden Komposite werden dabei jeweils mit dem in der bereits oben dargestellten Weise mittels Doppelflammensprühpyrolyse hergestellt. Bei Nutzung zweier Doppelflammensprühpyrolyse-Reaktoren können die positiven sowie die negativen Batterie-Aktivmaterial/Kohlenstoff-Komponenten auch simultan hergestellt und auf das elektrisch leitfähige Substrat als Stromkollektor laminiert werden. Nachdem die Komposite separat synthetisiert und auf jeweiligen Partikelkollektoren gesammelt wurden, werden die Partikelkollektoren entsprechend ausgerichtet und simultan in einem Laminierungsschritt auf die gegenüberliegenden Seiten eines elektrisch leitfähigen Substrats, das den Stromsammelr bzw. die bipolare Trennwand bildet, laminiert. Dies ist in der **Fig. 4** im oberen Teil schematisch angedeutet, in der die erste Kompositschicht **11** auf einem in diesem Beispiel aus Glasfasern gebildeten Partikelkollektor **5** sowie die zweite Kompositschicht **12** auf einem ebenfalls aus Glasfasern gebildeten weiteren Partikelkollektor **5** zeigt. Zwischen den beiden Kompositschichten **11, 12** wird das elektrisch leitfähige Substrat **7** angeordnet. Nach der Laminierung der beiden Kompositschichten **11, 12** auf dieses Substrat **7** wird eine bipolare Elektrode **13** aus diesen Komponenten erhalten. Für die Weiterverarbeitung der bipolaren Elektroden **13** bieten sich nun zwei Möglichkeiten an. Bei einer ersten Möglichkeit, wie sie im linken Teil der **Fig. 4** dargestellt ist, werden mehrere dieser bipolaren Elektroden **13** gestapelt und in Serie geschaltet, wobei die Partikelkollektoren **5** nicht entfernt werden, sondern als Separatoren dienen. Lediglich die äußersten beiden Partikelkollektoren werden durch geeignete metallische Folien oder Bleche als Stromsammelr ersetzt, über die der Stromkreis geschlossen werden kann. Der im

linken Teil der **Fig. 4** dargestellte Stapel kann auch durch eine bipolare Elektrode **13** zwischen zwei mit dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Monopolarelektroden **14** gebildet werden, wie dies in der Figur ebenfalls angedeutet ist.

[0023] Die zweite Möglichkeit der Batteriezellenfertigung ist im rechten Teil der **Fig. 4** dargestellt. Hier werden nach der Laminierung alle Partikelfilter **5** entfernt und in einem weiteren Schritt polyolefinbasierte Separatormembrane **15** integriert, bevor die einzelnen Komponenten zusammengeführt werden. Ebenso wie bei der ersten Möglichkeit werden auch hier die Elektroden in Reihe geschaltet und zwischen zwei metallische Stromsampler oder Monopolarelektroden **14** gebaut. Auch im Beispiel der **Fig. 4** kann selbstverständlich auch eine größere Anzahl an Elektroden bzw. Bipolarplatten für die Assemblierung einer Batteriezelle übereinander gestapelt werden.

[0024] Durch Druckvariation bei dem Laminierungsprozess kann bei dem vorgeschlagenen Verfahren die Porosität der Kompositschichten flexibel beeinflusst werden, um die elektrische und über die Porositätsänderung auch die ionische Leitfähigkeit der Batterieelektrode zu beeinflussen. Neben einer Verlängerung des Sprühvorganges bei der Sprühpyrolyse kann die Elektrodenbeladung signifikant erhöht werden, indem die Kompositschichten konsekutiv aufeinander laminiert werden. Eine gezielte Variation des Laminierungsdrucks einzelner Laminierungsschritte kann die Porosität in z-Richtung (senkrecht zur Elektrodenoberfläche) graduell beeinflussen. Dies ist in **Fig. 5** beispielhaft schematisch dargestellt. Diese Figur zeigt zwei nacheinander auf das elektrisch leitfähige Substrat **7** laminierte Kompositschichten **11**, **16**. Die untere Kompositschicht **11** wurde mit einem höheren Druck auf das elektrisch leitfähige Substrat **7** laminiert als die nachfolgend aufgebrachte obere Kompositschicht **16**. Höhere Laminierungsdrücke ergeben dichtere, also weniger poröse Strukturen und niedrigere Drücke eine weniger dichte Schicht mit hoher offener Porosität. In dem in **Fig. 5** dargestellten Beispiel steigt somit die Porosität der aufgebrachten Komposite **11**, **16** in Pfeilrichtung. Es kann sinnvoll sein, die Kompositstruktur dicker Elektroden (hohe Beladung) nicht allzu komprimiert zu gestalten, so dass eine rapide Ionendiffusion in der Porenstruktur gewährleistet ist.

[0025] Im Folgenden wird ein Beispiel für die Herstellung einer Elektrode aus einem LTO/C Komposit für eine Lithium-Ionen-Batterie angeführt. Hierfür werden LTO und Kohlenstoff (C) simultan aber individuell gemäß dem vorgeschlagenen Verfahren synthetisiert. Die LTO Ausgangslösung wurde durch das Auflösen von Lithiumacetylacetonate (97%) und Titan (IV)-Isopropoxid (97%) in einem equivolumetrischen Verhältnis von Toluol (99%) und 2-Ethyl Hexansäure ($\geq 99\%$) mit einer Metallkonzentration von

0,5M hergestellt. Um die Phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu erhalten, wurden Lithium und Titan in das stöchiometrische Verhältnis von 4:5 gebracht. Die LTO Ausgangslösung und Xylol als Kohlenstoffvorläufer wurden dann mit einer Rate von 5 mL/min über Spritzpumpen in die individuellen Düsen geleitet. Der Druckverlust an beiden Düsenspitzen wurde konstant bei 1,5 bar gehalten. In der LTO-Düse wurde die Lösung mit Sauerstoff (5 L/min) atomisiert und durch eine brennende Pilotflamme (vorgemischtes Methan (1,5 L/min) und Sauerstoff (3,2 L/min)) verbrannt, wodurch der LTO Partikelstrom entstand. Um den Kohlenstoff zu synthetisieren war es wichtig, die Kohlenstoffpartikel vor Oxidation zu bewahren. Um das zu gewährleisten, wurde Stickstoffgas als Dispersions genutzt (1, 5 L/min) und die Zusammensetzung der Pilotflamme wurde sauerstoffarm/unterstöchiometrisch gehalten (CH_4 : 2,5 mL/min und O_2 : 0,5 mL/min), was zu einer stark rußenden Flamme führte. Die resultierenden Aerosolströme haben sich physikalisch gemischt und auf dem Partikelkollektor (Durchmesser 257 mm, Pall laboratory, A/F Glas), 600 mm über den Düsen platziert, gesammelt. Der Partikelkollektor wurde umgehend in passende Stücke ($\sim 40 \times 150$ mm) zurechtgeschnitten und auf Kupferfolie (SE-CU58, hard-type, $0,02 \text{ mm} \pm 10\%$, $\sim 58 \text{ m}\Omega/\text{mm}^2$, surface treatment: IPC 4562A, SCHLENK) platziert. Die Kollektor-Kupfer-Schichten wurden ober- und unterhalb zwischen eine sequentielle Abfolge von Gummi, Metall und wieder Gummi platziert, um eine homogene Druckabgabe während der Laminierung zu gewährleisten. Das resultierende Paket wurde in das Laminierungsgerät Hot Roll laminator HL-101 der Firma ChemInstruments platziert. Das Gerät ist mit zwei parallelen Walzen ausgestattet, die durch Luftdruckzylinder zusammengedrückt werden können. Das Schichtpaket wurde bei Einschalten des Geräts mit einer konstanten Geschwindigkeit von 7,4 mm/s durch die Walzen befördert. Hierbei wurden die LTO/C Partikel auf die dendritische Kupferfolie gepresst. Nach dem Laminierungsvorgang wurde der Partikelkollektor entfernt, so dass letztlich die Kupferfolie mit anhaftenden LTO/C Nanopartikeln als Kompositschicht erhalten wurde. Bei einer druckabhängigen Untersuchung des Laminierungsprozesses hat sich in diesem Beispiel ein Walzdruck von 3,3 MPa mechanisch als auch elektrochemisch als am geeignetsten erwiesen.

[0026] Untersuchungen der Mikrostruktur der auf diese Weise hergestellten Elektroden zeigten, dass sich diese durch eine außerordentlich hohe Homogenität und Porosität auszeichnen. Die laminierten Elektroden sind mechanisch sehr stabil, obwohl sie ohne jeglichen Einsatz von Bindern oder Lösungsmitteln gefertigt wurden. Eine sehr gute Adhäsion (Klasse 0) wurde experimentell bestätigt, indem die laminierten Elektroden einer experimentellen Untersuchung mittels einer Gitterschnitt-Technik gemäß der europäischen Norm EN ISO 2409 unterzogen wurden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass trotz der deut-

lich einfacheren Fertigungsmethode gegenüber konventionell hergestellten Elektroden eine vergleichbare bis bessere Leistungsfähigkeit (Kapazitätserhaltung über die Zyklen) erreicht werden kann.

Bezugszeichenliste

- 1 erste Flamme
- 2 zweite Flamme
- 3 Aerosolströme
- 4 Vakuumpumpe
- 5 Partikelkollektor
- 6 Kompositschicht
- 7 elektrisch leitfähiges Substrat
- 8 Walzen
- 9 erste Elektrode
- 10 zweie Elektrode
- 11 erste Kompositschicht
- 12 zweite Kompositschicht
- 13 Bipolarelektrode
- 14 Monopolarelektrode
- 15 Separator-Membran
- 16 zweite Kompositschicht

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2012/0328793 A1 [0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Batteriezellen, insbesondere von Lithium-Ionen-Batterien, bei dem

- ein oder mehrere metallorganische oder anorganische Präkursoren für eine Synthese eines Aktivmaterials der Batteriezellen und ein oder mehrere Kohlenstoff-Präkursoren bereitgestellt werden,
- die Präkursoren für die Synthese des Aktivmaterials über eine erste Düse in eine erste Pilotflamme (1) und gleichzeitig die Kohlenstoff-Präkursoren über eine zweite Düse in eine zweite Pilotflamme (2) gesprüht werden, um mittels Doppelflammenssprühpyrolyse das Aktivmaterial und ein Kohlenstoffadditiv als Aerosole in zwei Aerosolströmen (3) zu erhalten,
- wobei die beiden Düsen so angeordnet und ausgerichtet werden, dass sich die beiden Aerosolströme (3) an einer Stelle treffen und vermischen,
- die vermischten Aerosole unter Bildung einer Kompositschicht (6, 11) auf einem Partikelkollektor (5) gesammelt werden, und
- die Kompositschicht (6, 11) in einem Laminierungsprozess unter Anwendung von Druck mit einem als Stromkollektor dienenden elektrisch leitfähigen Substrat (7) oder einem ionenleitfähigen Substrat verbunden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Partikelkollektor (5) nach dem Laminierungsprozess von der Kompositschicht (6) abgelöst wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Partikelkollektor (5) nach dem Laminierungsprozess als Separator oder als Stromkollektor auf der Kompositschicht (6, 11) verbleibt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Partikelkollektor (5) aus Glas oder aus Metallfasern, aus einem Metallnetz oder aus einem Metallschaum eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck beim Laminierungsprozess über zwei parallele Walzen (8) angewendet wird, zwischen denen der Partikelkollektor (5) mit der Kompositschicht (6, 11) und das elektrisch leitfähige oder ionenleitfähige Substrat (7) in Kontakt mit der Kompositschicht (6, 11) hindurch bewegt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein weiteres Aktivmaterial und ein weiteres Kohlenstoffadditiv mittels Doppelflammenssprühpyrolyse als Aerosole in zwei Aerosolströmen (3) erzeugt und unter Bildung einer weiteren Kompositschicht (12) auf einem weiteren Partikelkollektor (5) gesammelt werden, wobei die beiden Kompositschichten (11, 12) auf gegenüberlie-

genden Seiten mit dem als Stromkollektor dienenden elektrisch leitfähigen Substrat (7) oder dem ionenleitfähigen Substrat verbunden werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die beiden Kompositschichten (11, 12) so erzeugt werden, dass sie ein Komposit aus Kohlenstoff und einem Positiv-Elektrodenaktivmaterial und ein Komposit aus Kohlenstoff und einem Negativ-Elektrodenaktivmaterial bilden, um durch den Laminierungsprozess eine bipolare Elektrode (13) zu erhalten.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die beiden Kompositschichten (11, 12) simultan in zwei getrennten Reaktoren erzeugt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach dem Verbinden der Kompositschicht (6, 11) mit dem elektrisch leitfähigen Substrat (7) oder dem ionenleitfähigen Substrat wenigstens eine weitere Kompositschicht (16) in einem weiteren Laminierungsprozess auf die bereits vorhandene die Kompositschicht (6, 11) aufgebracht wird, wobei bei dem weiteren Laminierungsprozess ein gegenüber dem vorangegangenen Laminierungsprozess veränderter Druck angewendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das als Stromkollektor dienende elektrisch leitfähige Substrat (7) für den Laminierungsprozess mit einem Binder beschichtet bereitgestellt wird, durch den eine verbesserte Haftung der Kompositschicht (6, 11) auf dem elektrisch leitfähigen Substrat (7) erreicht wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

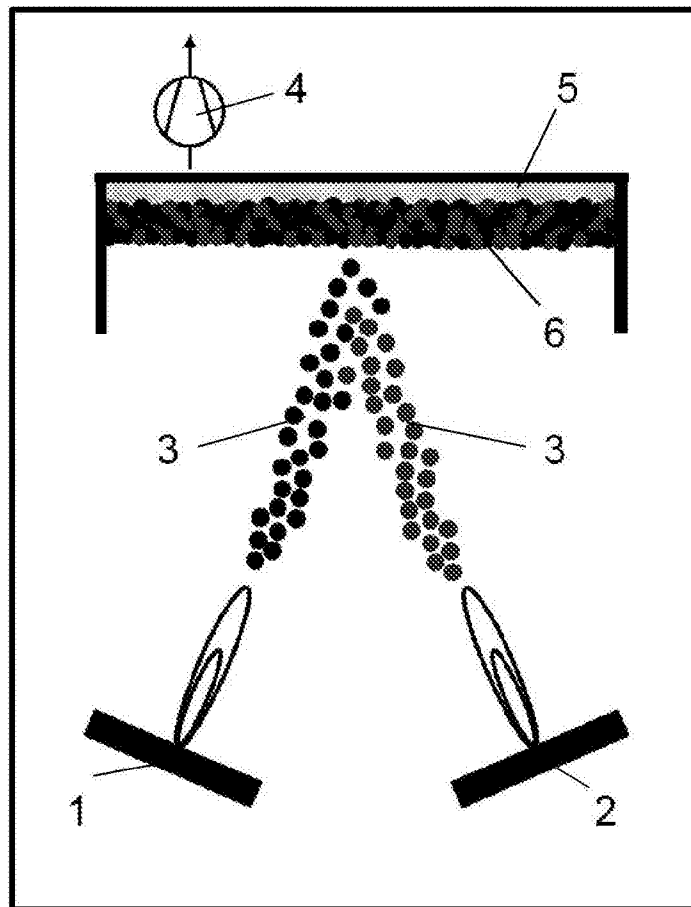


Fig. 1

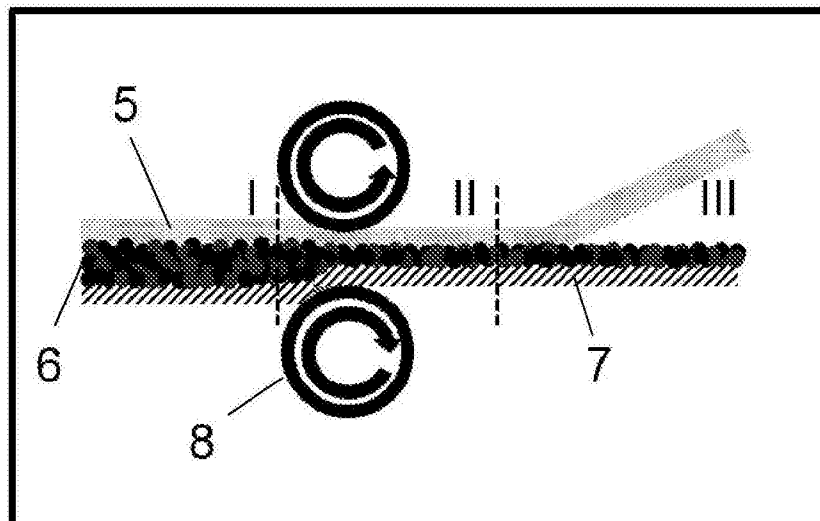


Fig. 2

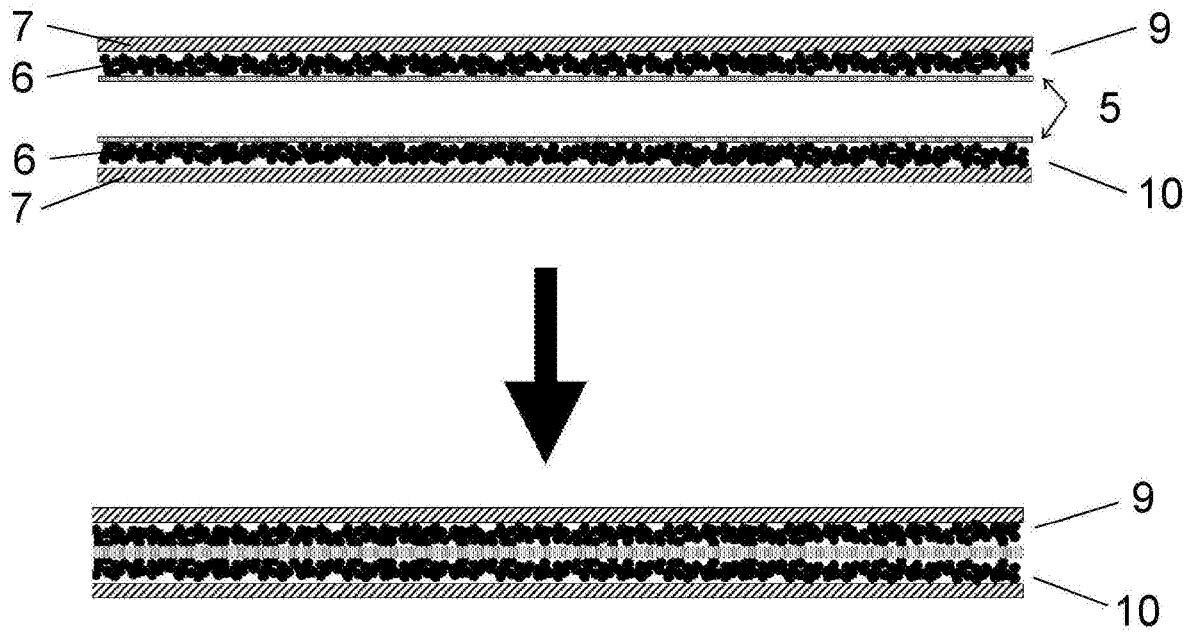


Fig. 3

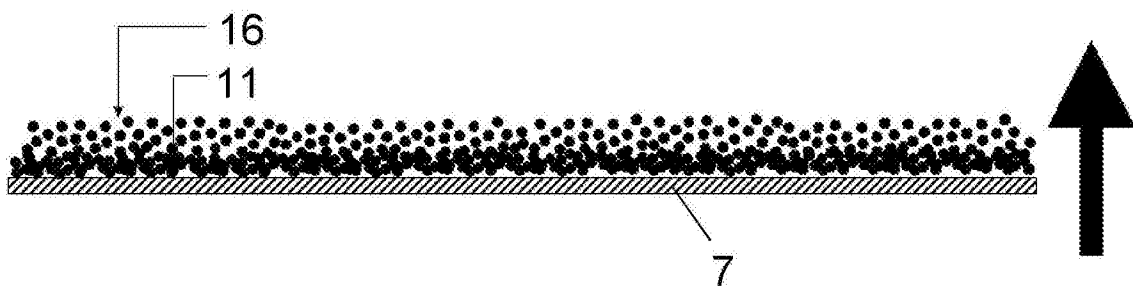


Fig. 5

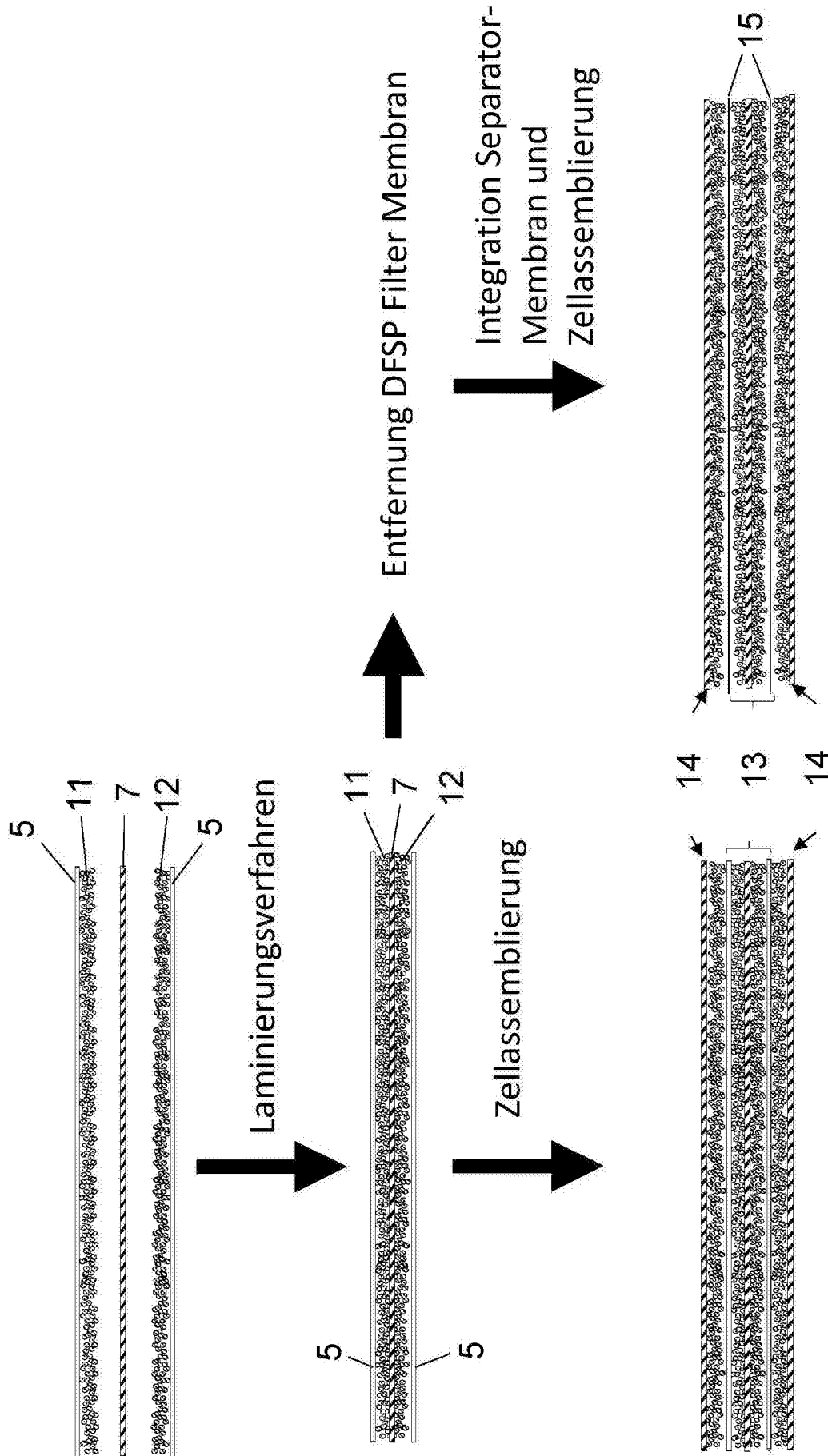


Fig. 4