



(10) **DE 10 2010 061 485 A1** 2012.06.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 061 485.8**

(22) Anmeldetag: **22.12.2010**

(43) Offenlegungstag: **28.06.2012**

(51) Int Cl.: **H01M 4/13 (2010.01)**

(71) Anmelder:

Chemetal GmbH, 60487, Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

**Dres. Fitzner und Partner Rechts- und
Patentanwälte, 40878, Ratingen, DE**

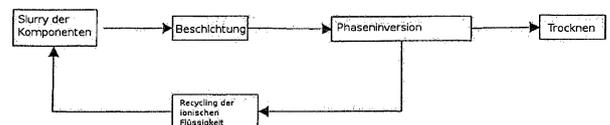
(72) Erfinder:

**Winter, Martin, 48149, Münster, DE; Jeong,
Sangsik, 48151, Münster, DE; Passerini, Stefano,
48149, Münster, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektroden für Lithium-Batterien**

(57) Zusammenfassung: Kathode oder Anode, worin das Kathodenbindemittel oder das Anodenbindemittel Cellulose und/oder Cellulosederivate, die nur in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, umfasst oder daraus besteht Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung von Cellulose und/oder Cellulosederivaten, die nur in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, als Bindemittel zur Herstellung von Kathoden und Anoden, insbesondere Batterieelektroden.



Beschreibung

[0001] Alle in der vorliegenden Anmeldung zitierten Dokumente sind durch Verweis vollumfänglich in die vorliegende Offenbarung einbezogen (= incorporated by reference in their entirety).

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung der Umweltfreundlichkeit von Batterieelektroden und Lithiumbatterien, die diese verwenden, ein umweltfreundliches Herstellungsverfahren zur Produktion von Batteriekathoden und -anoden, und Batterien enthaltend eine oder mehrere dieser Komponenten. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Elektroden für Lithiumbatterien enthaltend Cellulose, bevorzugt natürliche Cellulose, und/oder Cellulosederivate, die in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, Verfahren zur Herstellung dieser Elektroden und deren Verwendung.

Stand der Technik:

[0003] Die Nachfrage nach tragbaren elektronischen Geräten, wie zum Beispiel Personal Digital Assistants (PDAs), Mobiltelefonen und Notebook Computern steigt immer mehr. Im gleichen Maße steigt die Notwendigkeit, diese tragbaren Geräte immer kompakter, dünner und leichter zu designen. Neben diesem bereits sehr umfangreichen und kontinuierlich wachsenden Markt erscheint es so zu sein, dass Fahrzeuge basierend auf Hybridantrieben in einem sehr fortgeschrittenen Stadium der Entwicklung sind und immer weitere Verwendung finden werden. Demgemäß werden Batterien, die diese Geräte mit Strom versorgen immer wichtigere Bestandteile dieser Geräte. Insbesondere Lithiumbatterien wurden bisher als Hauptkraftquelle für solche tragbaren Geräte verwendet und werden als einzige Möglichkeit der Stromversorgung für Hybrid, Plugin-Hybrid (Aufladung der Batterie auch an der Steckdose) und vollständig elektronische Fahrzeuge angesehen, da sie sehr leicht sind und eine hohe Energiedichte aufweisen. Lithiumbatterien umfassen, unter anderem, aktive Kathodenmaterialien, aktive Anodenmaterialien und Separatoren. Aus US 5,837,015, US 5,635,151 sind zum Beispiel aktive Kathodenmaterialien und aktive Anodenmaterialien bekannt, die für Lithiumbatterien verwendet werden können. Aktive Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien können aufgebaut sein aus Lithium enthaltenden Übergangsmetalloxiden, wie zum Beispiel LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 und binären oder ternären Verbindungen ($\text{LiCo}_{(1-x-y)}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$), Chalcogenverbindungen, wie zum Beispiel MoS_2 , und Metallphosphaten wie zum Beispiel LiFePO_4 . Da diese Verbindungen eine schichtartige Kristallstruktur haben, können Lithiumionen reversibel in diese Strukturen interkaliert/deinterkaliert werden. Aus diesem Grund werden diese Verbindungen oft als aktive Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien eingesetzt.

[0004] Das aktive Anodenmaterial kann metallisches Lithium sein, allerdings können dann nadelförmige Lithiumdendriten auf der Oberfläche des Lithiums wachsen. Dies kann passieren, weil das Lithium während der Lade-/Entladevorgänge einer Batterie wiederholt gelöst und wieder abgeschieden wird. Im Ergebnis können die nadelförmigen Dendriten die Entlade-/Ladeeffizienz negativ beeinträchtigen und gegebenenfalls sogar interne Kurzschlüsse durch Kontakt mit der Kathode bewirken. Um diesen Problemen zu begegnen kann als Anodenmaterial ein Material verwendet werden, dass reversibel Lithiumionen interkaliert und deinterkaliert. Dieses Material kann eine Lithiumlegierung, ein Metallpulver, ein graphitisches oder kohlenstoffhaltiges Material, Metalloxide oder Metallsulfide sein.

[0005] Ein Bindemittel ist notwendig, um pulverförmige Elektrodenmaterialien an die elektrischen Stromableiter zu binden und blattförmige Elektroden zu formen.

[0006] Bis jetzt wurden Lithiumbatterie-Elektroden und Separatoren hergestellt unter Verwendung von künstlich hergestellten Polymeren wie PE (Polyethylen), PP (Polypropylen), PEO (Polyethylenoxid), PPO (Polypropylenoxid), PTFE (Polytetrafluorethylen), PMMA (Polymethylmethacrylat), PAN (Polyacrylonitril), PS (Polystyrol), SBR (Styrolbutadienkautschuk) und vielen anderen, jeweils allein für sich oder in Mischungen dieser Stoffe. Nichts desto trotz war bisher PVdF (Polyvinylidendifluorid, als solches oder als Copolymer, dann normalerweise PVdF-HFP, worin HFP für Hexafluorpropylen steht) das mit Abstand am meisten verwendete Bindemittel. Die meisten dieser Bindemittel erfordern die Verwendung von volatilen organischen Lösemitteln wie zum Beispiel N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP), die für Menschen giftig und alles andere als umweltfreundlich sind. Das Resultat davon ist, dass der Herstellungsprozess sehr komplex ist und sehr hohen apparativen Aufwand erfordert. Um diesen Problemen zu begegnen, offenbart die japanische Offenlegungsschrift JP 05-074461 ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Slurry aus aktivem Anodenmaterial unter Verwendung von Styrolbutadienkautschuk(SBR)-basierendem Bindemittel und einem Carboxymethylcellulose(CMC)-basierenden Bindemittel. In diesem Fall wurde Wasser als Lösemittel eingesetzt. US 2005 074669 A1 offenbart weiter den Einfluss der Carboxylsubstitution in dem CMC-Bindemittel auf die Performance von Lithiumbatterien hergestellt mit Anoden, welche unter Verwendung dieses Bindemittels produziert wurden.

[0007] Carboxymethylcellulose oder CMC, ein Cellulosederivat mit Carboxymethylgruppen($-\text{CH}_2-\text{COOH}$), die an manche der Hydroxylgruppen der des Celluloserückgrads gebunden sind, wird hergestellt durch alkalikatalysierte Reaktion von Cellulose mit

Chloressigsäure. Dieses Verfahren ist jedoch teuer und erfordert die Verwendung von toxischen Chemikalien.

[0008] Cellulose hingegen ist ein umweltfreundliches Bindemittel, das keine weitere chemische Behandlung erfordert (abgesehen von der Abtrennung der Reste seiner Pflanzenquellen). Cellulose ist die häufigste organische Verbindung auf der Erde. Ungefähr 33% der gesamten Pflanzenmaterie ist Cellulose (bis zu 90% in Baumwolle und 50% in Holz). Und es kann aus fast jeder Pflanze gewonnen werden.

Aufgabe:

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die Nachteile des Stand der Technik zu vermeiden. Insbesondere sollen umweltfreundlichere Bindemittel für pulverförmige Anoden- und/oder Kathodenmaterialien und Herstellungsverfahren für Anoden und Kathoden mithilfe dieser Bindemittel gefunden werden.

Lösung:

[0010] Diese Aufgabe wird durch Kathoden oder Anoden, worin das Kathoden- oder Anodenbindemittel Cellulose, bevorzugt natürliche Cellulose, und/oder Cellulosederivate, die in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, umfasst oder daraus besteht, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung von natürlicher Cellulose als Bindemittel zur Herstellung von Kathoden und Anoden, insbesondere Batterieelektroden gelöst.

Begriffsdefinitionen:

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alle Mengenangaben, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Zimmertemperatur“ eine Temperatur von 20°C. Temperaturangaben sind, soweit nicht anders angegeben, in Grad Celsius (°C). Sofern nichts anderes angegeben wird, werden die angeführten Reaktionen bzw. Verfahrensschritte bei Normaldruck/Atmosphärendruck, d. h. bei 1013 mbar, durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Komposite“ physikalische und/oder chemische Mischungen bzw. Verbindungen von Stoffen. Unter dem Begriff „ionische Flüssigkeit“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausschließlich aus Kationen und Anionen bestehende Flüssigkeiten verstanden. Diese weisen niedrige Schmelzpunkte von unter 100°C auf. Die ionischen Flüssigkeiten haben bei Raumtemperatur praktisch keinen Dampfdruck. Die Größe und die Symmetrie der beteiligten Ionen behindert dabei die Bildung eines starken Kristallgitters. Bereits geringe thermische Energie genügt daher, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen. Insbesondere werden

im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter ionischen Flüssigkeiten solche verstanden, die bei Temperaturen zwischen -10 und 80°C, insbesondere bei Raumtemperatur, flüssig sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „natürliche Cellulose“, im Unterschied zu erfindungsgemäß auch einsetzbarer vollsynthetisch hergestellter Cellulose, Cellulose aus unterschiedlichsten natürlichen Quellen, insbesondere aus Baumwolle, Flachs, Ramie, Bambus, Stroh, Bakterien, Holz, Bagasse verstanden.

Detaillierte Beschreibung:

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft einen umweltfreundlichen Herstellungsprozess für die Herstellung von Kathoden und Anoden, worin Cellulose als Bindemittel eingesetzt wird, und Lithiumbatterien enthaltend alle oder manche dieser Komponenten. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere gerichtet auf die Verwendung von natürlicher Cellulose als Bindemittel zur Herstellung von Batterieelektroden. Die natürliche Cellulose wird dabei in vollständig recycelbaren ionischen Flüssigkeiten gelöst. Nachdem die cellulosebasierten Elektrodenslurries auf elektronenableiter Substrate aufgetragen wurden, werden die ionischen Flüssigkeiten durch einen Phaseninversionsprozess unter Verwendung von Wasser (oder C₁-C₅-Alkoholen) als Co-Lösemitteln entfernt. Im Ergebnis können Batterieelektroden hergestellt werden, ohne die Notwendigkeit der Mitverwendung von umweltverschmutzenden leichtflüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds – VOC). Diese Komponenten können zur Herstellung von Lithiumbatterien mit exzellenten Charakteristika verwendet werden.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß Kathoden und Anoden, worin natürliche Cellulose als Bindemittel eingesetzt wird, bevorzugt Batterieelektroden und Batterien, insbesondere Lithiumbatterien, enthaltend alle oder manche dieser Komponenten.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung von Kathoden und Anoden, insbesondere Batterieelektroden, bei dem

- a) natürliche Cellulose gelöst wird
 - i) in einer vollständig recycelbaren ionischen Flüssigkeit oder
 - ii) in einer Mischung von vollständig recycelbaren ionischen Flüssigkeiten oder
 - iii) in einer Mischung von mindestens einer vollständig recycelbaren ionischen Flüssigkeit und Wasser,
- b) danach die cellulosebasierten Elektrodenslurries auf elektronenableiter Substrate, insbesondere Stromableiterfolien, aufgetragen oder in

Stromableitergitter oder -schäume einpastiert werden,

c) die ionischen Flüssigkeiten durch einen Phaseninversionsprozess unter Verwendung von Wasser (oder natürlichen Alkoholen) als Co-Lösemitteln entfernt werden.

[0015] Vollständig recycelbar bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die ionischen Flüssigkeiten durch fachübliche Maßnahmen, wie beispielsweise Filtration, Destillation o. ä. von den weiteren Materialien abgetrennt und zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 98 Gew.-% in einer Reinheit von mindestens 90%, bevorzugt mindestens 95%, insbesondere bevorzugt mindestens 98%, wobei sich die Reinheit auf den Gehalt ionischer Flüssigkeiten) in Relation zu anderen Stoffen, die keine ionischen Flüssigkeiten sind, bezieht, zurückgewonnen werden kann.

[0016] Gegenstand der vorliegende Erfindung ist weiterhin die Verwendung von natürlicher Cellulose als Bindemittel zur Herstellung von Kathoden und Anoden, insbesondere Batterieelektroden.

[0017] Überraschenderweise wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, dass Batteriekathoden und -anoden, worin natürliche Cellulose als Bindemittel eingesetzt wird, genau so gut funktionieren, wie Batteriekathoden und -anoden hergestellt mit konventionellen Bindemitteln, obwohl Cellulose mehrere OH-Gruppen besitzt, die als reaktiv instabil in dem Spannungsbereich einer Lithiumbatterie angesehen wurden.

[0018] Die erfindungsgemäßen Anoden und Kathoden können verwendet werden, um Batterien, insbesondere Lithiumbatterien, herzustellen, die State-Of-The-Art-Charakteristika aufweisen, aber zusätzlich den Vorteil einer leichteren Recyclingfähigkeit aufweisen. Denn das Bindemittel kann am Ende des Lebenszyklus der Batterie durch simple Pyrolyse der Elektrode entfernt werden. Die Pyrolyse von Cellulose führt bei der Produktion lediglich zu Kohlendioxid und Wasser, welche für die Umwelt nicht schädlich sind.

[0019] Eine Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung umfasst Lithiumbatteriekathoden und -anoden enthaltend Cellulose als Bindemittel. Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausgestaltung eine Lithiumbatterie enthaltend eine oder beide der oben genannten Lithiumbatteriekomponenten. In einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das Cellulosebindemittel, das in den Lithiumbatteriekomponenten verwendet wird, hergestellt durch Lösen in einer ionischen Flüssigkeit (oder in einer Mischung von ionischen Flüssigkeiten oder in einer Mischung von ionischer Flüssigkeit und Was-

ser) und abscheiden durch einen Phaseninversionsprozess, in dem Wasser (oder Alkohol) als Co-Lösemittel eingesetzt wird.

[0020] In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird eine Lithiumbatteriekathode hergestellt unter Verwendung von kathodenbildenden Materialien und Cellulose. Eine erfindungsgemäße Kathodenplatte kann hergestellt werden durch Auflösen von natürlicher Cellulose in einer ionischen Flüssigkeit oder einer Mischung von ionischen Flüssigkeiten oder einer Mischung von ionischer Flüssigkeit und Wasser. Nach dem Lösen des Bindemittels werden das aktive Kathodenmaterial und gegebenenfalls ein leitfähiges Material zugegeben, und die Kathodenslurry durch Rühren erhalten. Die Slurry wird dann auf eine Stromableiter-Folie aufgetragen, wobei die Folie eine Metallfolie, eine elektrisch leitfähige Kunststoffolie oder eine mit Kohlenstoff beschichtete Metall- oder elektrisch leitfähige Kunststoffolie sein kann, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Aluminiumfolie, einer Nickelfolie, einer Titanfolie, einer Folie aus rostfreiem Stahl, einer mit Kohlenstoff beschichteten Aluminiumfolie, einer mit Kohlenstoff beschichteten Nickelfolie, einer mit Kohlenstoff beschichteten Titanfolie, einer mit Kohlenstoff beschichteten Folie aus rostfreiem Stahl. Die auf die Folie aufgetragene Slurry wird dann einem Phaseninversionsprozess unterworfen, wobei Wasser als Co-Lösemittel verwendet wird, um die ionische Flüssigkeit aus der Kathodenbeschichtung zu entfernen. Ionische Flüssigkeiten sind sehr hydrophil und beim Tauchen der beschichteten Elektroden migriert die ionische Flüssigkeit in eine wässrige Phase. Weiterhin sind in einer Variante der vorliegenden Erfindung alternativ zu oder zusammen mit Wasser als Co-Lösemittel C₁-C₅-Alkohole einsetzbar, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, allen Isomere des Propanols, allen Isomeren des Butanols, allen Isomeren des Pentanols und Mischungen davon.

[0021] Der Phaseninversionsprozess besteht darin, die beschichtete Kathode in deionisiertes Wasser einzubringen. Dabei wird die beschichtete Elektrode in eine wässrige Phase eingetaucht, wobei die ionische Flüssigkeit aufgrund ihrer hohen Hydrophilie in das Wasser migriert. Phaseninversionsprozesse sind allgemein bekannt und müssen hier nicht näher ausgeführt werden, so finden sich beispielsweise in Du Pasquier et al., 2000, Solid State Ionics 135, 249–257 oder DE 10 2008 041 477 A1 Anwendungsbeispiele.

[0022] Dieser Prozess kann mehrfach wiederholt werden. Die ionische Flüssigkeit kann vollständig aus der wässrigen Lösung wiedergewonnen werden, indem die wässrige Lösung einer Filtration (um die festen Partikel, die sich bei dem Phaseninversionsprozess gebildet haben könnten, zu entfernen) unterworfen und anschließend das Wassers verdampft wird,

insbesondere durch Verwendung eines Rotationsverdampfers. Nach Entfernung der ionischen Flüssigkeit wird die beschichtete Kathode getrocknet, um eine Kathodenplatte zu bilden.

[0023] Insbesondere können die kathodenbildenden Materialien ein aktives Kathodenmaterial, welches Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist, und ein leitfähiges Material enthalten. Als leitfähiges Material können alle dem Fachmann bekannten normalerweise in Batterien eingesetzten leitfähigen Materialien eingesetzt werden, bevorzugt auf Basis von Leitruß, Graphit oder Metall, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Graphit, Nickel, Aluminium, Titan und Mischungen davon.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das aktive Kathodenmaterial bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Lithiumkompositoxiden, bevorzugt der Formel $\text{Li}_w\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_v$ worin A, B, C ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Mg, Zn, Cu, Ga, Al, Cr, Ge, Sn, Nb, Ta, V und Ti, $w, x, y, z = 0-1$, $x + y + z = 1$ und $v = 0-3$, Lithiumkompositphosphaten bevorzugt der Formel $\text{Li}_w\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z(\text{PO})_4$ worin A, B, C ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Ga, Al, Cr, Ge, Sn, Nb, Ta, V und Ti, $w, x, y, z = 0-1$, $x + y + z = 1$, Lithiumkompositosilikaten, bevorzugt der Formel $\text{Li}_{2w}\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z(\text{SiO})_4$ worin A, B, C ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Co, Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Ga, Al, Cr, Ge, Sn, Nb, Ta, V und Ti, $w, x, y, z = 0-1$, $x + y + z = 1$, Single Substance Sulfur (elementarem Schwefel), Catholyte in denen Li_2S_n , worin $n \geq 1$, gelöst ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li_2S , Li_2S_2 , Li_2S_4 , Li_2S_6 , Li_2S_8 und Mischungen davon, Organoschwefel, bevorzugt $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{S}$, mit $1 \leq x \leq 5$, und $(\text{C}_2\text{S}_x)_y$ worin $2,5 \leq x \leq 20$ und $y \geq 2$, Brom, Iod und Gemischen davon. In einer besonders bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung ist das aktive Kathodenmaterial LiFePO_4 .

[0025] Weitere Kathodenmaterialien, die in einer Variante der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können sind die im Stand der Technik üblicherweise eingesetzten. So z. B. in Science and Technology of Lithium batteries, Kluwer Academic Publishers 311, Chapter 11 von M. Pasquali, S. Passerini und G. Pistonia die folgenden:

$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$, mit $x = 0,5$, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$, LiMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$, LiFePO_4 , Mn-Spinelle, Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$, Schwefel, Polysulfide, FeS_2 .

[0026] Ein Lithiumbatteriekathodenstromkollektor (Kathodenplatte) nach der vorliegenden Erfindung kann aufgebaut sein aus jedem beliebigen elektronischen Leiter, der in einer Batterie chemisch nicht reaktiv ist. Beispielsweise kann der Stromkollektor her-

gestellt sein aus rostfreiem Stahl, Ni, Al, Ti oder C. Die Oberfläche des rostfreien Stahls kann mit C, Ni, Ti oder Ag behaftet sein. Bevorzugt kann der kathodische Stromkollektor bestehen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, bevorzugt aus Aluminium. Die Menge des Cellulosebindemittels kann sich in dem Bereich von 0,1–40 Gew.-%, bevorzugt 1–35 Gew.-%, besonders bevorzugt 5–25 Gew.-%, bezogen auf die komplette Kathodenzusammensetzung, bewegen. In diesem Fall kann die komplette Kathodenzusammensetzung das aktive Kathodenmaterial, ein leitfähiges Material und das Cellulosebindemittel umfassen.

[0027] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird eine Lithiumbatterieanode hergestellt unter Verwendung von anodenformenden Materialien und Cellulose.

[0028] Eine Anodenplatte kann hergestellt werden durch Lösen von natürlicher Cellulose in einer ionischen Flüssigkeit oder einer Mischung von ionischer Flüssigkeit und Wasser. Nach dem Lösen des Bindemittels werden das aktive Anodenmaterial und gegebenenfalls leitfähiges Material zugegeben, um durch Rühren die Anodenslurry herzustellen. Die Slurry wird dann auf eine Folie aufgetragen, wobei die Folie eine Metallfolie, eine elektrisch leitfähige Kunststoffolie oder eine mit Kohlenstoff beschichtete Metall- oder Kunststoffolie sein kann, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Kupferfolie, einer Nickelfolie, einer Folie aus rostfreiem Stahl, einer mit Kohlenstoff beschichteten Kupferfolie, einer mit Kohlenstoff beschichteten Nickelfolie, einer mit Kohlenstoff beschichteten Folie aus rostfreiem Stahl. Die aufgetragene Slurry wird dann einem Phaseninversionsprozess unterworfen, unter Verwendung von Wasser als Co-Lösemittel, um die ionische Flüssigkeit aus der Anodenbeschichtung zu entfernen. Weiterhin sind in einer Variante der vorliegenden Erfindung alternativ zu oder zusammen mit Wasser als Co-Lösemittel C_1 - C_5 -Alkohole einsetzbar, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, allen Isomere des Propanols, allen Isomeren des Butanols, allen Isomeren des Pentanols und Mischungen davon.

[0029] Der Phaseninversionsprozess besteht darin, die beschichtete Anode in deionisiertes Wasser einzubringen. Dabei wird die beschichtete Elektrode in eine wässrige Phase eingetaucht, wobei die ionische Flüssigkeit aufgrund ihrer hohen Hydrophilie in das Wasser migriert.

[0030] Dieser Prozess kann mehrfach wiederholt werden. Die ionische Flüssigkeit kann vollständig aus der wässrigen Lösung durch Filtration (um feste Partikel, die sich während des Phaseninversionsprozesses gebildet haben könnten, zu entfernen) und Verdampfen des Wassers, insbesondere durch ei-

nen Rotationsverdampfer, wiedergewonnen werden. Nach Entfernung der ionischen Flüssigkeit kann die beschichtete Anode getrocknet werden, um eine Anodenplatte zu bilden.

[0031] Insbesondere können die anodenformenden Materialien ein aktives Anodenmaterial umfassen, das ein kohlehaltiges Material und ein leitfähiges Material umfassen kann, aber nicht darauf limitiert ist. Als leitfähiges Material können alle dem Fachmann bekannten normalerweise in Batterien eingesetzten leitfähigen Materialien eingesetzt werden, bevorzugt auf Basis von Leitruß, Graphit oder Metallpulver oder -wisker, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Graphit, Nickel, Aluminium, Titan und Mischungen davon.

[0032] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das aktive Anodenmaterial bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- kohlenstoffhaltigem Material, wie zum Beispiel natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, Koks, Carbonfaser,
- einem Element ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Ti, und Gemischen davon, welches eine Legierung mit Li bilden kann,
- einer Verbindung enthaltend mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Ti und Gemischen davon, die eine Legierung mit Lithium bilden kann,
- einer Kompositverbindung bestehend aus zwei oder mehr Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Ti, Kohlenstoff,
- ein Lithium enthaltendes Nitrit,
- ein Lithiumkompositoxid, bevorzugt der Formel $\text{Li}_w\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_v$ worin A, B, C ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Ti und Mischungen, $w, x, y, z = 0-1$, $x + y + z = 1$ und $v = 0-3$,
- ein Lithiumkompositvanadat bevorzugt der Formel $\text{Li}_w\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z(\text{VO})_4$ worin A, B, C ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Ti und Mischungen, $w, x, y, z = 0-1$, $x + y + z = 1$,

oder Gemische davon.

[0033] Ein Lithiumbatterieanodenstromkollektor nach der vorliegenden Erfindung kann hergestellt sein aus jedem elektrischen Leiter, der chemisch nicht reaktiv ist in einer Batterie. Beispielsweise kann der Stromkollektor hergestellt sein aus rostfreiem Stahl, Ni, Cu, Ti oder C. Die Oberfläche des rostfreien Stahls kann mit C, Ni, Ti oder Ag behaftet sein. Insbesondere kann der anodische Stromkollektor hergestellt sein aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung, insbesondere aus Kupfer. Die Menge des

Cellulosebindemittels kann sich in dem Bereich von 0,1–40 Gew.-%, bevorzugt 1–35 Gew.-%, besonders bevorzugt 5–25 Gew.-%, bezogen auf die komplette Anodenzusammensetzung, bewegen. In diesem Zusammenhang kann die totale Anodenzusammensetzung beinhalten das aktive Anodenmaterial, ein leitfähiges Material und das Cellulosebindemittel.

[0034] Insbesondere kann das Lösemittel für die Cellulose im Rahmen der vorliegenden Erfindung 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat sein (im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch abgekürzt als EMIAc), ist jedoch nicht darauf beschränkt. Weitere zu diesem Zweck verwendbare ionische Flüssigkeiten sind insbesondere $\text{EMI}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-$ sowie sämtliche 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumacetat-Verbindungen. Beispiele in einer Variante der vorliegenden Erfindung verwendbarer Verbindungen finden sich in DE 10 2005 017 715 A1, DE 10 2005 062 608 A1, DE 10 2006 042 892 A1, WO 2008/119770 A1.

[0035] Im folgenden wird ein Verfahren zur Herstellung einer Lithiumbatterie nach der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0036] Das Lithiumsalz, das in der erfindungsgemäßen Lithiumbatterie eingesetzt wird, kann aus jeder beliebigen Lithiumverbindung bestehen, die sich in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Lithiumionen löst. Die Lithiumverbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtrifluoromethansulfonat (LiCF_3SO_3), Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)amid ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) und Gemischen davon. Die Konzentration des Lithiumsalzes kann sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von 0,5–2 mol pro Liter bewegen. Wenn die Konzentration des Lithiumsalzes sich außerhalb dieses Bereiches bewegt, kann die ionische Leitfähigkeit unerwünscht niedrig sein. Eine organische Elektrolytlösung enthaltend solche anorganischen Salze kann als ein Pfad funktionieren, durch den Lithiumionen in einer Stromflussrichtung fließen.

[0037] Das organische Lösungsmittel für eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Elektrolytlösung kann bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolethern, Oxolanen, Carbonaten, 2-Fluorobenzen, 3-Fluorobenzen, 4-Fluorobenzen, Dimethoxyethan, Diethoxyethan oder Gemischen davon. Die Polyglykolether können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Diethylenglykoldimethylether ($\text{C}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$), Diethylenglykoldiethylether ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$), Triethylenglykoldimethylether ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$), Triethylenglykoldiethylether ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$) und Gemischen davon. Die Dioxolane können ausgewählt sein

aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Dioxolan, 4,5-Diethyldioxolan, 4,5-Dimethyldioxolan, 4-Methyl-1,3-Dioxolan, 4-Ethyl-1,3-Dioxolan und Gemischen davon. Die Carbonate können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Methylencarbonat, Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Gamma-Butyrolacton, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Methylethylcarbonat, Diethylcarbonat, Vinylencarbonat und Gemischen davon. Das organische Lösungsmittel kann in einer Variante der vorliegenden Erfindung eine Mischung von Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) sein. In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Menge des verwendeten Lösemittels der Menge entsprechen, die in einer konventionellen Lithiumbatterie verwendet wird, bevorzugt beträgt die Konzentration des Lithiumsalzes 0.5 bis 2.0 mol/l Lösemittel.

[0038] Der Separator kann im Rahmen der Erfindung aus jedem üblichen Separator bestehen, der üblicherweise in Lithiumbatterien verwendet wird. Der Separator soll einen geringeren Widerstand gegen die Migration von Ionen in dem Elektrolyt aufweisen und eine hohe Elektrolyt-zurückhaltende Kapazität haben. Der Separator kann zum Beispiel ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Glasfasern, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Carboxymethylcellulose oder einer Kombination aus diesen Materialien, die in gewebter oder Vlies-Form vorliegen kann. Insbesondere kann der Separator aufgebaut sein aus einer porösen Membran aus Polyethylen und/oder Polypropylen, die gegenüber organischem Lösungsmittel wenig reaktiv ist.

[0039] Der Separator kann auch ein Polyelektrolyt sein, der in beliebiger Art und Weise auf eine oder beide Elektroden aufgetragen wird, bevor die Batterie zusammengesetzt wird. Insbesondere besteht der Polyelektrolyt aus einem matrixformenden Polymerharz, das normalerweise als Bindemittel für eine Elektrodenplatte eingesetzt wird. Beispielsweise kann das matrixformende Polymerharz aufgebaut sein aus Carboxymethylcellulose, Vinylidenfluorid/Hexafluorpropylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylonitril, Polymethylmethacrylat, Polyethylenoxid und jeder beliebigen Kombination dieser Materialien.

[0040] Das matrixformende Polymerharz kann weiterhin einen Füllstoff enthalten, um die mechanische Stärke des Polymerelektrolyten zu erhöhen. Der Füllstoff kann bevorzugt bestehen aus Siliziumdioxid, Kaolin oder Aluminium. Weiterhin kann das matrixformende Polymerharz einen üblichen Weichmacher enthalten, falls dies erwünscht ist.

[0041] Die gemäß der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Elektroden (Anoden, Kathoden) können Verwendung finden in üblichen Lithiumbatterien, wie

Primärbatterien, Sekundärbatterien und Schwefelbatterien. Die Elektroden gemäß der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden in beliebig geformten Lithiumbatterien, z. B. zylindrischen, rechteckigen, scheibenförmigen oder anderen Bauformen, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0042] Die vorliegende Erfindung ermöglicht ein umweltfreundliches, kostengünstiges Herstellungsverfahren zur Produktion von Batteriekomponenten (Kathoden, Anoden) unter Verwendung von natürlicher Cellulose als Bindemittel. Eine Lithiumionensekundärbatterie hergestellt unter Verwendung dieser Komponenten zeigt im Vergleich zu einer entsprechenden Batterie hergestellt unter Verwendung von synthetischen Bindemitteln wie PVdF oder CMC herausragende Performance. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden umweltschädliche organische Lösungsmittel und Verfahren die in konventioneller Lithiumbatterieherstellung angewandt werden, ersetzt durch nicht flüchtige vollständig zurückgewinnbare ionische Flüssigkeiten und umweltfreundliches Wasser ersetzt.

[0043] Eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung hergestellte Lithiumbatterie kann demgemäß breite Anwendung finden als Stromquelle für tragbare elektronische Geräte wie zum Beispiel Mobiltelefone, PDA und Notebook Computer, wie auch für elektrische Fahrzeuge.

[0044] Zusätzlich garantiert die Verwendung der Lithiumbatterie Sicherheit und ein langes Leben der Geräte.

[0045] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde für an sich bekannte sekundäre Batterien, die die bekannten Bestandteile von Lithium-Ionen-Zellen besitzen, ein neues Bindemittel gefunden. Das alleinige Bindemittel für die bekannten pulverförmigen Elektrodenmischungen (bestehend aus den bekannten aktiven Materialien für Kathoden und Anoden sowie Leitfähigkeitsverbesserern und zur Anbindung an bekannte Trägermaterialien), die in bekannten Zellengestaltungen mit bekannten Separatormaterialien und bekannten Elektrolyten eingesetzt werden, besteht aus Cellulose und/oder Cellulosederivaten, die ausschließlich in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, bevorzugt Cellulose, insbesondere bevorzugt natürlicher Cellulose, die in bekannter Weise in einer ionischen Flüssigkeit gelöst werden. Mit diesen Lösungen wird eine Elektrodenpaste hergestellt und auf ein Trägermaterial aufgebracht. An Stelle des herkömmlichen Abdampfens des organischen Lösemittels erfolgt jedoch die Entfernung der ionischen Flüssigkeit durch die Phaseninversion aus den Elektroden.

[0046] Die verschiedenen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung, z. B. aber nicht ausschließlich diejenigen der verschiedenen abhängigen Ansprü-

che, können dabei in beliebiger Art und Weise miteinander kombiniert werden.

[0047] Fig. 1 illustriert das Verfahren zur Herstellung der cellulosebasierten Batteriekomponenten wie dargestellt in den Beispielen 1 und 2.

[0048] Fig. 2 illustriert die Performance einer cellulosebasierten Kathode, hergestellt wie in Beispiel 1, in einer Lithiummetallzelle. Die obere Graphik illustriert die Kapazität der Elektrode während 20 Zyklen. Die untere Graphik illustriert das Spannungsprofil während eines generischen Lithiierungs-/Delithiierungszyklus.

[0049] Fig. 3 illustriert die Performance einer cellulosebasierten Anode, hergestellt wie beschrieben in Beispiel 2, in einer Lithiummetallzelle. Die obere Graphik illustriert die Kapazität der Elektrode während 20 Zyklen. Die untere Graphik illustriert das Spannungsprofil während eines generischen Lithiierungs-/Delithiierungszyklus.

[0050] Fig. 4 illustriert die Performance einer Lithiumbatteriezelle hergestellt mit den Komponenten aus Beispielen 1 und 2. Die obere Graphik illustriert die Kapazität der Batterie während 20 Zyklen. Die untere Graphik illustriert das Spannungsprofil während eines generischen Lade-/Entladezyklus.

[0051] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden nicht-limitierenden Beispiele erläutert.

Beispiele:

Beispiel 1:

[0052] Das folgende Beispiel betrifft ein Verfahren zur Produktion einer Lithiumbatteriekathode gemäß der vorliegenden Erfindung. 0,04 g Cellulose wurden gelöst in 1,56 g EMIAc (BASF). 1,0 g LiFePO_4 (Süd Chemie) und 0,107 g leitfähiger Kohlenstoff (Leitruß) Ketjen Black (AKZO Nobel) wurden zu der Celluloselösung in EMIAc gegeben. Diese Mischung wurde gerührt und eine homogene Slurry entstand. Diese Slurry wurde auf Aluminiumfolie aufgerakelt. Die aufgetragene Slurrydicke wurde auf 0,05 mm eingestellt, und die Auftraggeschwindigkeit auf 100 mm pro Sekunde. Eine beschichtete Fläche von 200 cm^2 wurde erhalten. Die beschichtete Aluminiumfolie wurde in Wasser eingetragen und für 30 Minuten dort belassen, um EMIAc zu extrahieren. Danach wurde die Aluminiumfolie an Luft für 2 Stunden bei 20°C und dann bei 60°C für 6 Stunden getrocknet, um die Kathodenplatte zu erhalten. Die wässrige Lösung wurde filtriert und das Wasser verdampft, um das EMIAc vollständig zurückzuerhalten.

Beispiel 2:

[0053] Das folgende Beispiel zeigt ein Verfahren zur Produktion einer Lithiumbatterieranode gemäß der vorliegenden Erfindung. Cellulose wurde verwendet als Bindemittel. 0,05 g Cellulose wurden gelöst in 1,95 g EMIAc. 1,0 g Graphit SLP30 (TIMCAL) als aktive Anodenmaterial und 0,05 g leitfähiger Kohlenstoff (Leitruß) Super P (TIMCAL) wurden zu der Celluloselösung in EMIAc gegeben. Diese Mischung wurde gerührt und es entstand eine homogene Slurry. Diese Slurry wurde auf eine Kupferfolie mittels Rakel aufgetragen. Die aufgetragene Slurrydicke wurde auf 0,05 mm eingestellt und die Auftraggeschwindigkeit auf 100 mm pro Sekunde. Es wurde eine beschichtete Fläche von 200 cm^2 erhalten. Die beschichtete Folie wurde in Wasser eingebracht und dort für 30 Minuten gehalten, um das EMIAc zu extrahieren. Danach wurde die Folie an Luft für 2 Stunden bei 20°C und für 6 Stunden bei 60°C getrocknet, um die Anodenplatte zu erhalten. Die wässrige Lösung wurde filtriert, das Wasser verdampft und das EMIAc vollständig zurückgewonnen.

Beispiel 3:

[0054] Das folgende Beispiel zeigt ein Verfahren zur Produktion einer Lithiummetallbatterie unter Verwendung der cellulosebasierten Kathode gemäß der vorliegenden Erfindung. Eine Kathodenscheibe (12 mm Durchmesser, ebenfalls genannt Kathodenplatte) wurde aus der Kathodenfolie, hergestellt wie in Beispiel 1, herausgeschnitten. Eine Lithiummetallanode wurde aus einer kommerziellen Lithiumfolie (Chemetal) herausgeschnitten. Eine 12 mm nichtgewebte Glasfaserscheibe (Whatman) wurde als Separator verwendet. Der Separator wurde zwischen der Kathodenplatte und der Anodenplatte (Lithium) angeordnet. Der Elektrodenaufbau wurde in ein T-förmiges Batteriegehäuse eingesetzt, daraufhin wurde eine nicht-wässrige elektrolytische Lösung eingespritzt und dann das Gehäuse versiegelt, um eine Lithiumionen-Sekundärbatterie zu erhalten. Die nicht-wässrige elektrolytische Lösung bestand aus einer einmolaren Lösung von LiPF_6 gelöst in einem Gemisch aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem Verhältnis von 50:50 nach Gewicht.

Beispiel 4:

[0055] Das folgende Beispiel zeigt ein Verfahren zur Produktion einer Lithiumionenbatterie unter Verwendung der Batteriekomponenten der vorliegenden Erfindung, die erhalten wurden wie in Beispielen 1 und 2 beschrieben. Eine Kathodenscheibe (12 mm Durchmesser, auch Kathodenplatte genannt) wurde aus der Kathodenfolie geschnitten, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde. Analog dazu wurde die Anodenplatte aus einer Anodenfolie, wie sie in Beispiel 2

beschrieben ist, herausgeschnitten. Beide Elektroden wurden in einem Ofen bei 90°C für 10 Stunden getrocknet. Eine 12 mm nicht-gewebte Glasfaserscheibe (Whatman) wurde als Separator verwendet. Der Separator wurde zwischen die Kathodenplatte und die Anodenplatte gesetzt. Die Elektrodenanordnung wurde in ein T-förmiges Batteriegehäuse eingesetzt, woraufhin eine nicht-wässrige Elektrolytlösung injiziert wurde und dann versiegelt, um einen Lithiumionen-Sekundaratterie-Prototypen zu erhalten. Die nicht-wässrige elektrolytische Lösung bestand aus einer einmolaren Lösung von LiPF_6 gelöst in einem Gemisch aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem Gewichtsverhältnis von 50:50.

ZITATE ENHALTEN 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 5837015 [0003]
- US 5635151 [0003]
- JP 05-074461 [0006]
- US 2005074669 A1 [0006]
- DE 102008041477 A1 [0021]
- DE 102005017715 A1 [0034]
- DE 102005062608 A1 [0034]
- DE 102006042892 A1 [0034]
- WO 2008/119770 A1 [0034]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Du Pasquier et al., 2000, Solid State Ionics 135, 249–257 [0021]
- Science and Technology of Lithium batteries, Kluwer Academic Publishers 311, Chapter 11 von M. Pasquali, S. Passerini und G. Pistoia [0025]

Patentansprüche

1. Kathode oder Anode, worin das Kathodenbindemittel oder das Anodenbindemittel Cellulose und/oder Cellulosederivate, die nur in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, umfasst oder daraus besteht.

2. Kathode oder Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Cellulose, bevorzugt natürliche Cellulose ist.

3. Kathode oder Anode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Cellulosebindemittels sich in dem Bereich von 0,1–40 Gew.-%, bevorzugt 1–35 Gew.-%, besonders bevorzugt 5–25 Gew.-%, bezogen auf die komplette Kathoden- oder Anodenzusammensetzung, bewegt.

4. Verfahren zur Herstellung von Kathoden und Anoden bei dem

a) Cellulose und/oder Cellulosederivate, die nur in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, gelöst wird

i) in vollständig recycelbaren ionischen Flüssigkeiten oder

ii) in einer Mischung von vollständig recycelbaren ionischen Flüssigkeiten oder

iii) in einer Mischung von vollständig recycelbaren ionischer Flüssigkeit und Wasser,

b) danach die cellulosebasierten Elektrodenslurries auf geeignete Substrate aufgetragen werden,

c) die ionischen Flüssigkeiten durch einen Phaseninversionsprozess unter Verwendung von Wasser (oder Alkoholen) als Co-Lösemitteln entfernt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Cellulose, bevorzugt natürliche Cellulose ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Flüssigkeit solche ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus EMIAC, $\text{EMI}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-$, 1-Alkyl-3-Methylimidazolidinacetat-Verbindungen und Mischungen davon eingesetzt werden.

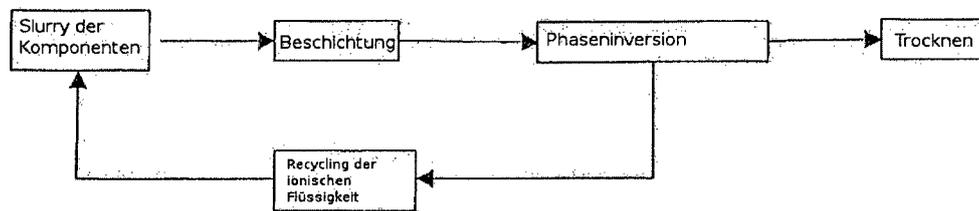
7. Verwendung von Cellulose und/oder Cellulosederivaten, die nur in ionischen Flüssigkeiten löslich sind, als Bindemittel zur Herstellung von Kathoden und Anoden, insbesondere Batterieelektroden.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Cellulose, bevorzugt natürliche Cellulose ist.

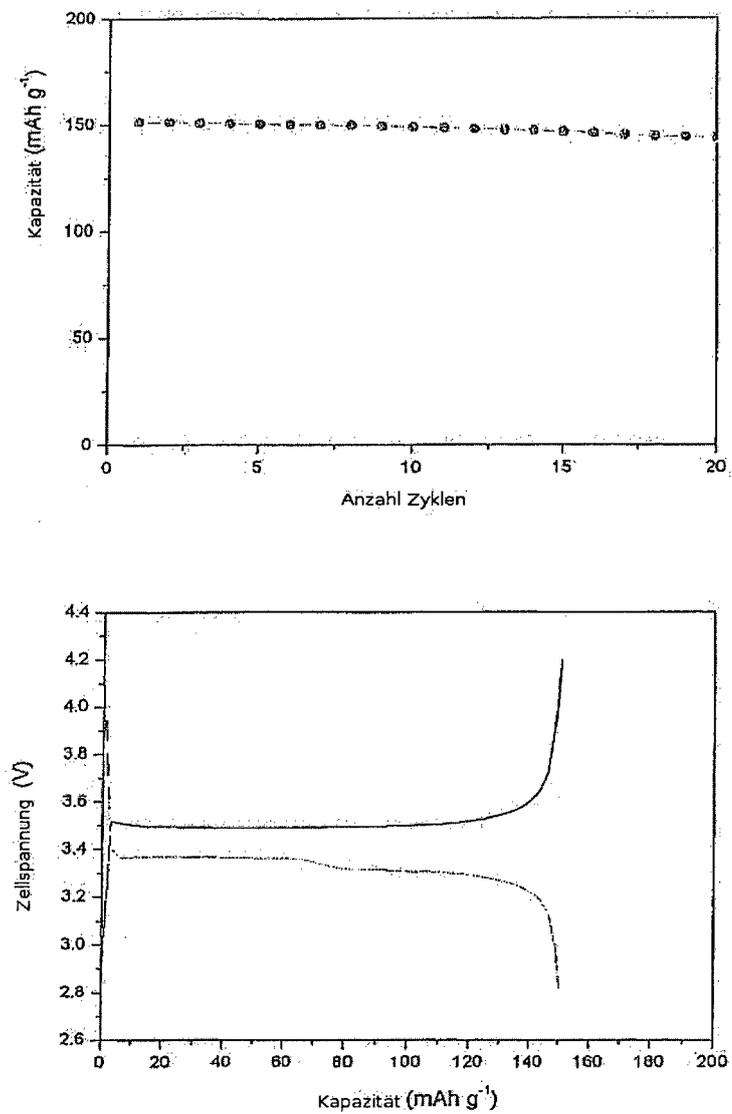
Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

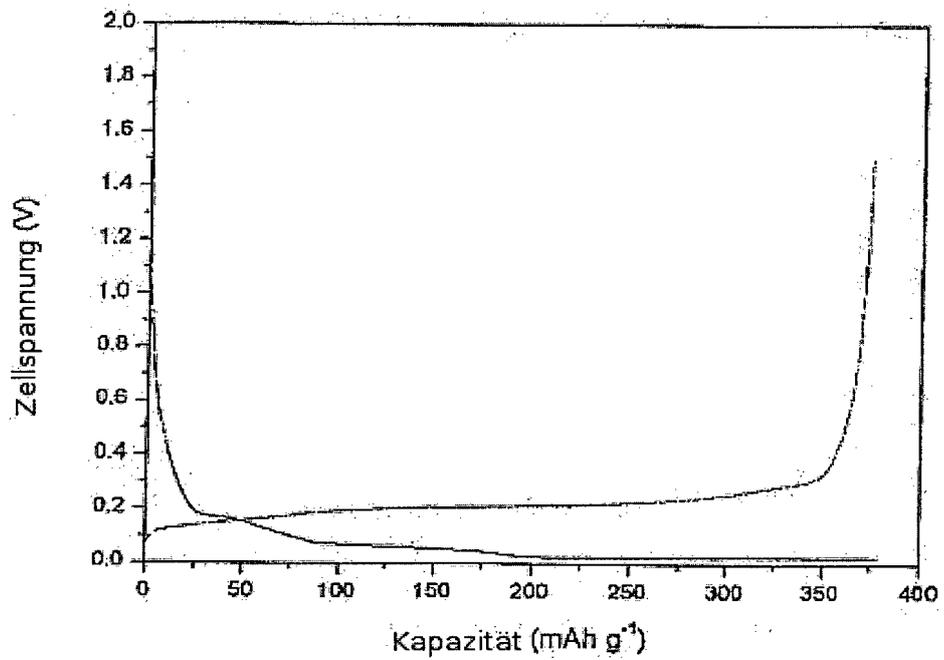
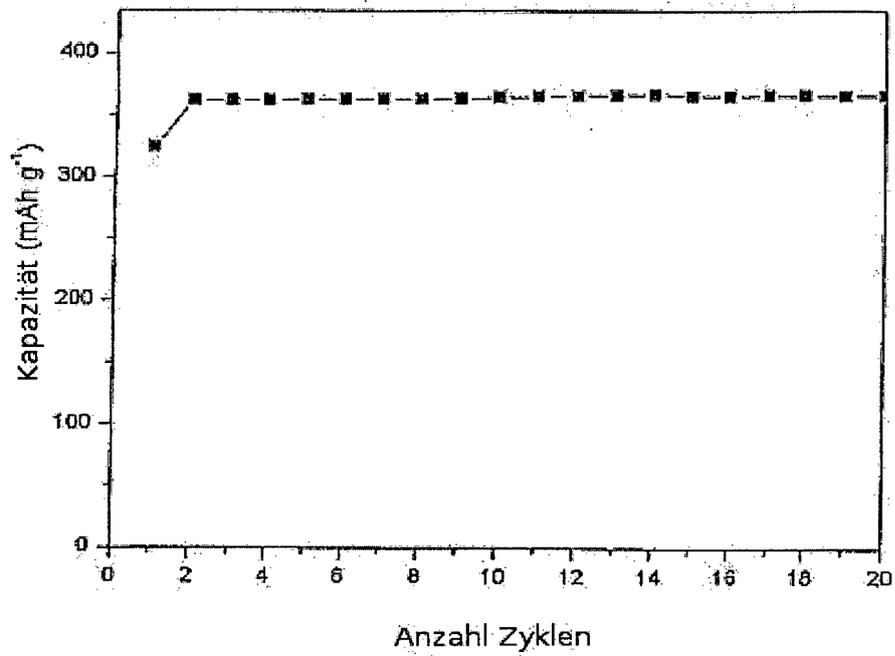
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

